

Operazioni preliminari, Solubilità, Estrazione e Cromatografia

LA SOLUBILITÀ:

→ Dal punto di vista qualitativo:

Fornisce una misura della capacità di un **soluto** di sciogliersi in un determinato **solvente**, dando luogo ad un sistema omogeneo, trasparente, avente uguale composizione chimica ed uguali proprietà in ogni punto, ovvero una **soluzione**.

APPLICAZIONI UTILI

1. Ottenimento di informazioni legate alla natura chimica del soluto
2. Smistamento di miscele

→ Dal punto di vista quantitativo

La **solubilità** di una specie chimica in un dato solvente è data dal numero di moli della specie in esame disciolte in un litro di soluzione satura di quel solvente a quella temperatura (e pressione).

SOLUTI SOLIDI

- **Solidi ionici** (sali) le unità strutturali sono ioni disposti all'interno di un reticolo cristallino e vincolati da elevate forze elettrostatiche.
- **Solidi molecolari** (molecole organiche come saccarosio e acido stearico): le unità strutturali sono molecole associate fra loro mediante una rete di interazioni dovute a legami a H e forze di Van der Waals.
- **Solidi macromolecolari** (polimeri): i cristalli possono essere considerati come molecole giganti in cui gli atomi sono uniti da forti legami covalenti.

Il Processo di solubilizzazione:



1) **Processo di solvatazione:** si ha la solvatazione quando il soluto ed il solvente sono « simili » (**similia similibus solvuntur**).

2) **Processo di dissoluzione:** Le interazioni soluto solvente sono caratterizzate da una certa energia, detta **energia di solvatazione (E_3)**.

Quando $E_3 \geq E_1 + E_2$, il solido si disperde nel solvente e si ha la dissoluzione.

La solubilità dipende da diverse forze:

- 1) dalle forze che si esercitano tra le molecole di solvente.
- 2) dalle forze che si esercitano tra le molecole di soluto.
- 3) dalle forze che si possono stabilire tra solvente e soluto.

I SOLUTI SOLIDI possono suddividersi anche in:

→ **Solidi cristallini**: le particelle elementari sono sistemate in reticoli ordinati estesi per tutto il materiale.

→ **Solidi amorfi**: presentano le particelle elementari arrangiate in modo casuale, come liquidi super-raffreddati.

Hanno un più alto contenuto di energia rispetto al solido cristallino con uguale composizione chimica. Questo comporta una maggiore velocità di dissoluzione.

CARATTERISTICHE DI ALCUNI SOLVENTI

Solvente	ϵ (25 °C)	μ	p.e. (°C)	Miscibilità con acqua	d (g/ml, 20 °C)
Acqua (H ₂ O)	80,4	1,85	100	-	1
Metanolo (MeOH)	32,6	1,70	65	SI	0,80
Etanolo (EtOH)	24,3	1,69	78	SI	0,71
Acetone	21	2,7	56	SI	0,80
Acetato di etile (EtOAc)	6,02	1,78	77	NO	0,90
Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)	8,93	1,60	40	NO	1,33
Dietilere (Et ₂ O)	4,23	1,15	35	NO	0,80
Etere di petrolio	-	-	30-60	NO	0,64

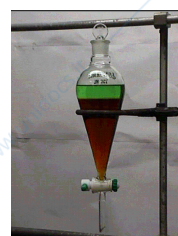
Potere solvente ↑

Per lo studio della solubilità di un composto: si osserva la solubilità prima in:
H₂O (pH)- Et₂O - HCL- NaOH - NaHCO₃

TECNICHE ESTRATTIVE

→ **ESTRAZIONE SOLIDO-SOLIDO**: estrazione di un soluto da una matrice solida (es. compresse) mediante un solvente o un fluido supercritico.

→ **ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO**: trasferimento selettivo di un soluto da una fase liquida ad un'altra fase immiscibile con la prima.

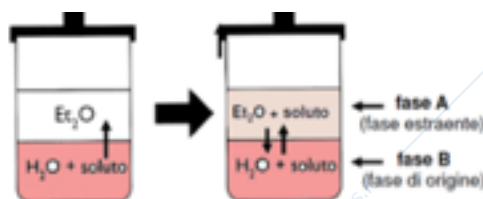


→ **ESTRAZIONE IN FASE SOLIDA:** estrazione di un soluto liquido o gassoso mediante un materiale solido adsorbente sul quale il soluto viene selettivamente concentrato e poi rimosso con quantità minime di solvente o per desorbimento termico.



ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO

Questa tecnica di separazione si basa sul trasferimento di un soluto da un solvente A ad un solvente B, immiscibili tra di loro.



Da una parte abbiamo un sistema chiuso costituito da due liquidi immiscibili

B = acqua + soluto

A = Et₂O

Dall'altra un graduale passaggio di soluto dalla fase B alla fase A fino al raggiungimento di una situazione di EQUILIBRIO.

La ripartizione del composto tra le due fasi è regolata dalla **legge di ripartizione di Nernst**

$$K = C_A/C_B \text{ a } T \text{ costante}$$

Il rapporto tra le concentrazioni di un soluto distribuito tra due fasi immiscibili ed in equilibrio tra loro è costante ad una determinata temperatura ed è legato alla solubilità del soluto nella coppia di solventi usati.

K prende il nome di coeff. di ripartizione.

Se **K = 1**, il soluto si ripartisce equamente tra le due fasi, e non è possibile condurre una separazione per estrazione selettiva. Il valore di K deve **necessariamente essere maggiore di 1**.

A meno che **K** non abbia un valore estremamente elevato, **non è possibile separare** efficacemente il soluto mediante un'unica operazione. In questo caso è preferibile effettuare diverse estrazioni, adoperando piccole quantità di solvente puro per volta.

ESTRAZIONE CON SOLVENTE

È una tecnica di separazione e purificazione che permette di isolare un composto da una miscela mediante un solvente capace di sciogliere selettivamente il composto desiderato.

Viene impiegato → In **CHIMICA ANALITICA**: per separare l'analita da composti interferenti.

In **CHIMICA ORGANICA**: per isolare prodotti naturali di origine animale o vegetale ad alto contenuto di acqua oppure per recuperare prodotti provenienti dalla sintesi.

Ci sono dei solventi **più leggeri** in H₂O come l'etere dietilico, l'etile acetato e l'etere di petrolio. La fase organica si trova sopra quella acquosa.

Invece quelli **più pesanti** in H₂O sono il diclorometano ed il cloroformio. Invece qua, la fase acquosa si trova sopra quella organica.

Estrazione discontinua:

Imbuto con rubinetto di vetro*

Si riempie fino al 2/3.

Una mano sul tappo, una sul rubinetto.

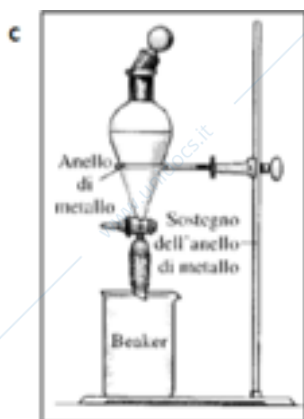
Si agita ?



Si elimina l'eventuale sovrappressione dei vapori di solvente (particolarmente importante nel caso di impiego di carbonati (CO₂)).

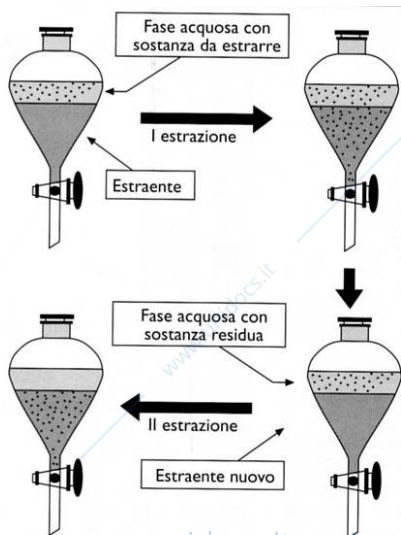
Non puntare verso altre persone.

Si ripete l'operazione fino a quando la P interna rimane costante : quando il sistema è all'equilibrio.



A questo punto, si stappa l'imbuto (il tappo nella parte superiore dell'imbuto). Si forma un parziale vuoto, che impedisce l'ulteriore deflusso dal basso. Viene scaricato la fase inferiore dal rubinetto e la fase superiore dall'apertura superiore.

Estrazione con solvente a densità superiore a quella dell'acqua:



Tutta la sostanza sta nella fase acquosa.

In funzione del coefficiente di ripartizione, la sostanza passa nella fase organica.

La fase organica viene allontanata.

La fase acquosa contenente la sostanza residua viene estratta con una nuova porzione di solvente organico.

Tutta la sostanza sta nella fase acquosa.

Risoluzione de emulsioni:

Prime lasciamo riposare la miscela per un po' di tempo. Successivamente si fa ruotare dolcemente l'imbuto oppure si smuove con una bacchetta di vetro l'interfaccia se è evidente. Aggiungiamo qualche goccia di metanolo. Dopo di ch  aggiungiamo il brine ? ;diminuisce la solubilit  in acqua essa di tutte le sostanza non polari facilitando cos  la separazione.

Anidrificazione:

La scelta dell'agente anidrificante va fatta sulla base delle seguenti considerazioni:

- non deve reagire con il composto organico n  agire da catalizzatore di eventuali reazioni chimiche.

-deve agire rapidamente e con efficacia (cio  catturando pi  molecole d'acqua possibile a parit  di quantit  usata).

-non deve essere solubile nel solvente organico utilizzato.

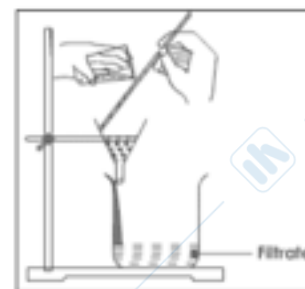
-deve essere il pi  economico possibile.

Filtrazione:

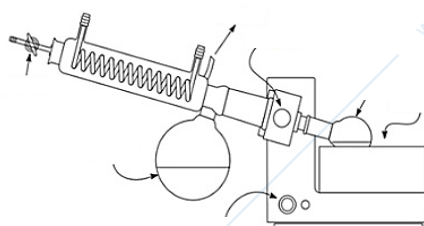
Preparazione di un filtro a pieghe.



Preparazione di un filtro a pieghe

**Evaporatore rotante:****ROTAVAPOR**

Questo serve ad allontanare un solvente volatile da una soluzione contenente un residuo non volatile (solido o liquido altobollente).

**Metodi di purificazione e di separazione:****1. Estrazione di una miscela organica con acqua**

Viene eseguita per separare materiali altamente polari come sali inorganici, acidi o basi forti, nonch  sostanze polari a basso PM come alcoli, acidi carbossilici o ammine.

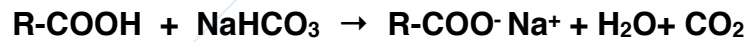
2. Estrazione di una miscela organica con una soluzione acida (es. 10% HCl)

Viene eseguita per eliminare impurezze basiche (es. ammine organiche) sotto forma di sali cationici che, essendo solubili in acqua, vengono cos  separati dal materiale organico.



3. Estrazione di una miscela organica con una soluzione basica (es. 5% NaHCO₃, 10% NaOH)

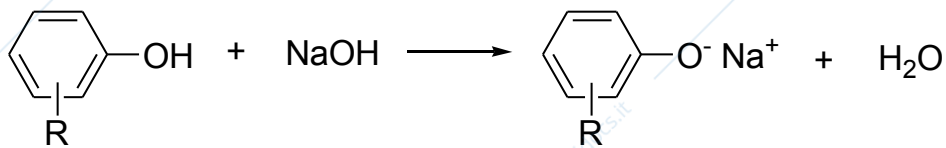
Viene eseguita per eliminare impurezze acide (es. acidi carbossilici) sotto forma di sali anionici che, essendo solubili in acqua, vengono così separati dal materiale organico.



$pK_a \sim 5$

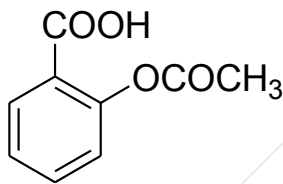
sale idrosolubile

Nel caso si debbano allontanare impurezze acide come i fenoli (molto meno acidi degli acidi carbossilici), è necessario impiegare una base **più forte** come ad es. NaOH.



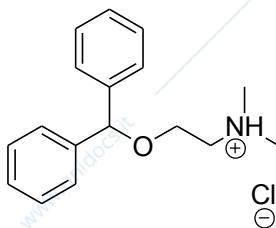
$pK_a \approx 10$

sale idrosolubile



Acido Acetilsalicilico:

principio attivo dell'aspirina, FANS



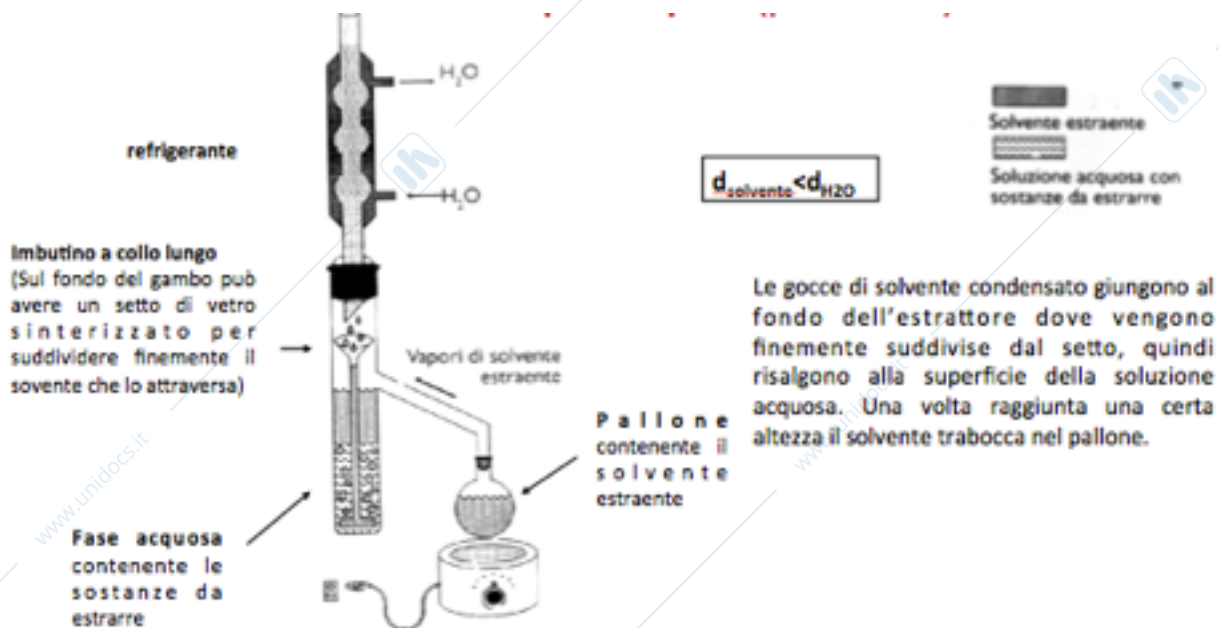
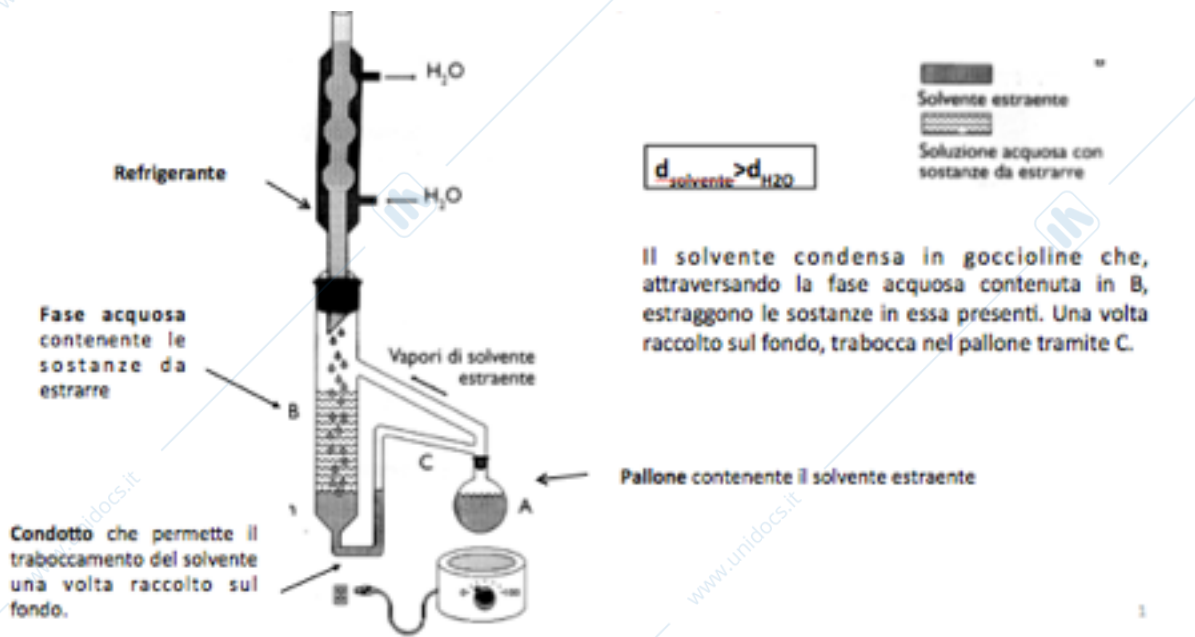
Difenidramina cloridrato:

È un farmaco antiistaminico (anti-H1)

I FANS e gli antiistaminici si trovano spesso in associazione in specialità medicinali utilizzate nel trattamento sintomatico delle sindromi influenzali e come coadiuvanti nelle malattie da raffreddamento

Separazione di una miscela a quattro componenti: slide

ESTRAZIONE CONTINUA LIQUIDO-LIQUIDO (perforatori)



CROMATOGRAFIA

È una tecnica di separazione di miscele di composti che si basa sulla differente distribuzione dei composti tra due *fasi immiscibili*: una **fissa** e l'altra **mobile**.

Quando viene impiegata ?

La cromatografia è un metodo analitico che permette di risolvere una miscela di sostanze in modo molto efficiente quando ad esempio una separazione mediante **distillazione** o **cristallizzazione** non è possibile.

Inoltre è un metodo applicabile anche quando le sostanze da separare possono essere difficilmente vaporizzate a causa del P_{eb} elevato oppure della loro labilità termica.

Principi generali:

La cromatografia è un metodo chimico-fisico di separazione che sfrutta la diversa affinità delle molecole e degli ioni nei confronti delle due fasi:

-FASE STAZIONARIA: un solido o un liquido opportunamente supportato. Rappresenta la resistenza alla migrazione di un soluto.

-FASE MOBILE: un liquido o un gas che scorre sulla fase fissa. Trascina, provocando la migrazione di un soluto nella direzione del suo scorrimento.

In ogni istante del processo cromatografico si realizza una sorta di « competizione » tra la fase stazionaria e la fase mobile nei confronti della sostanza eluita.

I composti più affini alla fase stazionaria si muoveranno più lentamente rispetto a quelli meno affini.

Poiché i componenti della miscela da separare interagiscono in modo diverso con le due fasi, essi verranno trattenuti in modo diverso sulla fase stazionaria e quindi si muoveranno a velocità diverse.

Si verificano delle interazioni tra il soluto e le due fasi (stazionaria e mobile) :

Sono interazioni deboli e possono essere di natura diversa nello stesso processo cromatografico:

- legami a idrogeno
- interazioni dipolo-dipolo
- interazioni dipolo-dipolo indotto
- forze di Van der Waals
- formazione di composti di interazione
- attrazione coulombiana
- interazioni steriche

In tutte queste interazioni svolge un ruolo solitamente decisivo la **polarità** delle due fasi.

Le **tecniche** di cromatografia vengono **classificate in base** al meccanismo principale di separazione che interviene in ciascuna di essa:

- assorbimento
- ripartizione
- scambio ionico
- esclusione
- affinità

Cromatografia di adsorbimento solido-liquido

La fase stazionaria è costituita da un solido in polvere (generalmente un composto inorganico o un polimero organico). Sulla superficie dei granuli si trovano dei gruppi funzionali che possono stabilire legami reversibili (legami a H, forze di Van der Waals, interazioni dipolari) con le molecole della miscela da separare. Questo fenomeno è detto adsorbimento.

Cromatografia su Colonna (CC)

La cromatografia su colonna è una tecnica largamente utilizzata per la separazione e purificazione dei composti organici.

- ☑ Impaccamento della colonna
- ☑ Preparazione della fase mobile
- ☑ Semina del campione
- ☑ Eluizione e raccolta delle frazioni
- ☑ Analisi delle frazioni

Tecniche di riempimento della colonna

RIEMPIMENTO A UMIDO: l'adsorbente viene versato in un becker contenente la miscela eluente fino ad ottenere una sospensione densa che viene versata nella colonna.

Il solido si deposita per gravità, mentre il solvente in eccesso viene fatto percolare in una beuta. E' importante che la sommità dell'adsorbente sia costantemente bagnata dal solvente in modo che non si creino fratture all'interno

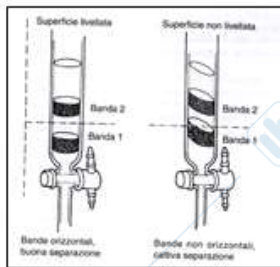
RIEMPIMENTO A SECCO: l'adsorbente è introdotto a secco mentre l'eluente viene fatto percolare lentamente attraverso la colonna. La miscela da separare viene depositata alla sommità dell'adsorbente dopo averla sciolta nell'eluente o in un solvente avente una polarità il più vicino possibile a quella dell'eluente. Nel caso questo non fosse possibile la miscela come tale viene mescolata ad un po' di fase stazionaria ed introdotta in colonna.

Introduzione della miscela da separare

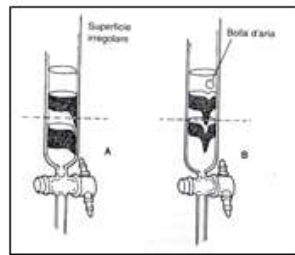
La miscela da separare viene depositata alla sommità dell'adsorbente dopo averla sciolta nell'eluente o in un solvente avente una polarità il più vicino possibile a quella dell'eluente. Nel caso questo non fosse possibile la miscela come tale viene mescolata ad un po' di fase stazionaria ed introdotta in colonna.

Riempimento della colonna

L'introduzione dell'adsorbente è una delle fasi critiche del processo. Il riempimento deve essere uniforme, privo di irregolarità e bolle d'aria o fessure.



1) Se la colonna non è tenuta in posizione esattamente verticale sul piano frontale e sul piano laterale e se la superficie superiore del riempimento adsorbente non è perfettamente piana il fronte della seconda banda comincia ad essere eluito prima che l'eluizione della prima sia finita



2) Se vi sono irregolarità nella superficie dell'adsorbente o nel riempimento (es. bolle d'aria) si formano grandi canali o zone vuote (canalizzazione) una parte del fronte della banda avanza di più della banda stessa

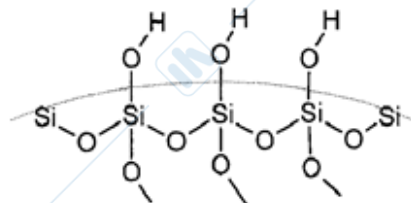
Parametri che influenzano la separazione cromatografica

- 1) scelta della fase stazionaria e dimensioni delle particelle (allumina basica per separare ammine)
- 2) Scelta della miscela eluente (impiego di eluizioni a gradiente)
- 3) Dimensioni della colonna in relazione alla quantità di materiale da cromatografare (silice 30 volte in peso)
- 4) Velocità di eluizione

Cromatografia a fase diretta

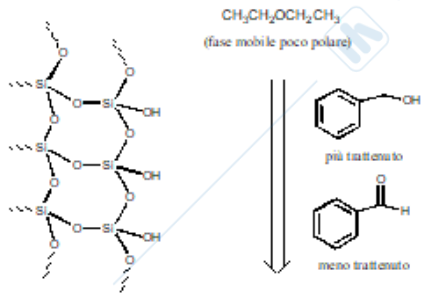
I gel di silice sono preparati

- facendo reagire silicato di sodio con un acido minerale (es. HCl) e poi
 - mediante polimerizzazione con formazione di un sistema tridimensionale di tetraedri di SiO_4 .
- Si ha così la formazione di un solido poroso, stabile con terminazioni superficiali silanoliche e silossaniche



Cromatografia a fase diretta

Fase stazionaria **polare** ↔ Fase mobile (eluente) **non polare**

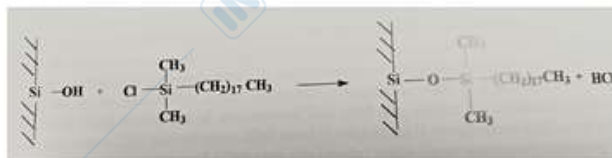


Soluto da separare	ordine di eluizione
non polare	1°
polare	2°

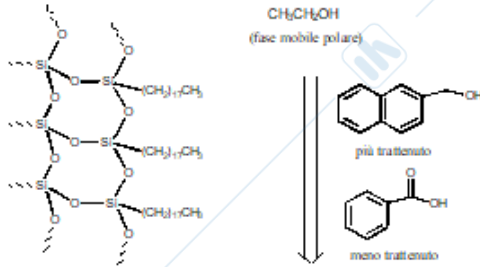
Su fase stazionaria POLARE si ha una buona separazione dei *soluti poco polari* utilizzando *eluenti poco polari*. I prodotti polari sono fortemente trattenuti. Per separare e recuperare i soluti polari si deve aumentare la polarità della fase mobile (fase mobile più competitiva sulla fase stazionaria).

Cromatografia a fase inversa

Facendo reagire i gruppi silanoli della superficie con un organosilano si ottengono le fasi stazionarie legate. In questo caso è riportata la formazione di una **fase inversa C18**, ovvero una fase stazionaria idrofobica con una catena idrocarburica a 18 atomi di carbonio.



Fase stazionaria **non polare** ↔ Fase mobile (eluente) **polare**



Soluto da separare	ordine di eluizione
non polare	2°
polare	1°

Su fase stazionaria NON POLARE (es. C18) si ha una buona separazione dei **soliti polari** utilizzando **eluenti polari**. I prodotti poco o non polari sono fortemente trattenuti. Per separare e recuperare i soliti poco polari si deve diminuire la polarità della fase mobile (fase mobile più competitiva sulla fase stazionaria).

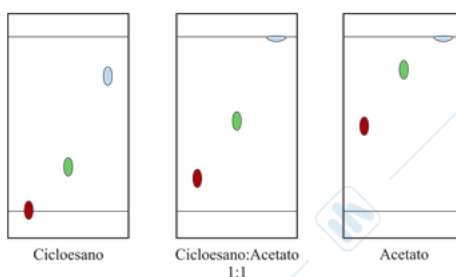
Cromatografia su strato sottile, TLC

È una tecnica estremamente semplice e veloce che consente l'analisi qualitativa dei componenti di una miscela e trova ampia applicazione come supporto ad un gran numero di metodologie di laboratorio.

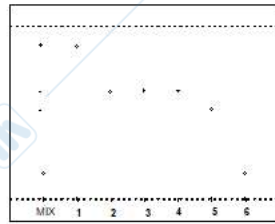
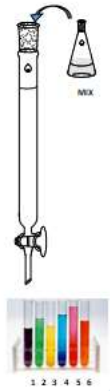
La fase stazionaria è solida e tipicamente si tratta di un sottile strato di silice (biossido di silicio) o allumina (ossido di alluminio) adsorbito su un supporto inerte di plastica, di alluminio lastrina) o meno comunemente di vetro.

La fase mobile – detta anche eluente – è un liquido organico che si muove lungo la fase stazionaria per capillarità.

Potere eluente dei più comuni solventi organici



Analizzare il contenuto di frazioni ottenute dalla cromatografia su colonna



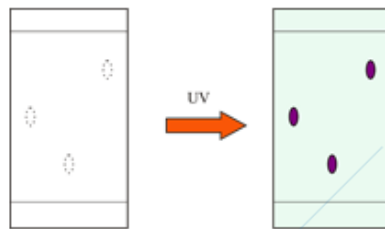
TLC di controllo della separazione ottenuta tramite colonna

LEZIONE 4

Rivelazione dei Composti

La silice delle lastre per TLC F_{254} è imbevuta di Fluoresceina, una sostanza in grado di assorbire la luce ultravioletta a 254 nm e rimettere luce per fluorescenza.

Quando la lastrina è esposta alla luce UV, appare di una intensa colorazione verde.

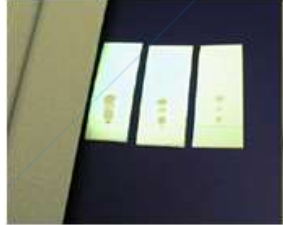
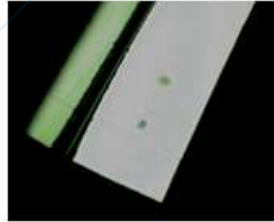


Quando sulla lastrina sono presenti dei composti in grado di assorbire la radiazione UV, ma non di rimettere luce per fluorescenza, in corrispondenza delle macchie dei composti compare una colorazione viola.

Lampada UV



Rivelazione di due composti

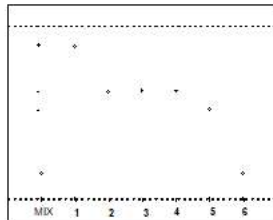


Tre deposizioni a concentrazione differente. Una elevata concentrazione diminuisce l'efficienza della separazione

La cromatografia su strato sottile è usata essenzialmente a scopo ANALITICO per confrontare l' R_f di una sostanza incognita con quello di una sostanza nota.

Questo impiego si basa sul fatto che l' R_f è un parametro caratteristico di ogni sostanza, riproducibile nelle stesse condizioni.

Analizzare il contenuto di frazioni ottenute dalla cromatografia su colonna



TLC di controllo della separazione ottenuta tramite colonna



Visualizzazione della separazione

Ponendo all'uscita della colonna un rivelatore che misuri la concentrazione del soluto nell'eluato (cioè la fase mobile che esce dalla colonna) e riportando il segnale in funzione del tempo si può ottenere un cromatogramma.

La posizione dei picchi sull'asse dei tempi, o tempo di ritenzione, serve per identificare i componenti del campione.

L'area sottesa dai picchi è proporzionale alla quantità di ogni singolo componente e può essere utilizzata a scopo quantitativo.

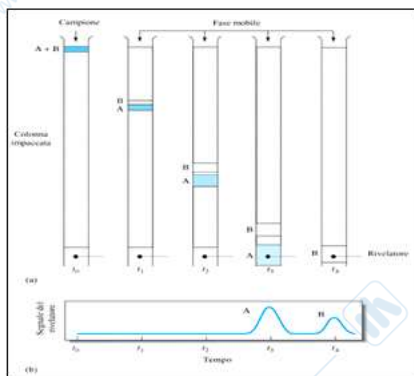
Tempo di ritenzione

Il tempo di ritenzione t_R è tempo che impiega un componente della miscela iniettata ad uscire dalla colonna o, tecnicamente, ad essere rivelato come picco dal detector.

Un tipico cromatogramma per una miscela a due componenti ha due situazioni diverse:

- il picco a sinistra rappresenta un soluto che non ha alcuna interazione con la fase stazionaria ed esce al cosiddetto tempo morto, t_M
- il picco a destra rappresenta un soluto che ha, invece, interazione con la fase stazionaria ed esce al tempo $t_R > t_M$

Visualizzazione della separazione



Ponendo all'uscita della colonna un rivelatore che misuri la concentrazione del soluto nell'eluato (cioè la fase mobile che esce dalla colonna) e riportando il segnale in funzione del tempo si può ottenere un **cromatogramma**.

La posizione dei picchi sull'asse dei tempi, o tempo di ritenzione, serve per identificare i componenti del campione.

L'area sottesa dai picchi è proporzionale alla quantità di ogni singolo componente e può essere utilizzata a scopo quantitativo.

HPLC: HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

NELLA CROMATOGRAFIA CLASSICA...

Il componente principale è la colonna che contiene la fase stazionaria all'interno della quale scorre la fase mobile rappresentata dall'eluente. Il passaggio dell'eluente avviene tramite la spinta esercitata dalla colonna di liquido costituente la fase mobile e quindi il processo, se la fase stazionaria non è abbastanza porosa, può essere anche molto lento.

...NELL'HPLC

La forza che permette all'eluente di scorrere nella colonna, è rappresentata dalla pressione che è applicata da una pompa in testa alla colonna e forza la fase mobile a scorrere all'interno della fase stazionaria.

Questo permette non solo di rendere il processo più rapido ma permette anche di ottenere una migliore risoluzione grazie all'impiego di una fase stazionaria a granulometria più sottile.

ANALISI QUALITATIVA

Classificazione dei metodi analitici:

QUALITATIVA: permette di stabilire l'**identità** chimica delle specie presenti nel campione.

QUANTITATIVA: permette di determinare in termini numerici la quantità esatta di una sostanza o delle quantità relative dei componenti il campione da analizzare.

In questo corso andremo ad analizzare ed identificare composti di natura **inorganica** (NaHCO_3 , CaCO_3 , BaSO_4), di natura **organica** (es: morfina, lidocaina) ma anche sostanze a composizione mista, quelle **organometalliche** (CH_3COOK , potassio acetato ...).

LA CALCINAZIONE:

Consente di differenziare le sostanze organiche, dalle metallo-organiche e dalle inorganiche. Si effettua ponendo qualche mg di sostanza in una capsula di porcellana e riscaldando fino al calor rosso direttamente sulla fiamma del bunsen.

Capsula: sono in genere dei contenitori di porcellana, bassi e larghi di varia diametro e capacità. Serve a riscaldare le sostanze, raggiungendo temperature elevate.

Attenzione ! da non confondere col mortaio, recipiente di porcellana utilizzato con un pestello per polverizzare e mescolare in modo uniforme le sostanze solide.

Durante la calcinazione se si osserva:

a) **Assenza di particelle carboniose:** probabilmente il composto è di natura inorganica. Spesso non subisce alterazione nemmeno ad elevate temperature; talvolta la sostanza **fonde** (es. acido boricco) oppure **sublima** (es. ammonio cloruro).

b) **Presenza di particelle carboniose:** il composto contiene carbonio, pertanto può essere di natura organica o metallorganica.

Altre osservazioni:

La sostanza fonde?

I composti organici generalmente fondono e la massa fusa brucia lasciando un residuo o un alone nero. Per prolungato il riscaldamento tutto il carbone può scomparire ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$).

I composti **metallorganici** generalmente non fondono a causa della presenza di elevate forze ioniche e lasciano un residuo carbonioso nero opaco che, per prolungato riscaldamento, mostra la presenza del prodotto di natura inorganica.

La sostanza rigonfia?

I sulfamidici rigonfiano per liberazione di SO_2 , gli zuccheri per liberazione di CO_2 .

La fiamma è colorata?

Introducendo la fiamma del bunsen all'interno della capsula è possibile osservare le colorazioni tipiche di certi cationi).

La sostanza produce un odore caratteristico?

L'odore ammoniacale può indicare la presenza di sali di ammonio, quello di caramello è tipico degli zuccheri.

ANALISI QUALITATIVA INORGANICA

Esistono 2 modi : **Analisi per via secca (senza l'aiuto di un solvente).**

Comporta: -l'Analisi di emissione (saggio alla fiamma).
- Reazione allo stato fuso (saggio alla perla).
- Comportamento al riscaldamento (saggi al tubicino) senza e con reattivi.

Analisi per via umida (analisi degli ioni in sol. acquosa).

Comporta: -la solubilizzazione
-instaurazione di un equilibrio ionico ($AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$)
-lo spostamento dell'equilibrio attraverso la variazione di pH, la formazione di complessi, reazioni redox, l'idrolisi, o l'effetto di ione comune.

Saggi preliminari di analisi per via secca :

SAGGI ALLA FIAMMA: analisi di emissione

Il **becco Bunsen** è un bruciatore formato da un **cannello verticale** solitamente in acciaio, fissato su una **base metallica**, generalmente alimentato a gas metano. Il gas entra nel bruciatore attraverso un **iniettore a ugello** posto alla base dell'apparecchio ed è possibile regolare la quantità di gas mediante un apposito rubinetto.

Nella parte inferiore, il **cannello presenta due fori opposti** ed è circondato da un **manicotto anche esso fornito di due fori**. La quantità di aria aspirata e quindi immessa all'interno della canna del bruciatore, può essere regolata ruotando il manicotto.

Se i fori presenti nel cannello e quelli presenti sul manicotto non coincidono, la quantità di aria miscelata con il gas è nulla e la fiamma è gialla e poco calda.

Se i due fori invece coincidono perfettamente, la quantità di aria miscelata con il gas è massima e la fiamma è di colore azzurro e calda.

La fiamma teorica si ottiene con il nottolino aperto a metà.

Come varia la fiamma ruotando il manicotto?

In assenza di aria: la fiamma è giallognola, poco rumorosa e oscillante, temperature modeste (300°C), fiamma riducente (molto C incombusto).

Con una quantità di aria: fiamma più «rigida» di colore violaceo.

All'apertura massima della valvola dell'aria: la fiamma è rumorosa, costituita da un cono bluastro circondato da uno violaceo con la classica forma a lancia, temperatura intorno ai 1500 °C, fiamma ossidante (priva di C incombusto);



Nella zona ossidante e riducente si distinguono la parte inferiore a minore T° e sup. a maggiore T°.

Interazione tra energia e materia:

A temperatura ambiente atomi e molecole si trovano nello stato fondamentale (minima energia). Se viene somministrato a loro un'opportuna quantità di energia (calore, radiazione elettromagnetica, scarica elettrica..) passano ad un stato eccitato a maggiore energia (assorbimento).

Lo stato eccitato non è stabile e dura per tempi brevi, perché atomi e molecole tendono a ritornare quasi istantaneamente nello stato di partenza, restituendo all'ambiente l'energia assorbita. Se tale restituzione avviene sotto forma di energia radiante, si parla di emissione. (slide).

Il **metodo più semplice di eccitazione** delle sostanze è il **riscaldamento con la fiamma**: l'apporto di energia in tal caso è piuttosto limitato, per cui solo poche sostanze (metalli o ioni alcalini e alcalino-terrosi) danno i rispettivi spettri.

Gli spettri ottenuti sono semplici, costituiti da poche righe caratteristiche, facilmente riconoscibili.

Quando l'eccitazione è eseguita alla fiamma e la radiazione emessa è monocromatica (sodio, potassio, litio..) è sufficiente l'osservazione del colore che assume la fiamma stessa.

Il colore della fiamma dipenderà quindi dallo spettro di emissione della sostanza in esame.

Esecuzione del saggio:

1) Accendere il becco Bunsen e regolare l'aria in modo da avere una perfetta combustione, con le due zone, ossidante e riducente, ben differenziate.

2) Accertarsi che il filo di platino non dia alcuna colorazione, quando è arroventato sulla fiamma. In caso contrario, si immerge in HCl conc. e si arroventa di nuovo fino alla scomparsa della colorazione.

3) Bagnare il filo metallico con HCl e far aderire ad esso un granellino della sostanza solida in esame. Inserire il granellino nella zona esterna più bassa della fiamma e poi in quella più alta e osservare la colorazione e la sua persistenza.

4) Pulire il filo e ripetere l'operazione con le altre sostanze disponibili.

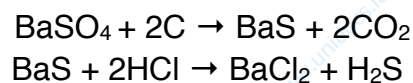
NB. È opportuno esaminare per ultimi i composti del sodio in quanto danno una colorazione molto persistente.

HCl permette l'adesione al filo dei cristalli della sostanza da esaminare. Permette anche di trasformare la sostanza, qualora già non lo fosse, in un cloruro, sale particolarmente volatile che potrà trovarsi nella fiamma allo stato gassoso.

Ad esempio, il carbonato di calcio, che non è volatile, e quindi non darebbe alcuna colorazione, è trasformato nel cloruro di calcio, che è volatile, nel seguente modo:



Nel caso di sostanze poco volatili ed inaccettabili con HCl come nel caso di BaSO_4 , CaSO_4 è necessario prima trasformarli in solfuri. Questa trasformazione avviene portando la sostanza nella zona riducente della fiamma.



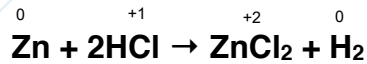
Sodio	Giallo	Il viso e le mani delle persone acquistano una tinta cadaverica
Potassio	Violetto	Il colore violetto del potassio può essere mascherato dal colore giallo del sodio, qualora siano entrambi presenti. Anche il cloruro ammonico e il cloruro mercurico possono dare una colorazione violetta.
Bario	Verde giallastro o verde pisello	Colore molto persistente che appare in ritardo nella zona superiore di riduzione
Rame	Verde	Riflessi azzurri

Saggio del mantello blu per la ricerca dello stagno

Saggio alla fiamma **molto sensibile e specifico**, dato da tutti i composti dello stagno. Non viene realizzato come gli altri saggi con il solito filo di platino.

Versare in un beckerino 4/5 mL di HCl conc. ed una punta di spatola della sostanza in esame. Si agiti il contenuto del beckerino con una provetta non da centrifuga ben pulita all'esterno e contenente acqua fredda (serve a raffreddare il sistema) tenuta con una pinza. Durante questa operazione si aggiunge al contenuto del beckerino un granulo di zinco metallico: si osserva abbondante sviluppo di idrogeno. La reazione avviene sulle pareti per cui devono essere ben pulite. Agitare ancora qualche secondo e poi portare il fondo della provetta sulla fiamma di un Bunsen rivolgendo l'apertura della provetta all'interno della cappa: in presenza di stagno il fondo della provetta appare avvolto da un caratteristico mantello aderente di fiamma blu, visibilissimo in ambiente poco illuminato (spegnere la luce della cappa durante il saggio).

Questo saggio viene anche detto *saggio dello stagno*, in quanto non si è ancora riusciti a spiegare esaurientemente le reazioni che hanno luogo. Molto probabilmente l'idrogeno nascente che si svolge nella reazione tra Zn e HCl porta alla formazione di idruri dello stagno. Si ha l'ossidazione dello zinco a zinco cloruro (da 0 a +2), l'HCl si riduce passando da +1 a 0. Questo idrogeno che si è formato va a reagire con lo stagno all'interno del becker per andare a formare idruri dello stagno. Comunque è un meccanismo ipotizzato.



Saggi dell'acido borico e borace:

Altri tipi di saggi che possiamo eseguire alla fiamma sono quelli dell'**acido borico** e del **borace** (tertraborato di sodio decaidrato). Queste due sostanze inorganiche sono entrambi presenti in Farmacopea.

Queste danno un comportamento diverso nel saggio alla fiamma.

L'acido Borico sul filo di platino impartisce una **colorazione verde**,

invece se si va a fare lo stesso saggio alla fiamma ma **col borace**, la colorazione della fiamma è gialla.

Questo perché? Il borace contiene nella sua formula il sodio (catione in grado di impartire alla fiamma una colorazione gialla molto intensa e persistente).

Entrambi di queste sostanze sono positive al cosiddetto **Saggio dei Borati**.

Saggio dei Borati:

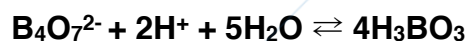
Si preleva una p.d.s della sostanza da analizzare, si mette in una capsula di porcellana con H₂SO₄ conc. **(A)** (1mL) e si agita. Si aggiungono 2 mL di metanolo **(B)**.

(*Le quantità indicate sono indicative dipendono ovviamente di quanta sostanza usiamo.)

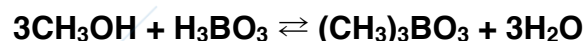
A questo punto poniamo la capsula sulla fiamma, scaldiamo, quando si generano dei vapori di questa capsula, si dirige la fiamma del bunsen all'interno della capsula. Si va ad incendiare i vapori col bunsen.

Si osserverà una fiamma verde bandiera dovuta alla formazione del borato di metile **(C)**.

(A) In presenza di H₂SO₄, i tetraborati formano acido borico.



(B) l'acido borico va a reagire con il metanolo dando un borato alchilico volatile (borato di metile). È quello che evapora dalla nostra capsula.



(C) Questo va a reagire con l'ossigeno dando luogo a CO₂, acqua ed anidride borica.



SAGGI IN TUBICINO: comportamento al riscaldamento senza reagenti/con reagenti)

Esame del comportamento di una sostanza riscaldata da sola: la sostanza può subire varie alterazione.

- Di tipo chimico: 1) Eliminazione di acqua
2) Sviluppo di eventuali gas o vapori
- Di tipo fisico: 1) Cambiamento di colore
2) Sublimazione

1) Eliminazione di acqua:

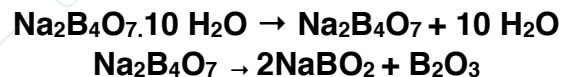
Introduco la sostanza all'interno del tubicino e comincio a scaldare. Se la sostanza libera acqua, io osservo l'acqua liberata sotto forma di goccioline. Condensa sulle pareti fredde del tubicino.

L'acqua che viene allontanata dalla sostanza può essere di due tipi : acqua di cristallizzazione o acqua di costituzione.

Esempi:



Acqua di cristallizzazione: sono 5 molecole di acqua che vengono liberato durante il riscaldamento. Inoltre la colorazione cambia; la sostanza passa da una colorazione **azzurra** quando è idrata ad una colorazione **bianca** quando si trova sotto forma anidra.



Quando si riscalda la mia sostanza perde 10 mlc di acqua di cristallizzazione e ha un comportamento caratteristico, comincia a rigonfiare (effetto popcorn).

Se continuo a riscaldare in modo abbastanza prolungato ed intenso, si verifica la formazione di una miscela di sodio metaborato ed anidride borica.

Si forma una **massa vetrosa e trasparente**. Questo comportamento viene sfruttato nel cosiddetto saggio alla perla, saggio preliminare fatto per via secca, che da la possibilità di riconoscere sostanze che sono in grado di reagire con l'anidride borica che si forma proprio dal saggio stesso.



Quando vado a riscaldare una molecola come il bicarbonato di sodio, da luogo alla formazione di carbonato di sodio, in più libera **acqua di costituzione** e CO₂.

La liberazione di CO₂ da parte dal bicarbonato può essere evidenziata. Avvicino durante il riscaldamento una bacchettina di vetro, che ho preventivamente imbevuto all'interno di una soluzione contenente Ba(OH)₂ o acqua di barite.

L'idrossido di bario contiene in soluzione degli ioni Ba²⁺ che sono in grado di reagire con la CO₂ per dare un composto insolubile : Ba(OH)₂ + CO₂ → BaCO₃ + H₂O.

Il carbonato di bario precipita dentro il tubicino.

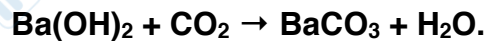
2) Sviluppo di gas e vapori:

Gas incolori ed inodori

CO₂

Si forma dai carbonati o bicarbonati

Riconoscibile avvicinando alla bocca del tubicino una bacchetta umettata con acqua di barite Ba(OH)₂: si forma un'opalescenza bianca di BaCO₃.



Gas incolori ma non inodori

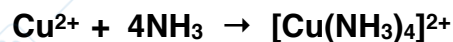
NH₃

Si forma dalla decomposizione di sali di ammonio quando l'anione non è ossidante (in tal caso l'anione ossida il catione NH₄⁺ a N₂).

Dagli alogenuri di ammonio non si forma ammoniaca perché tali sali sublimano.

Come si riconosce ?

- gas di odore irritante e caratteristico che ne permette il riconoscimento.
- Rende azzurra la cartina di tornasole (reazione basica).
- Umettando un po' di carta da filtro con soluzione rameica, poi si pone la cartina sull'imboccatura del tubicino se sviluppa un colore blu allora è presente ammoniaca. Il colore blu molto intenso è dovuto alla formazione del complesso.

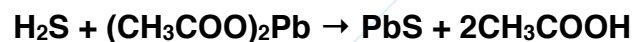


H₂S acido solfidrico

Lo riconosceremo anche durante l'analisi di sostanze per via umida come NH₃.

Si forma da alcuni solfuri acidi, od anche da solfiti e solfati in presenza di un riducente

- gas velenoso con odore caratteristico di uova marce che ne permette il riconoscimento.
 - Rende nera una cartina da filtro umettata con soluzione di acetato di piombo (formazione di solfuro di piombo, sale di piombo di colore nero)
- Si sfruttare la reazione tra H₂S e gli ioni Pb²⁺.



Gas colorati e con odore:

NO₂ ipoazotide

Trae origine dalla decomposizione di nitrati e nitriti di metalli pesanti



- Vapori rosso-bruni che salgono lentamente ed a spirale lungo il tubicino
- Odore caratteristico acre.

3) formazione di sublimati:

Si ha la formazione di un sublimato quando per riscaldamento la sostanza passa direttamente dallo stato solido a quello gassoso. Sulle pareti più fredde del tubicino si ricompensano i vapori a dare il solido sublimato. I più interessanti hanno un colore bianco o giallo.

Sublimati bianchi:

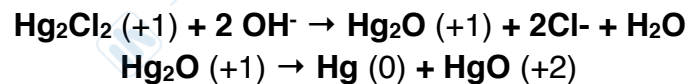
- Cloruro mercurioso o calomelano (Hg_2Cl_2 dove il mercurio ha il numero di ossidazione +1)
- Cloruro mercurico o sublimato corrosivo (HgCl_2 dove il mercurio ha un n.o di +2)
- Alogenuri di ammonio (NH_4X dove $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

(*) Solo con gli alogenuri di ammonio si ha una vera sublimazione. Le altre specie prima fondono (fatta eccezione per il calomelano che non fonde) e poi evaporano.

Per distinguere tra loro questi sublimati, tutti ugualmente bianchi, si esamina il loro comportamento nei confronti di NaOH.

Si lascia arrivare sul sublimato stesso, dopo raffreddamento del tubicino, una goccia di NaOH 6 N:

- **Hg_2Cl_2** si trasforma in Hg_2O , ossido mercurioso bruno ed instabile che si disproporziona (da luogo a 2 specie caratterizzate da un differente numero di ossidazione del mercurio) in Hg metallico grigio-nero ed ossido di mercurio giallo.



- **HgCl_2** si trasforma in HgO, giallo, oppure in ossicloruro, rosso-bruno a seconda di quanta soda viene impiegata nella reazione.

Soda stechiometrica: $2\text{HgCl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}$ (ossicloruro) + $2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

Soda in eccesso: $\text{HgCl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HgO} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

-**Alogenuri di ammonio (NH_4X)** sviluppano ammoniaca riconoscibile con i metodi consueti



Sublimati gialli $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Colore del sublimato	Solubilità in H_2O	Trattamento con NaOH	Sostanza
Bianco	alta	Sviluppo di NH_3	Alogenuri di ammonio
Bianco	bassa	nera	Hg_2Cl_2
Bianco	bassa	giallo	HgCl_2

4. Cambiamento di colore (termocromismo):

Il cambiamento reversibile del colore al variare della temperatura (termocromismo) è una proprietà tipica, ma non esclusiva, di numerosi ossidi, che ad alta temperatura hanno un colore nettamente diverso da quello a temperatura ambiente.

Il fenomeno può essere dovuto sia a transizioni ordine–disordine (ossia al passaggio da una fase solida a struttura ordinata ad un'altra fase solida a struttura parzialmente disordinata), sia a cambiamenti della geometria di coordinazione del metallo (anche questi di solito associati ad un cambiamento di fase).

La presenza di impurezze può influire sensibilmente sulla variazione di colore.

Nella Tabella seguente si riportano i colori – a caldo e a freddo – dei più comuni ossidi termocromici.

Ossido	Colore a t. ambiente	Colore ad alta temperatura
ZnO	Bianco	Giallo intenso
TiO ₂	Bianco	Giallo pallido
PbO	Giallo	Rosso cupo (fusione)
Bi ₂ O ₃	Giallo pallido	Aranciato (fusione)
Fe ₂ O ₃	Rosso scuro	Nero
Cr ₂ O ₃	Verde bottiglia	Grigio
HgO	Rosso aranciato	Nero (decomposizione)

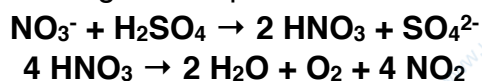
Esame del comportamento della sostanza al riscaldamento in presenza di bisolfato di potassio (KHSO₄)

Si esegue riscaldando in tubicino la sostanza in esame e bisolfato di potassio in rapporto 1:1. Il bisolfato di potassio viene utilizzato perché libera in situ acido solforico che è il vero reagente di queste reazioni. In realtà si potrebbe utilizzare acido solforico conc; ma per maggiore maneggevolezza utilizziamo bisolfato di K, meno pericoloso e può essere utilizzato solido.

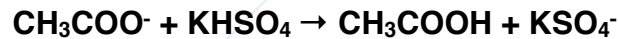


a) Molti **nitrati** svolgono ipoazotide, gas di colore rosso-bruno (che sale a spirale molto lentamente all'interno del tubicino) e di odore caratteristico.

Lo ione nitrato per trattamento con H₂SO₄ dà luogo all'acido nitrico ed è l'acido nitrico poi che si decompone e dà luogo ad ossigeno ed ipoazotide.



b) Gli **acetati** riscaldati con KHSO_4 portano alla formazione di CH_3COOH , **riconoscibile** dal classico odore di aceto

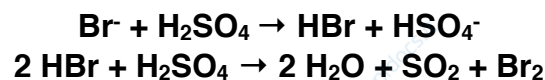


c) I **cloruri** danno luogo a effervescenza con **liberazione di un gas incolore**, di odore penetrante secondo la reazione:



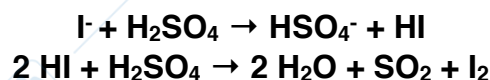
d) I **bromuri** danno luogo a effervescenza con **liberazione di un gas rosso-marrone** dal caratteristico odore che dà reazione acida secondo le reazioni:

danno luogo alla formazione di acido bromidrico, che continua a reagire con acido solforico per liberare acqua ed anidride solforosa, con liberazione di bromo molecolare.



e) I **ioduri** danno luogo a effervescenza e il solido diventa marrone scuro. Si osservano **fumi viola di iodio** secondo le reazioni:

Avviene sempre una reazione acido-base con liberazione di acido iodidrico che infine reagisce con acido solforico per dare luogo sempre ad anidride solforosa ed iodio



Uno può andare fino in fondo tutti questi processi ed andare a visualizzare la formazione di questi fumi di colori particolari **ma ci si può fermare** allo step precedente ed andare a mettere in evidenza **HCl**, **HBr** e **HI** esponendo al gas proveniente dal tubicino, una bacchetta imbevuta di nitrato d'argento.

Procedimento: scaldo la sostanza con KHSO_4 all'interno del tubicino, in prima battuta si forma questi acidi alogenidrici HX . Se io espongo a questi acidi, una bacchetta di vetro, imbevuta all'interno di una soluzione di nitrato d'argento.

Gli ioni X^- vanno a reagire con gli ioni Ag^+ del mio reattivo e vanno a formare un precipitato AgX .

alogenuro Incognito	KHSO_4 (Δ)	Acidi alogenidrici (HX)	AgNO_3	Alogenuri di argento (AgX)
Cloruri	→	<u>HCl</u>	→	<u>AgCl</u> (bianco)
Bromuri	→	<u>HBr</u>	→	<u>AgBr</u> (giallo pallido)
Ioduri	→	HI	→	<u>AgI</u> (giallo intenso)

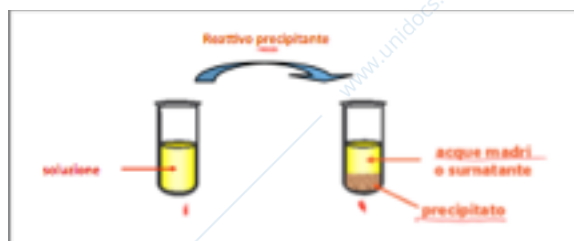
Fasi di un procedimento analitico: per VIA UMIDA

PRECIPITAZIONE

Le **reazioni di precipitazione** sono quelle reazioni in cui si formano composti poco solubili (precipitati) e vengono usate sia per riconoscere sostanze che danno luogo a precipitati di aspetto caratteristico, sia per separare e suddividere gli ioni.

Per accelerare la reazione si agita (il mio reattivo precipitante deve venire a contatto con gli ioni presenti all'interno della soluzione) ; spesso è utile riscaldare oppure sfregare l'interno della provetta con una bacchetta di vetro.

Quando si lavora con soluzioni diluite la formazione del precipitato può tradursi in un semplice **INTORBIDAMENTO** della soluzione.



Molti cationi possono essere rimossi da una soluzione (e successivamente identificati), precipitandoli come sali insolubili con opportuni controioni.

È importante che la precipitazione **sia completa**; se io ho all'interno di una miscela tutta una serie di cationi presenti ed utilizzo un reattivo precipitante reattivo per un determinato catione, quello che voglio fare è precipitare completamente quel catione sotto forma di un sale poco solubile. Non voglio che quel catione rimanga in parte all'interno della mia miscela di catione perché poi lo ritrovo anche successivamente...;

e che il precipitato sia lavato accuratamente.

Il precipitato può contenere varie impurezze nel fondo della provetta. È importante che sia costituito soltanto di AgCl.

Affinché si possa procedere al lavaggio del precipitato è **necessario prima separarlo dalla soluzione madre**: posso **filtrare** il mio precipitato oppure posso **centrifugarlo**.

FILTRAZIONE:

La filtrazione si esegue con filtri di carta speciale porosa, a forma di disco.

Ci sono diverse forme di filtri: conico, a pieghe...

La grandezza del filtro dipende dalla quantità del precipitato che si deve filtrare. Il cono dell'imbuto deve essere poco più grande del filtro.

Il liquido filtrante provoca sotto il filtro un'aspirazione proporzionale all'altezza della colonna liquida. Se il gambo è lungo allora maggiore sarà la velocità di filtrazione.

CENTRIFUGAZIONE:

La centrifugazione è una tecnica che consente di sperare un precipitato da una soluzione. Esse si esegue con appositi apparecchi, detti centrifughe, con un cestello interno rotanti ad alta velocità, azionati a mano o elettricamente.

La centrifugazione:

-sostituisce la filtrazione nella semimicroanalisi e nella macroanalisi.
-è più rapida della filtrazione e permette di separare quantità anche molto piccole di precipitati, praticamente senza perdite, rispetto alla filtrazione che può intrappolare il precipitato attraverso i pori.

Per azione della forza centrifuga, il precipitato viene spinto nel fondo della provetta, dove si deposita così compatto che il liquido che il liquido sovrastante può essere allontanato per aspirazione con un contagocce.

Il precipitato può essere prelevato dal fondo della provetta con una bacchetta di vetro o con una spatola.

Le centrifughe all'interno contengono un sistema di alloggiamento per provette che posso inserirle a l'interno per centrifugare. La provetta da centrifuga ha un fondo conico. Necessità di bilanciare con una provetta contenente acqua e di uguale peso. Devo mettere le due provette in modo diametralmente opposte. Da pesare su delle bilance piatte.

LAVAGGIO DEI PRECIPITATI:

È un'operazione con la quale si allontanano fisicamente le impurezze che contaminano un precipitato, derivanti da:

-incompleto allontanamento della fase liquida

-coprecipitazione

- 1) « Adsorbimento » di ioni estranei sulle superficie del precipitato esposta alla soluzione. È proporzionale all'estensione superficiale e, pertanto, i precipitati molto fini, microcristallini o amorfi, risultano molto più inquinati di quelli nettamente cristallini.
- 2) « Occlusione » di ioni estranei durante l'ingrossamento delle particelle.

e postprecipitazione :

- 3) precipitazione sulla superficie del primo precipitato, di un'altro composto.

Per lavare un precipitato in una provetta di centrifuga: si aggiungono alcune gocce di liquido di lavaggio, si agita con una bacchetta di vetro e si centrifuga nuovamente. L'operazione va ripetuta almeno 2 volte. Di solito la prima porzione di liquido di lavaggio può essere unita alle acque madri mentre la seconda viene eliminata.

Se il precipitato si trova su un filtro, con una spruzzetta o con una pipetta si spruzza il liquido di lavaggio sulle precipitato facendo in modo che questo si raccogli al fondo del filtro stesso.

L'impurezza diminuisce con i lavaggi. È più efficace di fare più lavaggi successivi piuttosto che un solo lavaggio utilizzando in totale lo stesso volume di solvente di lavaggio.

RICERCA SISTEMATICA DEGLI CATIONI

Terminologia.

Una **reazione** è un processo che porta alla formazione di nuove sostanze a partire da reagenti (sostanza usata per fare avvenire una reazione) e si formano i prodotti.

Una **prova** è un'operazione di laboratorio che viene eseguita allo scopo di confermare la presenza di una sostanza. La prova può essere di due tipi : positiva o negativa.

1. Prova positiva :

- La formazione di un precipitato di colore ed aspetto particolare.
- Dissoluzione di un precipitato
- Comparsa o scomparsa di una colorazione in soluzione o alla fiamma
- Sviluppo di un gas
- Sviluppo di un odore caratteristico

2. Prova negativa : non è detto che la sostanza non sia presente; potrebbe essere non rivelabile con il metodo prescelto. Nel caso dell'analisi sistematica di cationi e anioni il limite di rivelabilità è 10^{-5} M.

A. ANALISI SISTEMATICA DEI CATIONI

Le reazioni che utilizziamo nell'analisi sistematica dei cationi possono essere :

- Reazione specifica : reazione che consente di riconoscere uno ione anche in presenza di altri ioni anche in presenza di altri ioni senza che questi interferiscano.
- Reazione selettiva : reazione che avviene solo per pochi ioni

L'analisi sistematica è una metodica analitica che sfrutta lo stesso comportamento che hanno pochi ioni rispetto a determinati reattivi : **reattivi di gruppo**.

La suddivisione dei cationi

Possiamo partire da una miscela di cationi utilizzando dei reattivi di gruppo, possiamo andare a separare questi cationi all'interno di diversi gruppi.

Schema ci dessous : Se noi abbiamo una soluzione iniziale del campione che contiene tutti gli ioni possibili; possiamo utilizzare un primo reattivo precipitante (Cl^-) per andare a precipitare i cationi che appartengono al primo gruppo sotto forma di cloruri insolubili.

Nella soluzione, ci sarà ancora tutti i cationi appartenenti ai gruppi successivi.

A questo punto utilizzo un'altro reattivo precipitante che è lo ione S^{2-} , va a precipitare questi cationi (mercurio, bismuto, rame, stagno) come solfuri insolubili a pH acido. Rimangono in soluzione gli ioni appartenenti ai gruppi 3,4, 5... ecc..



I GRUPPO

Il **primo gruppo analitico** comprende i cationi che danno cloruri poco solubili e che precipitano da soluzioni neutre o acide per trattamento con acido cloridrico; questi cationi sono: **argento (I), mercurio (I), piombo (II), tallio (I)**.

Il piombo, che non precipita completamente al primo gruppo, si ritrova parzialmente al secondo gruppo, il tallio si ritrova al quarto.



Si fa un **attacco acido**. Viene effettuato con HCl che ha una doppia funzione : fornisce H⁺ et fornisce lo ione precipitante Cl⁻. HCl si dissocia in H⁺ + Cl⁻

Per trattamento con HCl vanno in soluzione tutti i cationi tranne Ag⁺ che viene precipitato come cloruro.

Gli obiettivi della fase di attacco sono:

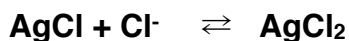
1. Ottenere una certa quantità di precipitato in modo da poterlo osservare bene e fare tutte le reazioni di riconoscimento necessarie.

2. Rimuovere il più possibile Ag⁺ dalla soluzione in modo che la concentrazione libera rimasta in soluzione non sia tale da poter interferire nelle successive operazioni di analisi. *(Se io non ho una precipitazione completa del argento sotto forma di cloruro di argento, la quantità di argento che rimane all'interno della soluzione potrà andare ad interferire nelle successive operazioni di analisi).*

In seguito a trattamento con HCl si possono verificare **2 situazioni** :

1. Ho un precipitato bianco : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ (bianco, caseoso, pesante)

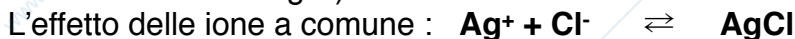
2. Ho una soluzione limpida : L'uso di un notevole eccesso di HCl diluito o di HCl concentrato provoca la ridissoluzione del precipitato per formazione di un cloro complesso solubile, incolore, che viene a rappresentare un equilibrio alternativo.



Per questo motivo, per essere certi della precipitazione quantitativa di AgCl, una volta osservata la formazione del precipitato, si diluisce la soluzione con acqua distillata.

In questo modo si riduce la concentrazione di Cl⁻ e si precipita l'eventuale altro argento

presente in soluzione come clorocomplesso (intorbidamento bianco della soluzione dovuto alla formazione di AgCl).



Andando in eccesso di reattivo, aumenta la $[\text{Cl}^-]$. Questo si traduce in uno spostamento a destra dell'equilibrio, ovvero in una maggiore precipitazione di AgCl .

L'uso di un notevole eccesso di Cl^- provoca la ridissoluzione del precipitato per formazione di un clorocomplesso solubile :



Per avere la precipitazione il più possibile completa si aggiunge sempre un lieve eccesso del reattivo precipitante. Un grande eccesso va evitato perché può portare all'effetto opposto.

Grafico. La solubilità di AgCl in funzione della aggiunta di Cl^- , vediamo che la solubilità arriva ad un minimo per poi alzarsi quando c'è ancora l'aggiunta di Cl^- .

Importanza del lavaggio del precipitato

Operando su un precipitato impuro si possono avere due tipi di problemi :

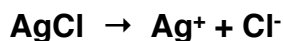
1. Si vanno a fare dei saggi specifici quando invece sono presenti delle interferenze
2. La soluzione madre risulta più povera di specie, che sono quelle rimaste nel precipitato come impurezze.

In seguito a diluizione, oltre a precipitazione di AgCl , si può avere interferenza da parte del bismuto eventualmente presente nella miscela incognita che può dare il cloruro di bismutite (BiOCl), bianco.

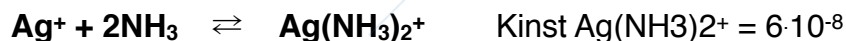


Questo può essere sciolto per trattamento con H^+ , per cui il precipitato ottenuto viene lavato con qualche goccia di acqua acidulata.

A questo punto, posso andare a fare delle reazioni che identificano che il precipitato è il cloruro di argento: il precipitato di AgCl può essere solubilizzato per trattamento con ammoniaca diluita, con formazione del complesso diamminoargento (incolore) :



$$K_{ps} \text{AgCl} = 2.8 \cdot 10^{-10}$$



L'ammoniaca reagisce con Ag^+ dando luogo a un complesso di diamminoargento.

Vista la sua k_{inst} (costante di instabilità), il complesso è stabile e l'equilibrio è spostato verso il complesso anche per basse $[\text{Ag}^+]$.

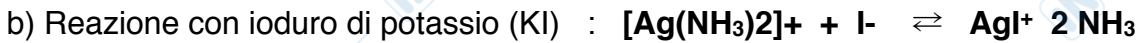
La solubilità di un sale insolubile aumenta in presenza di un ligando con cui il catione forma uno ione complesso (esempio ioni diamminoargento). Infatti, la formazione del complesso fa spostare l'equilibrio di solubilità verso destra, causando dissoluzione del sale.

RICONOSCIMENTO DELL'ARGENTO

Posso separare la soluzione contenente il complesso di diamminoargento in **due porzioni**:



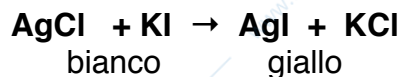
AgCl, cloruro di argento, sotto forma di precipitato bianco.



AgI, ioduro d'argento, si trova sotto forma di precipitato giallo.

A volte il precipitato di AgI imbevuto di ammoniaca può presentarsi bianco. Sarà sufficiente diluire la soluzione con acqua o lavare il precipitato con acqua dopo centrifugazione per fargli riprendere il suo colore giallo.

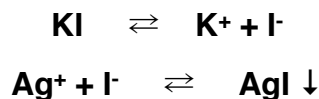
E' possibile ottenere AgI anche direttamente per trattamento di AgCl con KI



Questo è **un esempio di interconversione di una sostanza poco solubile (AgCl) in un'altra ancor meno solubile (AgI)**. Può avvenire tranquillamente a temperatura ambiente.

Nella sospensione di AgCl esiste il seguente equilibrio : $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

All'aggiunta di KI, gli ioni Ag⁺ reagiscono con gli ioni I⁻. Poiché AgI è ≈ 1 milione di volte meno solubile di AgCl, la [Ag⁺] è sufficiente a superare il K_{ps} di AgI, che quindi precipita.



La diminuzione di ioni Ag⁺ rende la soluzione insatura rispetto ad AgCl, che quindi passa in soluzione. I nuovi ioni Ag⁺ che si formano vanno a reagire con altri ioni I⁻ e così via. In presenza di una quantità sufficiente di KI, AgCl può essere convertito quantitativamente. Questo è possibile grazie al fatto che AgI è circa 1 milione di volte meno solubile di AgCl.

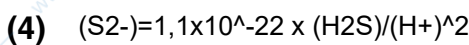
Precipitazioni dei solfuri

Al secondo gruppo precipitano quei cationi che presentano solfuri insolubili nell'intervallo di pH 0-2. Il reattivo è costituito da H_2S che si ottiene a partire da Na_2S in ambiente acido. Lo ione precipitante è S^{2-} .

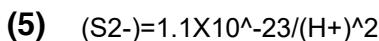
H_2S in soluzione acquosa è un acido molto debole che si ionizza secondo i seguenti equilibri :



Combinando la (1) con la (2) si ottiene :



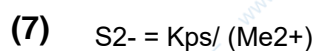
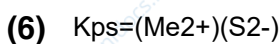
Dato che una soluzione acquosa satura di H_2S a temperatura ambiente alla pressione di 1 atmosfera è approssimativamente 0,1M, si ha :



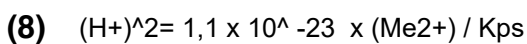
Quanto minore è il pH tanto minore sarà la concentrazione di ioni solfuro!

Quindi più sono in soluzione acida, quindi a pH basso, più la concentrazione di ioni solfuro è bassa.

Per un dato metallo (Me) la K_{ps} è data dalla reazione : $\text{MeS} \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} + \text{S}_2^{2-}$



Sostituendo nella (7) il valore di S_2^{2-} della (5) si ha :



Da questa reazione si può :

- Calcolare il pH a cui precipita un solfuro conoscendone la K_{ps} ;
- Ricavare la concentrazione di ioni S_2^{2-} necessari per fare precipitare un solfuro;
- Verificare la completa precipitazione di un solfuro ad un dato pH

Regolando il pH della soluzione, cioè regolando la concentrazione degli ioni S_2^{2-} si può fare in modo di precipitare i solfuri meno solubili, cioè quelli che richiedono una bassa concentrazione di ioni solfuro; tali solfuri vengono così separati dai cationi che formano solfuri più solubili e che quindi restano in soluzione.

Su questo principio si basa **la precipitazione frazionata dei solfuri**.

$$[\text{Me}^{2+}]_{\text{iniziale}} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Me}^{2+}]_{\text{finale}} = 10^{-5} \text{ M}$$

La precipitazione frazionata di solfuri è una tecnica largamente utilizzata in chimica per separare due cationi metallici da una soluzione mediante l'aggiunta di un reattivo (che fornisca ioni solfuro S_2^-) che precipita prima un solfuro e poi l'altro.

Lo ione precipitante S_2^- è la base coniugata dell'acido debole biprotico H_2S la cui concentrazione è quindi controllata dal pH della soluzione.

A $\text{pH} = 0$, che equivale al pH della soluzione proveniente dal I gruppo, l'equilibrio di dissociazione acida è molto spostato verso sinistra : $\text{pH} = 0 \rightarrow \text{H}^+ = 1$

Sostituendo nella (5) avremo :

Si fa un **esempio** per andare a vedere se il **solfuro di mercurio HgS** può precipitare in queste condizioni, ponendo :

Sostituendo nella (7), si avrà :

Essendo necessaria una concentrazione di ioni solfuro pari a 10^{-52} , per garantire la precipitazione di HgS e ovvio che a questo valore di pH (0) la concentrazione di ioni solfuro sarà sufficiente a far precipitare HgS!

RICORDA

Se due sostanze hanno K_{ps} uguali, ma danno luogo ad un diverso numero di ioni, le loro solubilità saranno molto diverse.

Prendiamo 3 solfuri insolubili:

$$\rightarrow \text{HgS} \quad K_{ps} = [\text{Hg}^{2+}][\text{S}^-] = 10^{-52} \quad K_{ps} = S \cdot S \quad 10^{-52} = S^2 \quad S = 10^{-26}$$



$$\rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \quad K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^-] = 10^{-49} \quad K_{ps} = (2S)^2 \cdot S \quad 10^{-49} = 4S^3 \quad S \approx 10^{-16}$$



$$\rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3 \quad K_{ps} = [\text{Bi}^{3+}]^2[\text{S}^-]^3 = 10^{-88} \quad K_{ps} = (2S)^2 \cdot (3S)^3 \quad 10^{-88} = 4S^2 \cdot 27S^3 \quad S \approx 10^{-17}$$



Devo stare molto attenta quando c'è un confronto di solubilità alla stechiometria del sale, perché la stechiometria è diversa in questo caso.

HgS è il composto più insolubile che si incontra nell'analisi qualitativa.

Problemi legati alla precipitazione del solfuro di mercurio (HgS)

HgS è nero solo se la precipitazione arriva a completamento e si ottiene HgS teorico; altrimenti il precipitato può essere da bianco a giallo a rosso.

Questa serie di colori viene spiegata con il fatto che, man mano che la reazione di formazione del solfuro procede, si forma un sale doppio a stechiometria $x\text{HgCl}_2 \cdot y\text{HgS}$ la cui colorazione dipende dai valori dei coefficienti x e y .

Inoltre, in eccesso di ioni S^{2-} si può avere solubilizzazione di HgS con formazione del complesso ditiomercurato (II) $[\text{HgS}_2]^{2-}$.

PROCEDURA SPERIMENTALE

(2)

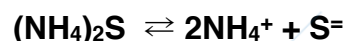
A questo punto, una volta che ho ottenuto la precipitazione dei solfuri, vado a fare un lavaggio con acqua acidulata + 1 goccia di Na_2S + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Il solfuro di ammonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ha un ruolo fondamentale, porta in soluzione esclusivamente il solfuro di stagno (SnS_2), sotto forma di tiocomplesso e lasciare indisciolti i 3 solfuri di mercurio, di bismuto e di rame; che non sono in grado di reagire con gli ioni S^{2-} prodotti dal solfuro di ammonio e dare un complesso solubile.



Separazione di Sn^{4+} da Hg^{2+} , Cu^{2+} e Bi^{3+} mediante un eccesso di ioni S^{2-}

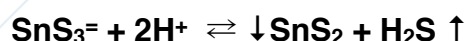
Trattando il precipitato dei 4 solfuri con solfuro di ammonio solo SnS_2 va in soluzione mentre gli altri 3 rimangono indisciolti.



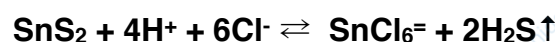
Il solfuro di ammonio è un sale solubile di ammonio per cui da origine a ioni solfuro e ioni ammonio. Ioni solfuro vanno a reagire con il precipitato solfuro di stagno per dare luogo al tiocomplesso SnS_3^{2-}



A questo punto andiamo a vedere le reazioni che servono per lo **riconoscimento dello stagno**: in soluzione abbiamo lo stagno sotto forma di tiocianato. Per procedere con il riconoscimento dobbiamo nuovamente riacidificare. Per trattamento con HCl 2N si ottiene di nuovo il solfuro.



il quale, in presenza di HCl concentrato, si solubilizza dando luogo al corrispondente cloro complesso.



Mediante riscaldamento si elimina l'eccesso di H₂S, quindi si va a ridurre lo stagno a Sn(II) in presenza di Fe^o:



Une seule → car c'est une reaction redox! Il faut qu'on fasse attention aux flèches.

Una volta centrifugata, la soluzione così ottenuta è trattata con HgCl₂; in presenza di Sn²⁺ si ha riduzione del Hg(II) prima a Hg(I) (formazione del calomelano) e poi a Hg^o:



Nel caso si ottenga un precipitato bianco, significa che la quantità di Sn²⁺ presente nella soluzione non è sufficiente a ridurre il mercurio fino ad Hg^o.

In questo caso si centrifuga e, sul precipitato bianco si fa un trattamento con ammoniaca. In presenza di calomelano si ha disproporzionamento con formazione di una colorazione nera dovuta ad Hg^o:



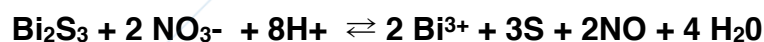
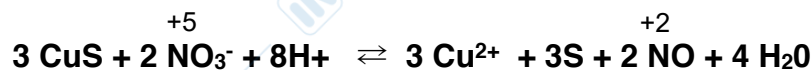
PROCEDURA SPERIMENTALE (3)



Separazione di Hg₂⁺ da Cu₂⁺ e Bi₃⁺ mediante trattamento con HNO₃

La solubilizzazione di CuS e Bi₂S₃ si basa su una reazione redox in cui lo ione NO₃⁻ si riduce a NO e lo ione solfuro S⁼ viene ossidato a zolfo elementare.

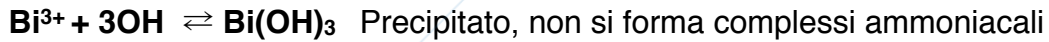
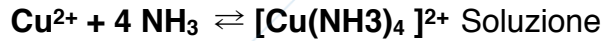
Ci accorgiamo dell'avvenuta reazione per formazione proprio di S^o che si distribuisce in una sospensione bianco-gialla verso l'alto della provetta oppure precipita.



HgS non si scioglie.

Se si opera in condizioni troppo blande (HNO₃ troppo diluito, temperatura troppo bassa, riscaldamento troppo breve) può verificarsi che Bi₂S₃ rimanga indissolto insieme a HgS. Viceversa, se le condizioni sono troppo drastiche potrebbe sciogliersi anche HgS. In questo mi ritroverei Hg²⁺ in soluzione.

Separazione di Cu²⁺ da Bi³⁺ per trattamento con ammoniaca



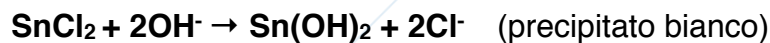
Bi(OH)₃ è bianco; Bi³⁺ può però precipitare anche come idrossido di bismutite BiO(OH), bianco-giallo. Ha una natura gelatinosa e stenta a sedimentare. Perché si abbia la coagulazione del precipitato è opportuno tenere a b.m. In questo modo si avrà una flocculazione evidente.

Il risultato finale, in presenza di rame e bismuto, sarà un precipitato bianco in seno ad una soluzione azzurra.

RICERCA DEL BISMUTO

La ricerca del bismuto che viene effettuata su il precipitato di bismuto idrossido presuppone l'impiego di un reattivo **il stannito alcalino**.

La soluzione di stannito alcalino (è un reattivo) va preparata al momento dell'uso. L'idrossido di stagno è un composto anfotero Sn(OH)₂, significa che come tutti gli idrossidi è capace di sciogliersi in ambiente acido ma anche in ambiente basico.



En fait, si je continue à ajouter NaOH à l'idrossido di stagno Sn(OH)₂, petit à petit le pp blanc va en solution et il se forme le stannito alcalino Sn(OH)₄²⁻ qui est un anion soluble.

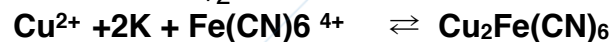
Trattando il precipitato di Bi(OH)₃ con lo stannito alcalino così preparato si ha annerimento immediato e vistoso per riduzione del bismuto a Bi⁰.



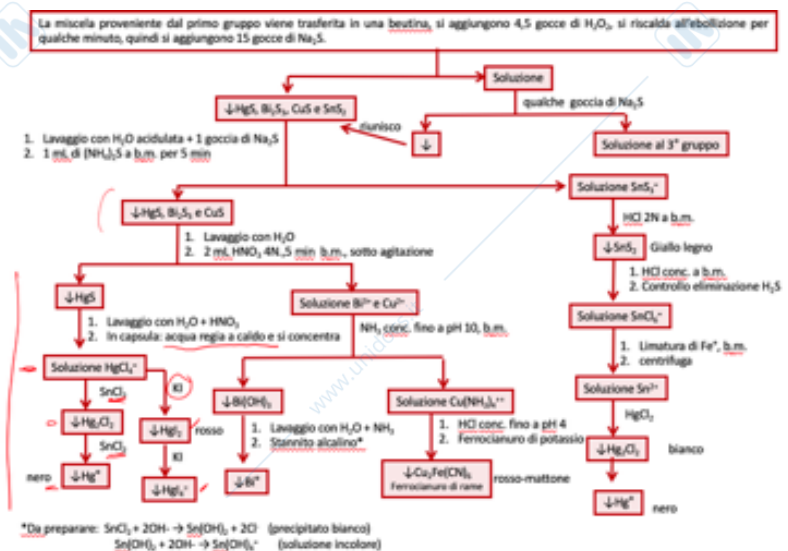
L'annerimento (noircissement) deve essere immediato. Se non è immediato non è bismuto!

RICERCA DEL RAME

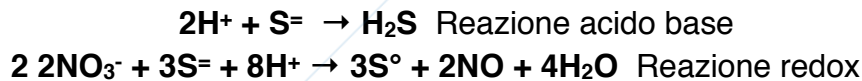
La soluzione alcalina viene acidificata in presenza di HCl in modo da ripristinare il rame ione. A questo punto, per trattamento con ferrocianuro di potassio, si ha precipitazione di ferrocianuro di rame, rosso-mattone: +2



PROCEDURA SPERIMENTALE (4)

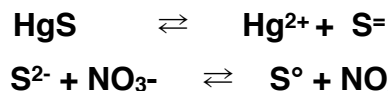


La maggior parte dei solfuri si scioglie completamente in HNO_3 anche diluito. Infatti sia H^+ che NO_3^- reagiscono con S^{2-} , il quale è pertanto interessato a due equilibri:



HgS, il solfuro di mercurio, ha una solubilità in acqua molto piccola $\rightarrow [\text{S}^{2-}]_{\text{soluz. sat.}}$ molto bassa.

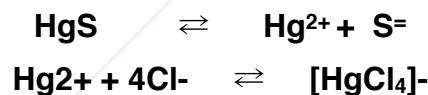
Trattando con HNO_3 , S^{2-} entra nell'equilibrio redox \rightarrow una piccola quantità di HgS si scioglie \rightarrow aumento della $[\text{Hg}^{2+}]$ in soluzione e diminuzione di $[\text{S}^{2-}]$ nell'equilibrio di solubilità di HgS \rightarrow situazione che si oppone alla solubilizzazione.



Il solfuro di mercurio non riesce ad andare in soluzione.

Abbiamo quindi la solubilizzazione di HgS in acqua regia (HCl/HNO_3 , in rapporto 3/1).

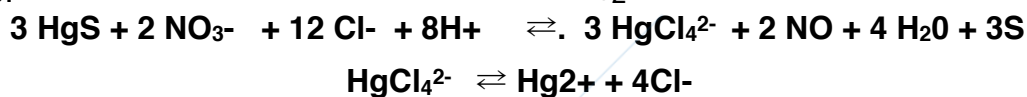
Gli ioni Cl^- provenienti da HCl si associano agli ioni Hg^{2+} provenienti da HgS per formare il complesso $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ che è assai stabile ($K_{\text{inst}} = 8.3 \cdot 10^{-16}$):



In seguito alla diminuzione della $[\text{Hg}^{2+}]$ avvenuta per formazione del cloro complesso, si avrà un aumento della $[\text{S}^{2-}]$ con conseguente solubilizzazione di HgS. Questo fenomeno però, anche usando HCl conc., sarà solo parziale vista la esigua $[\text{Hg}^{2+}]$ all'equilibrio conseguente il bassissimo K_{ps} di questo solfuro.

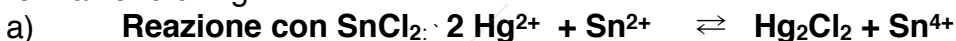
RICERCA DEL MERCURIO

Trattamento con acqua regia HCl conc./ HNO_3 con = 3/1). L'**acqua regia** è una miscela, instabile a temperatura ambiente, composta da una mole di acido nitrico e tre moli di acido cloridrico.



Il mercurio non cambia di numero di ossidazione +2, il nitrato si riduce a NO.

La reazione va eseguita in capsula scaldando per aumentare la velocità. Si fa evaporare fino a piccolo volume per eliminare acido nitrico e cloridrico che interferirebbero nel saggio col cloruro stannico. Il nitrato ossiderebbe lo Sn ed il cloruro contrasta l'equilibrio di formazione di Hg^0 .

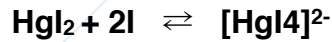


Il mercurio si riduce da 2 a 1, lo stagno si ossida 2 a 4. Si forma il cloruro mercurioso Hg_2Cl_2 che è un precipitato bianco. Mercurio, precipitato nero.



In questo caso è possibile avere:

b) Reazione con KI



l'ione mercurio Hg^{2+} reagisce con l'ione ioduro, si forma ioduro mercurico che è un precipitato rosso. Lo ioduro mercurico se viene trattato con un eccesso di ione ioduro c'è la formazione di un complesso incolore che permette il discioglimento del precipitato e l'ottenimento di una soluzione.

III GRUPPO

Il **terzo gruppo analitico** comprende i cationi che, dopo l'eliminazione del primo e del secondo gruppo, precipitano come idrossidi mediante idrossido di ammonio in presenza di cloruro di ammonio ovvero in presenza di una soluzione tampone a $\text{pH} \approx 9$.

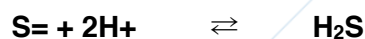
Essi sono : **ferro (III), alluminio (III), cromo (III), titanio (IV)**. In presenza di anioni quali fosfato, ossalato, borato, e fluoruro possono precipitare al terzo gruppo, data la basicità dell'ambiente, i rispettivi sali dei cationi alcalino-terrosi (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Mg^{2+} che di norma dovrebbero precipitare nei gruppi successivi: in tal caso questo terzo gruppo viene chiamato terzo gruppo complesso e comporta una variante al metodo generale.

OPERAZIONI PRELIMINARI

1. Eliminazione di H_2S

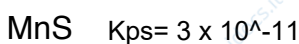
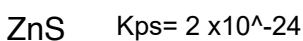
La soluzione proveniente dal 2° gruppo è satura per $\text{S}^{=}$. Poiché la precipitazione dei cationi appartenenti al 3° gruppo avviene in ambiente alcalino, non eliminando H_2S si avrebbe la precipitazione di quei cationi che danno solfuri insolubili ma che al 2° gruppo non precipitavano in quanto la concentrazione di $\text{S}^{=}$ era troppo bassa.

L'eliminazione di H_2S viene effettuata a caldo, per ebollizione in beuta per circa 20 min e può essere accelerata per aggiunta di HCl conc.



L'avvenuta eliminazione va confermata con cartina imbevuta con una soluzione di $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (acetato di piombo).

Perché è necessario eliminare gli ioni S^{2-} ?



$$(\text{H}^+)^2 = 1,1 \times 10^{-23} \times (\text{Me}^{2+}) / K_{\text{ps}}$$

Sostituendo la $[H^+]$ e il valore del K_{ps} nell'espressione precedente è possibile ricavare la $[Me^{2+}]$.

Per tutti i solfuri si ottengono dei valori di $[Me^{2+}]$ largamente inferiori a 10^{-2} . Questo significa che, a pH 9, precipiterebbero insieme con gli idrossidi anche i solfuri di Fe, Zn e Mn.

$$pH=9 \quad (H^+) = 10^{-9}$$

Calculus. $MnS \quad K_{ps}=10^{-11}$

$$(10^{-9})^2 = 1.1 \times 10^{-23} \times X / 10^{-11}$$

$$X = 10^{-18} \times 10^{11} / 10^{-23} = 10^{-6}$$

2. Ossidazione del Fe(II) a Fe(III)

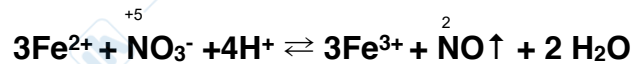
Dopo il trattamento con H_2S , il ferro si trova a Fe(II). È però vantaggioso ossidarlo a Fe(III) poiché :

a. Il colore di $Fe(OH)_3$ (idrossido di ferro), rosso ruggine, è più evidente rispetto a quello di $Fe(OH)_2$ (idrossido ferroso), verdognolo e tendente a scurirsi all'aria.

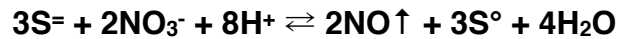
b. Il $Fe(OH)_3$ è più insolubile rispetto a $Fe(OH)_2$ e quindi riesce ad allontanare meglio il rispettivo catione dalla soluzione.

c. Fe(II) in ambiente ammoniacale tende a dare $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ per cui non verrebbe precipitato completamente.

L'ossidazione viene effettuata per trattamento con acido nitrico, HNO_3 conc. (3-4 gocce)



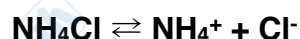
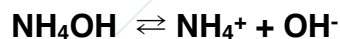
In queste condizioni le ultime tracce di $S^{=}$ eventualmente rimaste in soluzione vengono ossidate a S° :



Perché si impiega ammoniacale come fonte di OH^- ?

1. Tra i cationi che, dopo la precipitazione al 1° e 2° gruppo, possono essere ancora in soluzione ci sono Fe, Mg, Al, Mn(II) e Zn che sono in grado di dare idrossidi insolubili. Per trattamento con ammoniacale, lo Zn darà l'amminocomplesso solubile.

2. Mediante impiego di sali di ammonio è possibile creare un ambiente tamponato attraverso il quale controllare la concentrazione dello ione precipitante.



Per aggiunta di NH_4Cl posso aumentare la concentrazione di NH_4^+ e quindi abbassare quella di OH^- .

3. Inoltre, in presenza di una certa quantità di NH_4Cl , posso eliminare anche l'idrossido di magnesio ($pPs = 11$).

Rimangono Fe, Al e Mn che daranno i corrispondenti idrossidi.

Il **cloruro di ammonio** (NH_4Cl) svolge 3 funzioni :

1. Come ione a comune mantiene la concentrazione di OH^- su livelli sufficientemente bassi da prevenire la precipitazione di altri idrossidi insolubili, in particolare $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
2. In equilibrio con NH_3 aumenta la concentrazione di NH_3 indissociata, determinando il passaggio ad amminocomplesso dello Zn e quindi la sua non precipitazione
3. Funziona da elettrolita

Il ruolo svolto dal cloruro di ammonio è quindi fondamentale per i cationi che dovranno precipitare nei gruppi successivi, piuttosto che per i cationi del 3° gruppo che comunque precipiterebbero anche in sua assenza!

Gli idrossidi che precipitano al 3° gruppo sono :

$\text{Al}(\text{OH})_3$ bianco

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ bianco-rosa (tende a scurirsi per effetto dell' O_2 atmosferico dando specie a numero di ossidazione III o IV come $\text{Mn}(\text{OH})_3$ oppure $\text{MnO}(\text{OH})_2$)

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ rosso ruggine

Sono precipitati a carattere amorfo di natura gelatinosa, tendenti a dare sospensioni colloidali.

La precipitazione è abbastanza lenta e può essere favorita mantenendo il recipiente di reazione a bagnomaria.

pH di precipitazione degli idrossidi

Esempio: Abbiamo una soluzione di FeCl_3 0,01 M : $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3$

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-35}$$

$$\text{Poich\`e } [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M, si ha che : } [\text{OH}^-]^3 = 10^{-35}/10^{-2} = 10^{-33} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-11}$$

$$\text{pOH} = 11 \rightarrow \text{pH} = 3 \text{ (pH di precipitazione di } \text{Fe}(\text{OH})_3\text{)}$$

L'idrossido di ferro comincia a precipitare a pH = 3.

Affinch\`e la precipitazione sia completa, si deve avere $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-5}$

$$[\text{OH}^-]^3 = 10^{-35}/10^{-5} = 10^{-30} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-10} \quad \rightarrow \text{pH} = 4$$

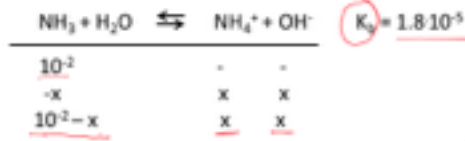
L'idrossido di ferro \`e completamente precipitato a pH = 4.

Gli idrossidi di Fe^{3+} , Al^{3+} e Cr^{3+} precipitano a pH compresi tra 3 e 6.

Soluzione trattata con sola ammoniaca

È fondamentale per il 3° gruppo impiegare cloruro di ammonio per impedire la precipitazione di certi cationi sotto forma di idrossidi.

Impiegando $[\text{NH}_3] = 10^{-2} \text{ M}$



All'equilibrio :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad K_b = \frac{x^2}{10^{-2} - x} \rightarrow 10^{-2}$$

Visto il valore della K_b , posso dire che la dissociazione non ha apprezzabilmente influenzato la concentrazione di NH_3 iniziale assumendo che $10^{-2} - x = 10^{-2}$

Pertanto :

$$x^2 = 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}$$

$$x = 4.24 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 10.6$$

$$[\text{OH}^-] = 4.24 \cdot 10^{-4}$$

Soluzione dopo l'aggiunta di NH_4Cl

Supponiamo di impiegare $\text{NH}_3 = 10^{-2} \text{ M}$ e $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

All'equilibrio avremo : $(\text{NH}_4^+) \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4^+) \text{NH}_3 = 5 \times 10^{-2} + \text{OH}^-$
 $\text{NH}_3 = 10^{-2} - (\text{OH}^-)$

Sostituendo i valori nell'espressione della K_b : $K_b = (\text{NH}_4) \times (\text{OH}^-) / (\text{NH}_3)$

$$1.8 \times 10^{-5} = 5 \times 10^{-2} \times (\text{OH}^-) / (10^{-2} - (\text{OH}^-))$$

Poiché OH^- e NH_4^+ provenienti dalla dissociazione di NH_3 sono trascurabili rispetto a 10^{-2} M e $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (la dissociazione stessa è fatta retrocedere dalla presenza di NH_4^+ derivante dal sale), avremo :

$$5 \times 10^{-2} + (\text{OH}^-) = \text{circa } 5 \times 10^{-2}$$

$$\text{sostituendo si avrà: } 1.8 \times 10^{-5} = 5 \times 10^{-2} \times (\text{OH}^-) / 10^{-2}$$

$$10^{-2} - (\text{OH}^-) = \text{circa } 10^{-2}$$

$$(\text{OH}^-) = 3.6 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 8.55$$

A questo punto, visto che uno degli obiettivi era quello di non far precipitare $\text{Mg}(\text{OH})_2$, è necessario calcolare la $[\text{OH}^-]$ affinché non precipiti.



Considerando $[Mg^{2+}] = 10^{-2}$, $[OH^-] = 3 \cdot 10^{-5}$ valore limite per impedire la \downarrow di $Mg(OH)_2$
Questo risultato ci dice che, in presenza di sola NH_3 ($[OH^-] = 4.24 \cdot 10^{-4}$), non saremmo in grado di prevenire la precipitazione di $Mg(OH)_2$.

Calcolo della concentrazione di NH_4Cl necessaria per evitare la precipitazione di un idrossido

Idrossido di magnesio : $Mg(OH)_2$

Abbiamo visto che il valore limite per impedire la precipitazione di magnesio è $[OH^-] = 3 \cdot 10^{-5}$ (valore limite per impedire la \downarrow di $Mg(OH)_2$).

Considerando che $[NH_3] = 10^{-2}$

$$K_b = \frac{(NH_4^+) \cdot (OH^-)}{(NH_3)}$$

$$NH_4^+ = K_b \cdot \frac{(NH_3)}{(OH^-)} = 6 \times 10^{-3}$$

Tale valore di $[NH_4^+]$ è il minimo necessario per prevenire la precipitazione di $Mg(OH)_2$ ed è un valore facilmente ottenibile in pratica essendo i sali di ammonio abbastanza solubili.

Idrossido di ferro : $Fe(OH)_3$

Calculus

Calcolo della (NH_4Cl) necessaria ad impedire la precipitazione di $Fe(OH)_3$



$$K_{ps} = 5 \times 10^{-38}$$

$$K_{ps} = (Fe^{3+}) \cdot (OH^-)^3$$

$$(OH^-)^3 = K_{ps} / (Fe^{3+})$$

$$x^3 = 5 \times 10^{-38} / 10^{-2}$$

$$x = 10^{-12}$$

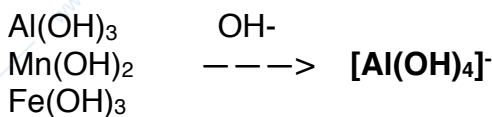
$$K_{ps} = (NH_4^+) \cdot (OH^-) / (NH_3)$$

$$1,8 \times 10^{-5} = (NH_4^+) \cdot 10^{-12} / 10^{-2}$$

$$(NH_4^+) = 1,8 \times 10^5 \times 10^{-2} / 10^{12} = 10^{-7} / 10^{-12} = 1 / 10^{-5}$$

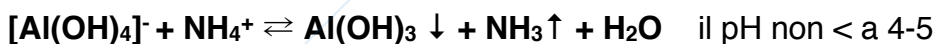
una concentrazione troppo alta per poter essere raggiunta, $Fe(OH)_3$ precipita

Separazione dell'alluminio da ferro e manganese



Una volta che tutti questi idrossidi (alluminio, manganese, ferro) sono precipitati, devono essere separati. Trattando con un eccesso di OH^- , posso separare $Al(OH)_3$, perchè l'idrossido di alluminio è capace di reagire con OH^- per dare luogo a tetraidrossido alluminato $[Al(OH)_4]^-$; grazie al fatto che $Al(OH)_3$ è una specie anfotera.

Precipitazione dell'alluminio sotto forma di idrossido



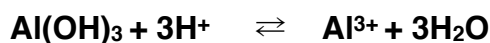
L'eventuale eccesso di NH_4Cl viene allontanato per trattamento con H_2O : NH_4Cl si scioglie, $Al(OH)_3$ no.

RICONOSCIMENTO DELL' ALLUMINIO

Questo saggio di riconoscimento viene effettuato con alluminon, un reattivo specifico che rientra in un gruppo di reattivi di natura organica e che hanno la caratteristica di dare composti molto colorati quando il composto da riconoscere (in questo caso $\text{Al}(\text{OH})_3$) si forma in loro presenza.

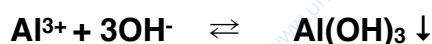
Il prodotto che si forma è un prodotto di assorbimento, che non ha una stechiometria precisa e prende il nome di lacca.

1. Si riporta in soluzione l'alluminio per trattamento con HCl



2. Dopo aver concentrato (scaldando) si aggiunge il reattivo

3. Si precipita l'alluminio sotto forma di idrossido per trattamento con acetato e carbonato di ammonio (pH di riferimento 5-9)



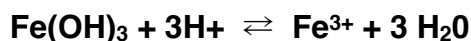
4. Si ha la formazione di una **lacca rosso-ciliegia**

ANALISI DEL FERRO

Una volta che ho fatto il riconoscimento dell'alluminio, devo fare il riconoscimento del ferro. I due saggi successivi devono essere entrambi positivi e senza dubbio.

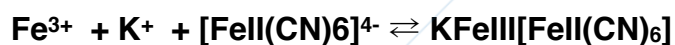
Si tratto il precipitato con HCl 2N : $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

La soluzione dovrebbe essere incolore. Se giallo ruggine, lo ione esaacquoferrico ha subito parziale idrolisi.



Lo ione Fe^{3+} può essere identificato mediante due tipi di saggi (quindi su due aliquote della soluzione) :

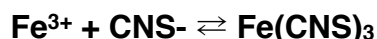
- a) Reazione con ferrocianuro di potassio $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



$\text{KFeIII}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ferrocianuro ferrico, precipitato blu. Blu di prussia o azzurro di Berlino.

Ci sono due atomi di ferro che hanno due numeri di ossidazione diversi: il **ferro II** proviene dal reattivo ferro cianuro, il **ferro III** proviene del Fe^{3+} presente in soluzione.

- b) Reazione con tiocianato di potassio (KCNS)

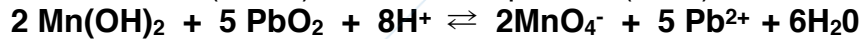


$\text{Fe}(\text{CNS})_3$, tiocianato ferrico. Precipitato rosso. Il complesso può essere estratto in etere dove da una colorazione rossa.

Due spatolate del sale di ammonio o potassio e 2-3mL di etere garantiscono in genere la formazione del precipitato e la sua estrazione ad opera del solvente organica.

RICERCA MANGANESE

Trattamento con acido nitroso (HNO_2) e biossido di piombo (PbO_2).



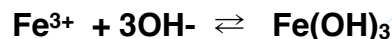
MnO_4^- : Ione permanganato, colorazione violetta.

Non è una reazione favorita, si vede rispetto al potenziale redox (1,2 e 1,75). La reazione è leggermente spostata verso sinistra.

Perché questa reazione possa avvenire, ho bisogno di un eccesso di ossidante (biossido di piombo), scaldare, in modo da dare la possibilità alla reazione di avvenire!

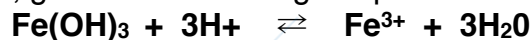
IL COMPORTAMENTO DEGLI IDROSSIDI

► Gli idrossidi di tutti i metalli, eccetto quelli dei metalli alcalini, di calcio e di bario sono poco solubili e vengono precipitati dalle soluzioni dei corrispondenti sali per aggiunta di alcali.



L'insolubilità degli idrossidi significa che il legame tra il catione e lo ione OH^- è molto forte.

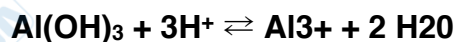
► Per trattamento con acidi, gli idrossidi si sciolgono più o meno facilmente.



Gli ioni H^+ attraggono gli ioni OH^- abbastanza fortemente da formare H_2O , lasciando passare il catione in soluzione.

► Gli idrossidi di alcuni metalli si ridisciolgono non solo negli acidi, ma anche in eccesso di alcali

►



L'idrossido lega a sé altri ioni OH^- formando un anione complesso solubile detto idrossimetallato Al(OH)_4^-

Gli idrossidi che si comportano così vengono detti **idrossidi anfoteri**.

Negli idrossidi anfoteri si possono avere, contemporaneamente, l'equilibrio di dissociazione acida e basica.

Questo dipende dal fatto che la polarizzazione dello ione idrossido da parte del catione non è né troppo forte né troppo debole.

In ambiente acido l'idrossido si comporta come base rompendo il legame *a*, in ambiente basico si comporta come acido rompendo il legame *b*.

Cause dell'anfoterismo:

- Elevata densità di carica : cationi con piccolo raggio e alta carica esercitano una elevata forza di attrazione sulle molecole circostanti
- Elettronegatività intermedia : i metalli che formano ossidi e idrossidi anfoteri si trovano in una zona compresa tra i metalli e i non metalli.

Idrossidi basici

Sono formati da metalli alcalini e alcalino terrosi.

Es. LiOH (idrossido di litio), NaOH (idrossido di sodio), ecc.

Le caratteristiche generali di tali idrossidi sono le seguenti :

- Elementi a bassa elettronegatività (elettropositivi)
- Differenza di elettronegatività elevata tra ossigeno e catione metallico. La coppia di elettroni tra metallo e ossigeno è fermamente legata all'atomo. Es : Na \rightarrow OH⁻
- Molto dissociati in catione metallico e ione idrossido
- Molto solubili in acqua

Ossiacidi e anidridi

Sono formati da non metalli. Es. HClO (acido ipocloroso)

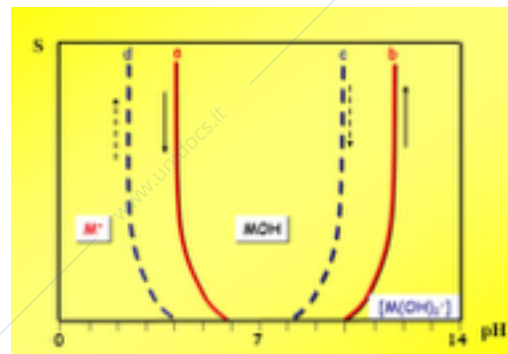
Le caratteristiche generali degli ossiacidi sono le seguenti :

- Elementi ad alta elettronegatività (il catione attrae gli elettroni condivisi con l'ossigeno, che a sua volta attrae gli elettroni condivisi con l'idrogeno; il protone può allontanarsi facilmente).
- Differenza di elettronegatività molto bassa tra ossigeno e catione. La coppia di elettroni tra non metallo e ossigeno è attratta dal non metallo. A sua volta l'ossigeno attrae fortemente gli elettroni che ha in comune con l'idrogeno. Es. Cl \leftarrow O \leftarrow H

In soluzione acquosa abbiamo $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$

- Molto dissociati in protone e base coniugata
- Solubili in acqua

CURVA DI SOLUBILITÀ DI UN IDROSSIDO ANFOTERO



Perché i rami « c » e « d » non coincidono con i rami « b » e « a » ?

Perché gli idrossidi subiscono spesso il fenomeno dell'invecchiamento, cioè si trasformano in forme addensate che richiedono per la ridissoluzione un pH diverso a quello di precipitazione.

Partendo da una soluzione acida contenente il catione metallico e aumentando il pH \rightarrow a = precipitazione dell'idrossido, b = ridissoluzione dell'idrossido.

Partendo da una soluzione basica contenente l'idrossimetallato e diminuendo il pH \rightarrow c = precipitazione dell'idrossido, d = ridissoluzione dell'idrossido

➤ Calcolo del pH di precipitazione dell'idrossido di alluminio partendo da una soluzione acida Al^{3+}

Calcolo del pH di precipitazione dell'idrossido di alluminio partendo da una soluzione acida (Al^{3+})

$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 OH^-$

$K_{sp} = [Al^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-37}$

$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[Al^{3+}]}}$

$[Al^{3+}] = 10^{-2}$
 $[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-37}}{10^{-2}}} = \sqrt[3]{10^{-35}} = 10^{-12}$ → $pOH = 12$ → $pH = 4$

$[Al^{3+}] = 10^{-5}$
 $[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-37}}{10^{-5}}} = \sqrt[3]{10^{-32}} = 10^{-11}$ → $pOH = 11$ → $pH = 5$

A pH = 4
 $[Al^{3+}] = 10^{-2}$ Inizio precipitazione idrossido

A pH = 5
 $[Al^{3+}] = 10^{-5}$ Fine precipitazione idrossido

➤ Calcolo del pH di precipitazione dell'idrossido di alluminio partendo da una soluzione basica $Al(OH)_4^-$

Calcolo del pH di precipitazione dell'idrossido di alluminio partendo da una soluzione basica ($Al(OH)_4^-$)

$Al(OH)_3(s) + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$

$K_{s2} = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]} = 10^1$

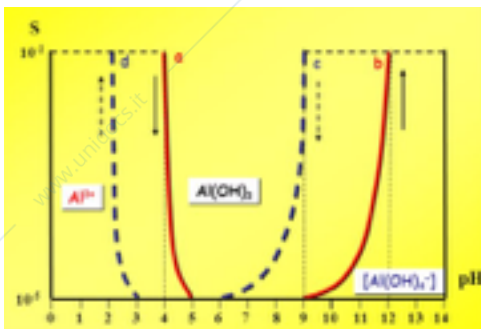
$[OH^-] = \frac{[Al(OH)_4^-]}{K_{s2}}$

$[Al(OH)_4^-] = 10^{-2}$
 $[OH^-] = \frac{10^{-2}}{10^1} = 10^{-3}$ → $pOH = 3$ → $pH = 11$

$[Al(OH)_4^-] = 10^{-5}$
 $[OH^-] = \frac{10^{-5}}{10^1} = 10^{-6}$ → $pOH = 6$ → $pH = 8$

A pH = 11
 $[Al(OH)_4^-] = 10^{-2}$ Inizio precipitazione idrossido

A pH = 8
 $[Al(OH)_4^-] = 10^{-5}$ Fine precipitazione idrossido



A pH = 9 $[Al(OH)_3] = 10^{-15}/[H^+] = 10^{-15}/10^{-9} = 10^{-6}$	L'idrossido è completamente sciolto
A pH = 8 $[Al(OH)_3] = 10^{-15}/[H^+] = 10^{-15}/10^{-8} = 10^{-7}$	L'idrossido comincia a precipitare
A pH = 6 $[Al(OH)_3] = 10^{-15}/[H^+] = 10^{-15}/10^{-6} = 10^{-9}$	L'idrossido è completamente precipitato

IV GRUPPO

Il **quarto gruppo analitico** comprende i cationi che, esclusi quelli dei gruppi precedenti, non vengono precipitati né dal solfuro di idrogeno a $pH \approx 0.5$, né dalla soluzione tampone idrossido di ammonio/ cloruro di ammonio; essi sono: **zinco (II), cobalto (II), nichel (II) e manganese (II)**.

Le condizioni che devono essere stabilite per la precipitazione dei cationi del IV gruppo sono :

- Una sufficiente concentrazione degli ioni S^{2-}
- Una concentrazione controllata degli ioni OH^- per evitare la precipitazione del $Mg(OH)_2$

Per soddisfare la seconda condizione si tampona la soluzione con un largo eccesso di ioni ammonio : $(OH^-)(NH_4^+)/NH_3 = K_b$

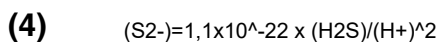
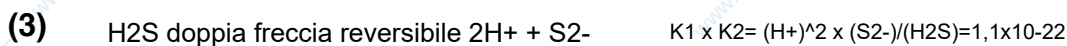
In ambiente ammoniacale i cationi del IV gruppo sono sotto forma di ammino-complexi.

Meccanismo di precipitazione dei solfuri

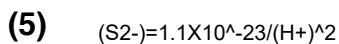
Gli ioni S^{2-} necessari per la precipitazione dei solfuri sono forniti dall'acido solfidrico H_2S , un bibasico molto debole, che si ionizza secondo i seguenti equilibri :



Combinando la (1) con la (2) si ottiene :



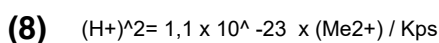
Dato che una soluzione acquosa satura di H_2S a temperatura ambiente alla pressione di 1 atmosfera è approssimativamente 0,1 molare, si ha :



Per un dato metallo (Me^{2+}) la K_{ps} è data dalla relazione :



Sostituendo nella (7) il valore di S^{2-} della (5) si ha :



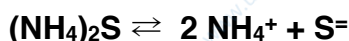
Riassumendo la concentrazione di ioni solfuro necessari per la precipitazione di un solfuro generico di formula MeS : $(7) (S^{2-}) = K_{ps} / (Me^{2+})$

pH di precipitazione di un solfuro : $(H^+)^2 = 1.1 \times 10^{-23} \times (Me^{2+}) / K_{ps}$

Precipitazione dei solfuri del IV gruppo

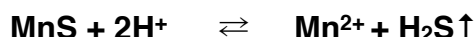
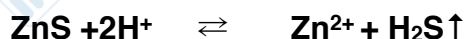
La soluzione proveniente dal 3° gruppo si trova in ambiente ammoniacale tamponato intorno a $pH=9$.

L'aggiunta del reattivo precipitante, $(NH_4)_2S$ (solfuro di ammonio) libera in soluzione un'alta concentrazione di ioni solfuro provocando la precipitazione di quei solfuri insolubili che non avevano raggiunto la K_{ps} al pH di precipitazione dei solfuri del 2° gruppo.



Gli idrossidi di Zn e Mn:

Trattando i solfuri in ambiente acido questi passano in soluzione liberando acido solfidrico :

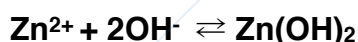


H₂S va eliminato in modo che, in seguito all'aggiunta successiva di NaOH non si verifichi nuovamente la precipitazione dei due cationi come solfuri.

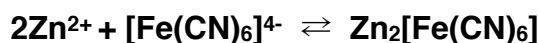
Per aggiunta di NaOH fino a pH nettamente alcalino, il manganese precipita come idrossido : $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2$

Sul quale si fa la conferma con PbO₂.

Nelle stesse condizioni, lo zinco dà prima l'idrossido (anfotero) che, in eccesso di OH⁻, fornisce lo ione tetraidrossizincato, solubile :



Riacidificando la soluzione con acido acetico fino a pH 6 e trattando con ferrocianuro di potassio si ottiene un sale bianco (se secco e teorico) che può anche essere bianco-verde o verde-bianco :



V GRUPPO

Il **quinto gruppo analitico** comprende i cationi che, non essendo stati precipitati dai reattivi dei gruppi precedenti vengono precipitati dal carbonato di ammonio in soluzione tamponata di idrossido di ammonio/cloruro di ammonio a pH ≈ 9 ; essi sono: **calcio (II), stronzio (II) e bario (II)**.

La soluzione proveniente dal 4° gruppo viene posta in una capsula e trattata con CH₃COOH conc. (pH 4-5), riscaldata e concentrata. L'eventuale residuo che si forma viene allontanato. Devo ottenere una soluzione limpida e incolore.

I carbonati che possono precipitare al V gruppo sono:

MgCO₃ (carbonato di magnesio) di colore bianco → K_{ps} = 4·10⁻⁵

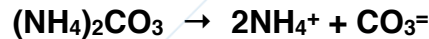
CaCO₃ (carbonato di calcio) di colore bianco → K_{ps} = 4.7·10⁻⁹

BaCO₃ (carbonato di bario) di colore bianco → K_{ps} = 1.6·10⁻⁹

Il carbonato di magnesio MgCO₃ è il più solubile dei 3 :

- Precipitazione dei carbonati di calcio e bario con il magnesio che rimane in soluzione.
- Precipitazione di tutti e 3 i carbonati (si lavora a freddo, in presenza di alcool etilico)

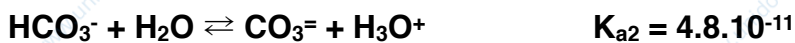
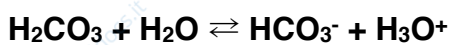
Il reattivo precipitante è il carbonato d'ammonio, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.



- a) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
 b) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3$

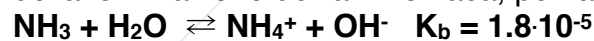
L'equilibrio **a)** rappresenta l'idrolisi del carbonato, cioè la reazione di comportamento da base dello ione CO_3^{2-} .

Considerando gli equilibri di idrolisi dell'acido carbonico :



Per l'equilibrio **a)** avremo : $K_{\text{eqa}} = K_w/K_{a2} = 10^{-14}/4.8 \cdot 10^{-11} = 2.08 \cdot 10^{-4}$

L'equilibrio **b)** è l'inverso della ionizzazione dell'ammoniaca, per la quale:



Pertanto avremo: $K_{\text{eqb}} = 1/K_b = 1/1.8 \cdot 10^{-5} = 5.5 \cdot 10^4$

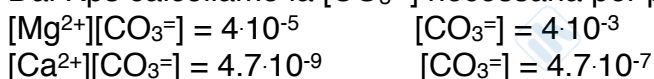
L'equilibrio complessivo **c)** avrà come costante di equilibrio: $K_{\text{eqc}} = K_{\text{eqa}} \cdot K_{\text{eqb}} = 11.7$



Se consideriamo questo equilibrio, risulta evidente che la concentrazione dello ione precipitante CO_3^{2-} è condizionata dalla concentrazione di NH_4^+ presente nella soluzione. Infatti, facendo aumentare la concentrazione di NH_4^+ la concentrazione di CO_3^{2-} diminuisce; posso sfruttare questo fenomeno per evitare la precipitazione di MgCO_3 .

Supponiamo di avere: $[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$. $[\text{NH}_3] = 10^{-1} \text{ M}$. $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-1} \text{ M}$

Dal Kps calcoliamo la $[\text{CO}_3^{2-}]$ necessaria per precipitare i due carbonati :



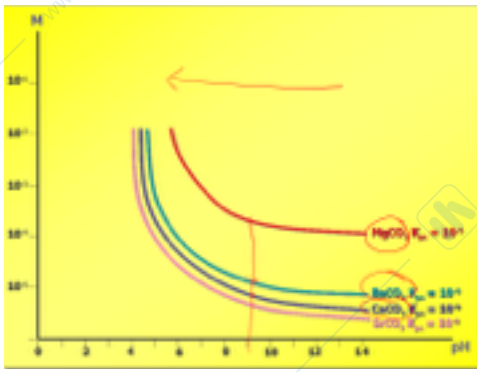
Dalla K_{eqc} , impostando $[\text{NH}_3] = 10^{-1} \text{ M}$ e $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-1} \text{ M}$, calcoliamo la $[\text{NH}_4^+]$ necessaria per impedire la precipitazione dei due sali:

Per MgCO_3 : $[\text{NH}_4^+] = 2.1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

Per CaCO_3 : $[\text{NH}_4^+] = 1818 \text{ M}$

Questi sali, derivanti da un acido molto debole, hanno una solubilità che comincia ad aumentare già partendo da elevati valori del pH. Tuttavia, ad un determinato pH la

solubilità dei carbonati di Ca, Sr e Ba è minore di quella del MgCO₃ perché hanno un più basso prodotto di solubilità.



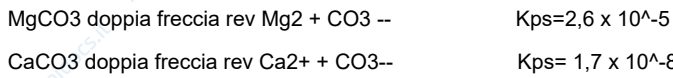
ESERCIZIO

Il carbonato di magnesio (K_{ps} = 2.6 · 10⁻⁵) è più solubile del carbonato di calcio (K_{ps} = 1.7 · 10⁻⁸).

Dalle soluzioni contenenti ioni Ca²⁺ Mg²⁺ e CO₃²⁻ avviene quindi normalmente la precipitazione di CaCO₃.

La precipitazione di MgCO₃ anziché di CaCO₃ può avvenire soltanto a condizione che la concentrazione degli ioni Mg²⁺ sia molto maggiore di quella degli ioni Ca²⁺.

Calcolare quale debba essere il rapporto [Mg²⁺]/[Ca²⁺] perché avvenga la precipitazione di MgCO₃.



(Mg²⁺)/(Ca²⁺) perchè avvenga la precipitazione del MgCO₃?

$$\frac{[Mg^{2+}][CO_3^{2-}]}{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]} = \frac{2,6 \times 10^{-5}}{1,7 \times 10^{-8}}$$

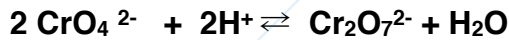
$$2,6 \times 10^{-5} / 1,7 \times 10^{-8} = [Mg^{2+}][CO_3^{2-}] / [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$[Mg^{2+}] / [Ca^{2+}] = 1500$$

Trattamento con reattivo di Caron Raquet (NH₄)₂Cr₂O₇ in (CH₃COOH)

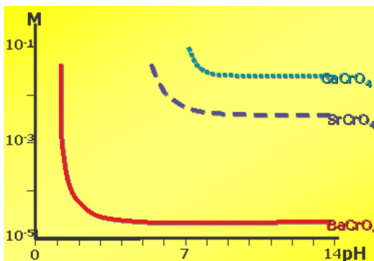
Il reattivo di Caron-Raquet è un reattivo molto specifico per la precipitazione del bario. Si tratta di bicromato di ammonio in acetato di ammonio [(NH₄)₂Cr₂O₇ in CH₃COONH₄].

Nel reattivo di Caron Raquet la concentrazione degli ioni CrO₄²⁻ è regolata. Infatti, in soluzione acetica, la loro concentrazione è bassa poiché l'equilibrio è spostato verso la formazione del bicromato.



BaCrO₄ è il cromato di bario, pp giallo molto intenso. Possiamo confermare la presenza del bario con il saggio alla fiamma (colorazione verde).

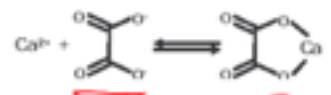
Il cromato di bario è più insolubile che il cromato di calcio. Si vede con il K_{ps}.



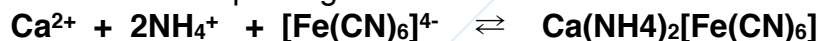
RICERCA DEL CALCIO

Ci sono due saggi per il riconoscimento del calcio,

- a) Reazione con NH₄OH e ossalato d'ammonio : si forma l'ossalato di calcio che è un precipitato bianco.



- b) Reazione con ferrocianuro d'ammonio : Si forma il ferrocianuro di calcio e ammonio. Precipitato giallo chiaro.

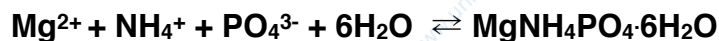
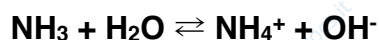
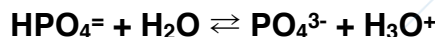


Sui sali di calcio precipitati è possibile confermare la presenza del calcio con il saggio alla fiamma.

ANALISI DEL MAGNESIO

Per identificare Mg^{2+} , che ha vari sali insolubili (idrossido, carbonato fosfato), uso un sale particolare, il fosfato ammonico magnesiaco, che precipita cristallino a differenza di altri sali di Mg^{2+} che sono amorfi e quindi molto impuri.

In soluzione ho ioni Mg^{2+} e l'anione PO_4^{3-} nelle sue forma idrogenate. Occorre quindi cambiare ambiente, con NH_3 fino a pH 9-10. In questo modo alzo la $[\text{PO}_4^{3-}]$ e si forma MgNH_4PO_4 .

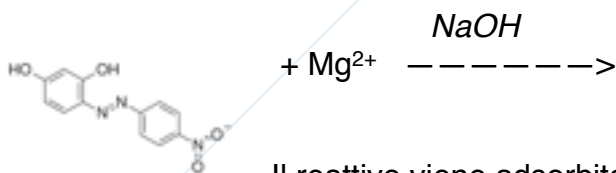


Talvolta il precipitato può essere amorfo fioccoso e quindi va sempre confermato.

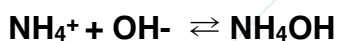
Trattamento con magneson (para nitrobenzenazoresorcinolo).

Il **magneson** è un composto organico utilizzato nei saggi chimici di riconoscimento.

Peculiare è la sua proprietà di venire adsorbito dall'idrossido di magnesio in soluzione acquosa dando come precipitati delle masserelle gelatinose (fiocchi) insolubili di colore blu fiordaliso. Viene anche utilizzato come indicatore cromatico del pH.



Il reattivo viene adsorbito sulla superficie del precipitato di $\text{Mg}(\text{OH})_2$. In presenza di elevate concentrazioni di ioni ammoniacali, la soluzione può diventare meno basica e la colorazione data dal reattivo meno evidente.



NB: Non confondere la colorazione azzurra data dal complesso con quella violacea che dà il solo reattivo in soluzione basica.

Il saggio è positivo quando si ha una colorazione blu.

VI GRUPPO

Il **sesto gruppo analitico**, infine, comprende i cationi che non vengono precipitati da nessuno dei reattivi dei gruppi precedenti e cioè : **il magnesio, tutti i cationi alcalini e, inoltre, lo stesso ammonio.**

Tali cationi non hanno un reattivo comune di precipitazione e vengono ricercati con reazioni specifiche.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

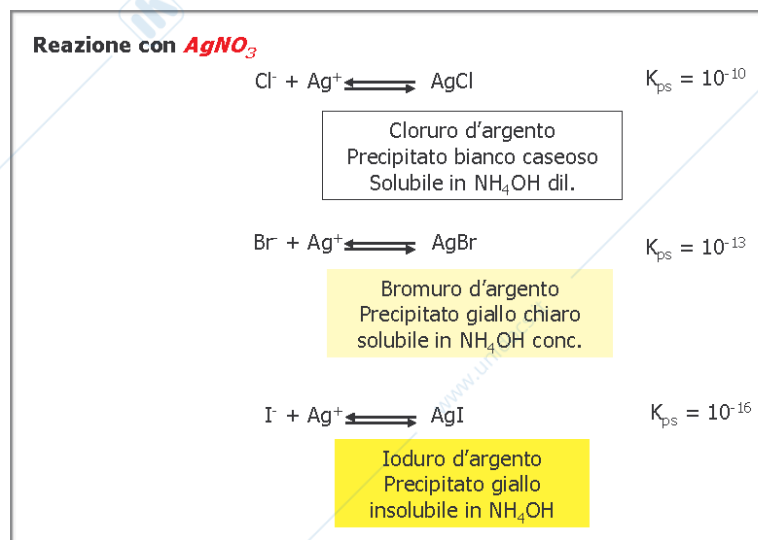
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

RICERCA SISTEMATICA DEGLI ANIONI

ALOGENURI

Preparare la soluzione acquosa della sostanza incognita, acidificare con HNO_3 fino a pH 0 e aggiungere 10-20 gocce di AgNO_3 soluzione.

Se si forma un \downarrow significa che almeno uno dei 3 alogenuri è presente.



Per il riconoscimento dei singoli alogenuri si sfrutta, oltre al loro colore **la loro diversa solubilità in NH_3** . Essa, infatti, sottraendo ioni Ag^+ per formazione dell'amminocomplesso, rappresenta un equilibrio alternativo.

Questa reazione è un tipico esempio di **DISSOLUZIONE DI UN \downarrow PER FORMAZIONE DI COMPLESSI**.



Vista la sua K_{inst} , il complesso è stabile e l'equilibrio è spostato verso il complesso anche per basse $[\text{Ag}^+]$.

Cloruri

Se la sostanza contiene cloruri, si osserva la formazione di un precipitato bianco (AgCl). La sospensione viene quindi centrifugata (o decantata); si elimina il surnatante e il precipitato viene lavato con H_2O distillata. Il precipitato si scioglie (a differenza di AgBr e AgI) per aggiunta di NH_4OH diluita (4M), per formazione di argento ammoniacale $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Reazione con NH_3 diluita:



Reazione con acido nitrico (HNO_3):



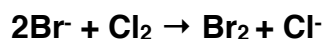
cloruro d'argento precipitato bianco caseoso

Bromuri

Se la sostanza contiene bromuri si osserva la formazione di un precipitato di colore giallo pallido (AgBr). La sospensione viene quindi centrifugata. Si elimina il surnatante ed il precipitato viene lavato con H₂O distillata. Il precipitato si scioglie per aggiunta di NH₄OH conc. per formazione di argento ammoniacale [Ag(NH₃)₂]⁺.

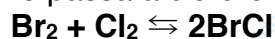
Prova di conferma della presenza dei Br⁻:

Preparare una nuova soluzione acquosa di sale, acidificare con H₂SO₄ dil; aggiungere alcune gocce di acqua di cloro: si osserva una colorazione giallo-bruna per formazione di Br₂.



Aggiungendo 1 mL di CH₂Cl₂ (o cloroformio) e agitando, la fase sottostante (organica) si colora di arancio. Ho il passaggio del bromo dalla soluzione acquosa alla soluzione organica.

In eccesso di acqua di cloro: il bromo passa a cloruro di bromo



cloruro di bromo, colore giallo vinoso pallido.

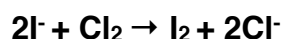
Nel cloruro di bromo (BrCl) Br ha n.o. +1, Cl ha n.o. -1

Ioduri

Se la sostanza contiene ioduri, si osserva la formazione di un precipitato di colore giallo (AgI). La sospensione viene quindi centrifugata (o decantata); si elimina il surnatante e il precipitato viene lavato con H₂O distillata. Aggiungere NH₄OH concentrata: il precipitato risulta insolubile.

Prova di conferma della presenza degli I⁻:

Preparare una nuova soluzione acquosa del sale, acidificare con H₂SO₄ dil, aggiungere alcune gocce di acqua di cloro: si osserva una colorazione bruna per formazione di I₂. Aggiungendo 1 ml di CH₂Cl₂ (diclorometano) o CHCl₃ (cloroformio) e agitando, la fase organica (sottostante) si **colora di viola**. Lo ioduro si ossida ed il cloro si riduce.



In eccesso di acqua di cloro:



L'acqua di cloro va ad ossidare ulteriormente lo iodio ad ioni iodati ed il cloro si riduce da Cl₂ a Cl⁻. Lo ione iodato è incolore.

ESERCIZIO

Calcolare la concentrazione di NH₃ richiesta per ridisciogliere completamente 0.01 mol di AgBr in 1L di soluzione.

Analisi di una miscela di alogenuri:

Precipitazione frazionata:

Se due anioni formano sali poco solubili con lo stesso catione (oppure due cationi formano sali poco solubili con lo stesso anione) il sale meno solubile è il primo a precipitare quando la soluzione che contiene entrambi viene trattata con il reattivo precipitante.

Più in generale si può dire che precipiterà per primo il sale che necessita della minore concentrazione di reattivo precipitante per raggiungere le condizioni di saturazione.

Per precipitazione frazionata esattamente si intende che la precipitazione del sale meno solubile (che precipita per primo) sia completa prima che inizi a precipitare il secondo sale (quello più solubile).

Non sempre è possibile ottenere una precipitazione frazionata di due sali; tutto infatti dipende dalla **concentrazione iniziale delle due specie ioniche in soluzione, dal valore dei K_{ps}** dei rispettivi sali e **dalla loro stechiometria** (per gli alogenuri di argento la stechiometria è la stessa).

Per gli alogenuri:

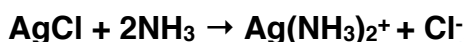
Si basa sul fatto che, trattando una soluzione contenente tutti e tre gli alogenuri con AgNO_3 goccia a goccia, precipita prima AgI giallo, che è il meno solubile, poi AgBr giallo chiaro e quindi AgCl bianco.

Praticamente, questo viene ottenuto aggiungendo il reattivo goccia a goccia, centrifugando e procedendo ad una nuova aggiunta. Piano piano si ottiene un precipitato a strati, in cui si possono riconoscere i colori relativi ai 3 alogenuri.

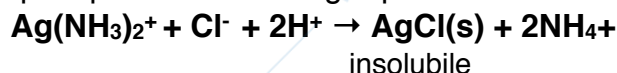
Ridissoluzione selettiva di una miscela di alogenuri di argento

Si sfrutta la diversa solubilità in ammoniaca dei sali di argento precipitati per aggiunta di AgNO_3 .

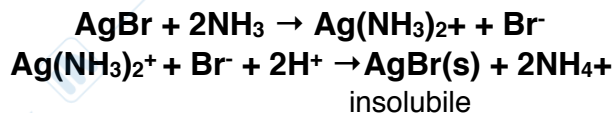
Una volta ottenuto il precipitato misto di cloruro, bromuro e ioduro di argento, questo viene centrifugato e lavato con acqua deionizzata. Trattando il precipitato con ammoniaca diluita si scioglierà AgCl :



Da questa soluzione si riprecipita facilmente AgCl per acidificazione con HNO₃:



Se il residuo della primo tubo da saggio viene ora trattato con ammoniaca concentrata, si riporta in soluzione AgBr come complesso diamminoargento, da cui riprecipita AgBr acidificando con HNO₃:



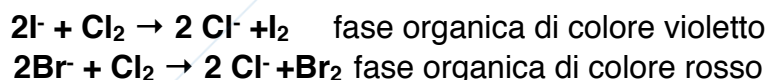
Un eventuale residuo che non si è sciolto neppure in ammoniaca concentrata sarà costituito da AgI.

Ossidazione selettiva di una miscela di alogenuri:

Si basa sul diverso potenziale di ossido-riduzione degli alogenuri.

La soluzione, acidificata con H₂SO₄ diluito, viene addizionata di cloroformio, trattata con acqua di cloro goccia a goccia, e dibattuta dopo ogni aggiunta. In presenza di iodio (la specie più facilmente ossidabile, potenziale redox +0,54) il solvente organico si colora in violetto. Continuando ad aggiungere acqua di cloro si ossida anche il bromo e il solvente organico si colora di rosso-arancio.

Ossidazione in 2 fasi, dello ioduro a iodio e dello bromo a bromo.

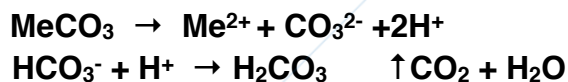


CARBONATI E BICARBONATI

Il **saggio** si basa sulla solubilizzazione in acidi dei carbonati con sviluppo di CO₂.

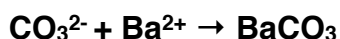
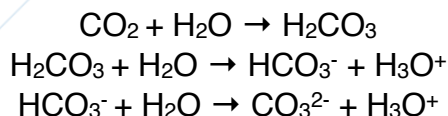
Si prende un generico carbonato, sarà in equilibrio con i propri ioni. Se si tratta il carbonato con un'acido, gli ioni H⁺ vanno a reagire con CO₃²⁻ per dare HCO₃⁻.

Questo in ambiente acido dà luogo all'acido carbonico, che si dissocia dando luogo alla formazione di CO₂ e H₂O.



Questa viene evidenziata facendola gorgogliare in una soluzione contenente cationi in grado di dare un carbonato insolubile (es. Ba²⁺), formazione di un precipitato di carbonato di bario di colore bianco.

Per via secca l'abbiamo già vista quando abbiamo evidenziato la liberazione di CO₂ dal tubicino (riscaldamento del NaHCO₃).



Procedura:

Si prendono 2 provette. In una si mette l'incognito e si tratta con acido. Si tappa immediatamente con la doppia squadra munita di tappo di gomma e si fa arrivare la CO_2 nella seconda provetta contenente acqua di barite. Si scalda la prima provetta a b.m. per alcuni minuti. In presenza di carbonati si osserva un intorbidamento bianco della soluzione per formazione di BaCO_3 .

L'intorbidamento scompare per aggiunta di CH_3COOH , il carbonato di bario è solubile. Questa conferma è fondamentale per distinguere BaCO_3 dall'eventuale BaSO_3 che si formerebbe in presenza di solfiti nell'incognito e che è insolubile in CH_3COOH .

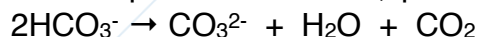
Distinzione carbonati/bicarbonati:

a) misura del pH della soluzione acquosa della sostanza:

- carbonato alcalino: $\text{pH} > 10$
- bicarbonato alcalino: $\text{pH} \approx 8.5$.

b) reazione con MgSO_4 : in presenza di **carbonati**, la soluzione acquosa della sostanza incognita, trattata con una soluzione di MgSO_4 , presenta un precipitato bianco di MgCO_3 ; $\text{CO}_3^{2-} + \text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{MgCO}_3$

una soluzione acquosa di un **bicarbonato**, trattata nelle stesse condizioni, non dà luogo alla formazione di precipitato, se non dopo riscaldamento, per conversione bicarbonato carbonato.

**Possibili cationi**

Carbonati: potassio, sodio

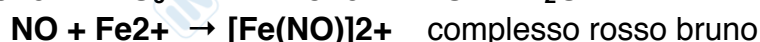
Bicarbonati: ammonio, potassio, sodio

ANIONI CONTENENTI AZOTO**Nitrati****1. Saggio dell'anello bruno**

Alla soluzione acquosa, acidificata con H_2SO_4 dil., si aggiungono alcune gocce di una soluzione satura di FeSO_4 . Tenendo inclinata la provetta, versare cautamente alcune gocce di H_2SO_4 conc. lungo le pareti. In presenza di nitrati si forma un anello bruno alla superficie di separazione tra lo strato di acido solforico (stratificato sul fondo della provetta) e la soluzione.

(N.B.: interferiscono bromuri e ioduri che in presenza di H_2SO_4 liberano I_2 e Br_2).

Il ferro viene ossidato a Fe^{3+} e lo ione nitrato si riduce a NO



I nitriti all'aggiunta di H_2SO_4 dil. danno fumi giallo rossi e per aggiunta di FeSO_4 la soluzione si intorbida bruna.

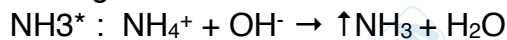
Possibili cationi: argento, potassio

2. Saggio con la lega di DEVARDA

Una miscela di polveri metalliche costituita dal 50% di Cu, 45% di Al e 5% di Zn.

La reazione avviene per effetto dello zinco, il resto della miscela serve come diluente (rame) perché essendo la reazione di riduzione molto violenta, durante la liberazione di ammoniaca, il contenuto della provetta potrebbe fuoriuscire.

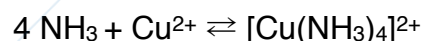
L'incognito viene trattato con 2mL di NaOH e si riscalda fino alla eventuale scomparsa di



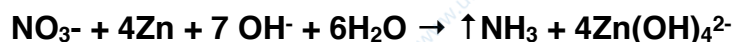
Si raffredda e, cautamente, si aggiunge una spatola di lega di Devarda.

Subito o dopo riscaldamento, in presenza di nitrati, si sviluppa NH₃. Lo zinco si ossida ed in ambiente alcalino da luogo al tetraidrossizincato e lo ione nitrato (n.o +5) si riduce ad ammoniaca (n.o -3). Si può evidenziare con vari metodi la liberazione di NH₃.

Possiamo esporre i vapori provenienti dalla mia miscela di reazione un pezzo di carta da filtro imbevuta da una soluzione contenente ioni rameici:

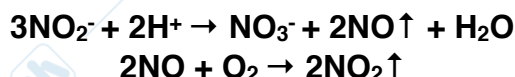


La stessa reazione è data dai nitriti.



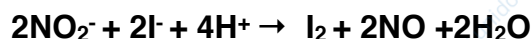
Nitriti

1. Trattare una p.d.s. della sostanza da analizzare in una provetta con ≈ 1 ml di H₂SO₄ dil.: in presenza di nitriti si osserva effervescenza e sviluppo di vapori nitrosi rosso-bruni



2. Reazione molto specifica per i nitriti:

Trattare una p.d.s. della sostanza da analizzare in una provetta con ≈ 1 ml di CH₃COOH dil. e aggiungere alcuni cristalli di KI e due volumi di CH₂Cl₂ (o cloroformio). In presenza di nitriti la fase organica si colora di viola per formazione di iodio.

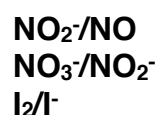


Possibili cationi: sodio

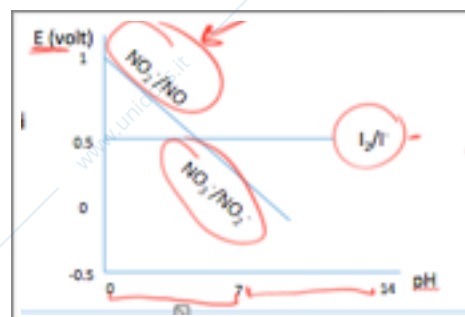
I **nitriti** possono agire come ossidanti: $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

Oppure come riducenti: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Se consideriamo il potenziale redox delle coppie,

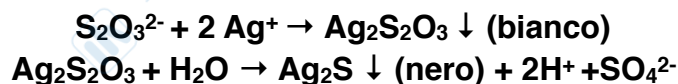


in funzione del pH, risulta che: in **ambiente acido** i nitriti si riducono a NO e di conseguenza ossidano gli ioduri a iodio, in **ambiente neutro o alcalino** è lo iodo si riduce ad ioni ioduri e che ossida i nitriti a nitrati.



NB.**Prova di conferma della presenza dei $S_2O_3^{2-}$**

1. Preparare una nuova soluzione acquosa, neutra o leggermente alcalina, del sale e trattarla con alcune gocce di $AgNO_3$: si osserva la formazione di un precipitato bianco di $Ag_2S_2O_3$, tiosolfato di argento (A) che nel tempo si trasforma in Ag_2S (solfuro di argento) nero (B) e nello stesso tempo da luogo a SO_4^{2-}



Lo solfuro di argento insieme allo ioduro di argento sono ioni di argento che risultano insolubili in NH_3 conc.

2. Per riscaldamento a secco (prova in tubicino) i tiosolfati danno un sublimato giallo di zolfo.

Possibili cationi: sodio**Solfati**

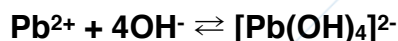
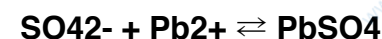
Alla soluzione acquosa, trattata con un eguale volume di HCl 2M, si aggiungono alcune gc. di $BaCl_2$ al 10%. In presenza di solfati si ha la formazione di un precipitato bianco di $BaSO_4$ (insolubile in HCl conc.). A questo punto per verificare la presenza di $BaSO_4$, centrifugo il precipitato e vado a provare la sua solubilità in HCl .

Se è insolubile allora è presente solfato di bario, invece se risulta solubile è presente un'altra cosa. È molto importante verificare perché molte persone sbagliano pensando che si tratta di $BaSO_4$ può essere anche $BaCO_3$ solubile in HCl o CH_3COOH .

L'eventuale interferenza di $BaCl_2$ viene eliminata trattando il \downarrow con H_2O a caldo.

Prova di conferma della presenza dei SO_4^{2-}

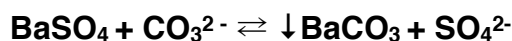
Preparare una nuova soluzione acquosa del sale, acidificare con acido acetico, e aggiungere alcune gc. di piombo acetato. In presenza di solfati si forma un precipitato bianco di piombo solfato, solubile in $NaOH$ dil. e si forma lo ione piombito che è solubile.

**Possibili cationi:**

alluminio, ferro (II), magnesio, manganese, potassio, sodio, zinco

Un solfato particolare : $BaSO_4$, non può essere verificato con la conferma precedentemente citata.

Inizialmente si fa una interconversione a carbonato (cercando di trasformarlo in qualcosa di più trattabile) trattando 2-3 p.d.s con ≈ 10 ml di Na_2CO_3 1M (o anche satura) e scaldando su reticella all'ebollizione per 10 minuti (mantenere il volume costante per aggiunta di H_2O).



In questo caso sto cercando di trasformare un sale molto insolubile in un sale un pochino meno insolubile. Devo agire spingendo la reazione verso destra. Questo è reso possibile lavorando in eccesso di reattivo, a caldo e per tempi prolungati.

Alla fine della reazione per andare a cercare la presenza degli ioni bario e solfato, vado a centrifugare o a filtrare la sospensione. Da una parte avrò un residuo solido di BaCO_3 e dall'altra avrò una fase liquida di SO_4^{2-}

Analisi del filtrato: ricerca SO_4^{2-}

SO_4^{2-} si tratta con HCl o cloruro di bario e si ha precipitato di solfato di bario o se si tratta con HCl o AgNO_3 si ha precipitato di solfato d'argento

Analisi del precipitato: ricerca Ba^{2+}

carbonato di bario trattato con acqua e acido cloridrico si ottiene bario (questo trattato con cromato porta a cromato di bario). Il bario trattato con acido solforico diluito porta a precipitato di solfato di bario

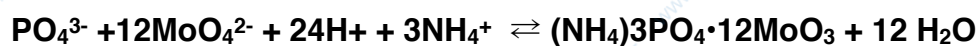
Il BaCO_3 tratta con H_2O ed HCl diluita si scioglie. Mi ritrovo quindi con una soluzione di Ba^{2+} , si tratta poi con anioni che faranno \downarrow il bario, come abbiamo già visto prima, con il cromato (cromato di bario, \downarrow giallo), oppure con H_2SO_4 a dare il solito \downarrow bianco di BaSO_4 .

ALTRI ANIONI

Fosfati

Alla soluzione acquosa della sostanza, acidificata con HNO_3 dil., si aggiungono due volumi (vuole dire in eccesso rispetto al nostro incognito) di **ammonio molibdato** e si scalda a 60°C su b.m.:

in presenza di fosfati si ha, per raffreddamento, una colorazione o un precipitato giallo di **ammonio fosfomolibdato** (per facilitare la formazione del precipitato è conveniente sfregare le pareti interne della provetta con una bacchetta di vetro).



Altra conferma:

I fosfati possono essere messi in evidenza anche per aggiunta di ioni argento, facendo una soluzione acquosa della sostanza ed aggiungendo nitrato d'argento, in presenza di fosfati avremmo la formazione del fosfato di argento di colore giallo molto intenso.

Distinzione fosfato monobasico/dibasico/tribasico

Misura del pH della soluzione acquosa della sostanza:

- Fosfato monobasico (es. NaH_2PO_4 , KH_2PO_4) pH debolmente acido ≈ 4
- Fosfato dibasico (es. Na_2HPO_4 , K_2HPO_4) pH debolmente alcalino $\text{pH} \approx 9$
- Fosfato tribasico (es. Na_3PO_4 , K_3PO_4) pH alcalino $\text{pH} > 10$

Possibili cationi: Monobasico: potassio, sodio

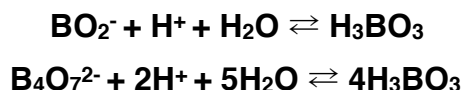
Dibasico: potassio, sodio

Borati

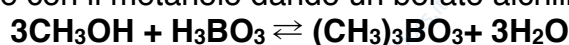
Trattare una p.d.s. della sostanza da analizzare in una capsula di porcellana con ≈ 1 ml di H_2SO_4 conc. **(A)**, agitare e aggiungere ≈ 2 ml di metanolo **(B)**. porre la capsula sulla reticella e scaldare blandamente agitando con la bacchetta. Quando si formano, incendiare i vapori con il bunsen. Si osserverà una fiamma verde bandiera dovuta alla formazione di borato di metile **(C)**.

N.B. al termine del saggio, coprire la capsula con un vetro d'orologio per spegnere la fiamma.

(A) In presenza di H_2SO_4 , metaborati e tetraborati formano acido borico.



(B) l'acido borico reagisce con il metanolo dando un borato alchilico volatile



(C) $2(CH_3)_3BO_3 + 9O_2 \rightleftharpoons 6CO_2 + 9H_2O + B_2O_3$

Possibili cationi: sodio

Fluoruri

Alla soluzione della sostanza in esame aggiungere qualche goccia di una soluzione di $CaCl_2$. In presenza di fluoruri, si ottiene un precipitato bianco di CaF_2 , che risulta solubile in $FeCl_3$.

Possibili cationi: sodio

Permanganato

Sostanza + 1 p acqua + 1 p alcool etilico + 1/3p NaOH: colorazione verde con precipitazione a caldo di MnO_2 bruno.

Nitroprussiato

Dà una soluzione rosso bruna che, diluita con acqua e trattata con Na_2S , porta alla formazione di una colorazione rosso porpora

ALLUME: $KAl(SO_4)_2$

Ricerca di potassio, alluminio e solfati: deve risultare positiva in tutti e 3 i casi

Ricerca della sostanza incognita

SOSTANZE COLORATE

FeSO₄, CuSO₄, MnSO₄, FeCl₃, Na nitroprussiato

Tutte le sostanze che appartengono al gruppo delle sostanze colorate sono solubili in acqua.

FeSO₄: verde-azzurro, solubile in H₂O.

Tubicino: verde-azzurro → bianco → rosso scuro (a freddo).

Via umida: con ossidazione preliminare a Fe(III) Ricerca per il ferro (3° gruppo, avviene l'ossidazione del Fe II a Fe III con acido nitrico, riscaldando. Poi abbiamo precipitazione sotto forma di idrossido di colore giallo (FeOH) (condizioni del 3° gruppo);

-Ricerca per il solfato (trattamento con HCl ed aggiunta di BaCl₂).

CuSO₄: azzurro, solubile in H₂O.

Fiamma: verde azzurra. Tubicino: azzurro → bianco.

Via umida: ricerca per il rame: 2° gruppo, può precipitare sotto forma di solfuro con aggiunta di Na₂SO₄. Questo comporta la reazione tra gli ioni solfuri e gli ioni Cu²⁺, con formazione di un precipitato nero. Il CuSO₄ è insolubile a pH acido.

-Ricerca per il solfato.

MnSO₄: rosa, solubile in H₂O.

Via umida: ricerca per il manganese: condizioni 3° gruppo, precipitazione sotto forma di idrossido Mn(OH)₂, ambiente alcalino per tampone ammoniacale, formazione di un precipitato bianco-rosato.

Oppure posso andare a precipitarlo sotto forma di solfuro: condizioni del 4° gruppo, ambiente alcalino con aggiunta di (NH₄)₂S, precipitata MnS di colore bianco-rosato.

Posso anche come ulteriore prova, ridiscioglierlo e trattarlo con biossido di piombo. Lo ione manganese in presenza di biossido di piombo da luogo alla formazione dello ione permanganato MnO₄²⁻ (viene ossidato a permanganato) con formazione di una soluzione viola.

-Ricerca per il solfato.

FeCl₃: giallo bruno, solubile in H₂O.

Via umida: ricerca per il ferro (vedere prima)

-Ricerca per il cloruro: acidifico, trattamento con AgNO₃, formazione del AgCl di colore bianco.

Na nitroprussiato: rosso-bruno, solubile in H₂O.

Fiamma: gialla.

Via umida: ricerca per il nitroprussiato.

ANALISI QUALITATIVA ORGANICA

La **calcinazione**, è un saggio per stabilire la natura della sostanza in esame.

Le **sostanze organiche carbonizzano rapidamente e completamente**, talvolta con l'emissione di vapori facilmente infiammabili, si possono avere delle fiamme o si può avere sublimazione, o fusione e poi evaporazione. Si ottiene un **residuo lucido e friabile** che per ulteriore riscaldamento può scomparire.

In genere una fiamma fuliginosa indica una sostanza aromatica, una fiamma bluastra luminosa indica una sostanza alifatica.

Le **sostanze metallorganiche** carbonizzano lentamente e in maniera incompleta poiché la parte inorganica rende più difficile la combustione della parte organica. Si può avere l'emissione di vapori facilmente infiammabili. **Il residuo non è lucido ma nero opaco** ed è più consistente, per ulteriore riscaldamento tende a schiarirsi e a diventare bianco o colorato.

Il riscaldamento alla fiamma deve essere prolungato e si può ricorrere alla soffiaria; è necessario allontanare il più possibile la parte organica per poter analizzare il residuo inorganico.

→ IL SAGGIO DI LASSAIGNE

Il **saggio di Lassaigne** è un saggio chimico che permette di individuare elementi come **l'azoto, lo zolfo e alogeni (cloro, bromo e iodio)**.

Tale saggio viene effettuato fondendo il campione in esame in presenza di sodio metallico; si ha la distruzione delle molecole organiche presenti nel campione, con liberazione degli elementi sopra menzionati, i quali reagiscono con i reattivi usati per la loro ricerca.

Elemento	Reattivo	Reazione
N	NaOH	Colorazione
S	NaOH	Colorazione
Cl	NaOH	Colorazione
Br	NaOH	Colorazione
I	NaOH	Colorazione
Ag	NaOH	Colorazione
Pb	NaOH	Colorazione
Cu	NaOH	Colorazione
Fe	NaOH	Colorazione
Mn	NaOH	Colorazione
Zn	NaOH	Colorazione
Al	NaOH	Colorazione
Ba	NaOH	Colorazione
Ca	NaOH	Colorazione
Mg	NaOH	Colorazione
K	NaOH	Colorazione
Li	NaOH	Colorazione
Na	NaOH	Colorazione
Cl	NaOH	Colorazione
Br	NaOH	Colorazione
I	NaOH	Colorazione
Ag	NaOH	Colorazione
Pb	NaOH	Colorazione
Cu	NaOH	Colorazione
Fe	NaOH	Colorazione
Mn	NaOH	Colorazione
Zn	NaOH	Colorazione
Al	NaOH	Colorazione
Ba	NaOH	Colorazione
Ca	NaOH	Colorazione
Mg	NaOH	Colorazione
K	NaOH	Colorazione
Li	NaOH	Colorazione
Na	NaOH	Colorazione

Procedura.

In un tubicino, si introduce una punta di spatola della sostanza ed un pezzetto di sodio metallico. Con una fiamma bunsen si scalda il fondo del tubicino al calor rosso, quindi lo si rompe in un calice o un becker contenente alcuni ml di acqua deionizzata.

Si filtra con un filtro a pieghe, ottenendo così una soluzione che deve risultare limpida ed incolore. La soluzione è alcalina.

Se la soluzione risultasse colorata il saggio va ripetuto, in quanto l'insufficiente riscaldamento della sostanza con il sodio ha portato solo ad una parziale distruzione della sostanza organica, con formazione di derivati colorati.

Se nel composto sono presenti rispettivamente azoto, zolfo e alogeni, fondendo il composto organico con sodio metallico, si formano cianuro di sodio, solfuro di sodio e alogenuri di sodio facilmente identificabili.

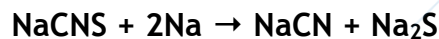
N (organico) → NaCN (cianuro di sodio)
 S (organico) → Na₂S (solfuro di sodio)
 X (organico) → NaX (alogenuro di sodio)

L'eccesso di Na si trasforma in NaOH (quella di Lassaigne è una soluzione basica).



E' essenziale usare un **eccesso di sodio**, altrimenti se sono presenti sia zolfo che azoto, si può formare il tiocianato di sodio NaCNS che, nel saggio per l'azoto, darebbe interferenza.

Se si forma, il tiocianato si decompone con un eccesso di sodio :



Questo tiocianato di sodio va a reagire con l'eccesso di sodio metallico e si formerà cianuro di sodio e solfuro di sodio.

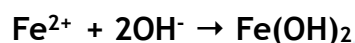
Il filtrato viene ripartito in più provette per la ricerca di N, S e alogeni.

1. Ricerca dell'azoto N (come CN⁻)

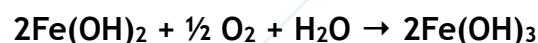
• La soluzione alcalina va trattata con qualche cristallo di solfato di ferro (II). Si formano così il ferrocianuro di sodio e l'idrossido di ferro (II).



Si forma il ferrocianuro di sodio e solfato di sodio.



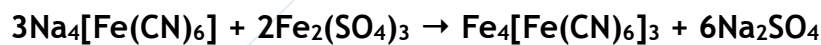
• Si riscalda 1-2 minuti in modo da favorire l'ossidazione di Fe²⁺ a Fe³⁺ da parte dell'ossigeno atmosferico.



Il 2Fe(OH)₃ è di colore ruggine, gelatinoso.

Laboratorio. Se si forma un pp nero, possiamo avere l'indicazione della presenza dello S perché con il ferro 2+ si forma il FeS che è nero; va confermato comunque con il saggio dello S.

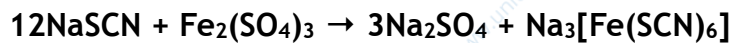
· Si acidifica quindi la soluzione con H_2SO_4 . Il ferrocianuro reagisce con il sale di ferro(III), formando il ferrocianuro ferrico o blu di Prussia dando luogo alla formazione di un precipitato o di una colorazione azzurra-verde (a seconda della quantità di CN⁻ presente).



$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$: blu di Prussia o una colorazione celeste-verdolina.

NOTE

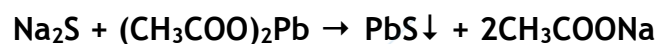
1. È essenziale usare un eccesso di sodio, altrimenti se sono presenti sia zolfo che azoto, si può formare il tiocianato di sodio NaCNS che, nel saggio per l'azoto, darebbe interferenza.



2. Nel caso in cui sia presente anche lo zolfo, quando aggiungo FeSO_4 osserverò la formazione di un precipitato nero di FeS .
3. L'aggiunta di H_2SO_4 permette di sciogliere gli idrossidi di ferro e il solfuro di ferro.

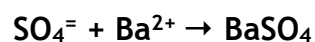
2. Ricerca dello zolfo S (come S^{2-})

La soluzione alcalina viene acidificata con acido acetico diluito e vengono aggiunte alcune gocce di una soluzione di acetato di piombo all'1% : un precipitato nero di PbS indica la presenza di zolfo.



Si forma il solfuro di piombo (nero) e l'acetato di sodio.

È necessario **differenziare S organico e S inorganico** : La soluzione acquosa della sostanza viene acidificata con HCl e trattata con qualche goccia di BaCl_2 . In presenza di zolfo inorganico si osserva la formazione di un pp bianco di solfato di bario BaSO_4 .

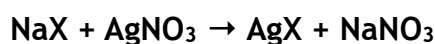


3. Ricerca degli alogeni (come X⁻)

Per la ricerca degli alogeni, è necessario distinguere **due casi** :

a. Se non abbiamo riscontrato la presenza di N e S.

La soluzione alcalina viene acidificata con acido nitrico HNO₃ diluito e trattata con qualche goccia di una soluzione di nitrato d'argento. La formazione di un precipitato indica la presenza di alogeni.



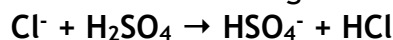
AgCl : pp bianco caseoso, solubile in NH₃ diluita

AgBr : pp giallo pallido, solubile in NH₃ concentrata

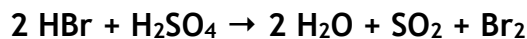
AgI : pp giallo, insolubile anche in NH₃ concentrata

→ Abbiamo visto che possiamo fare anche i saggi in tubicino per il riconoscimento degli alogeni:

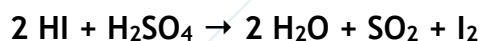
I **cloruri** danno luogo a effervescenza con liberazione di un gas incolore, di odore penetrante secondo la reazione :



I **bromuri** danno luogo a effervescenza con liberazione di un gas rosso-marrone dal caratteristico odore che dà reazione acida secondo le reazioni:



I **ioduri** danno luogo a effervescenza e il solido diventa marrone scuro. Si osservano fumi viola di iodio secondo le reazioni :



Alogene	Reagente	Acido	Agente	Reagente di
	(HNO ₃)	(H ₂ SO ₄)	(AgNO ₃)	argento (Ag ⁺)
Cloruri	→	HCl	→	AgCl (bianco)
Bromuri	→	HBr	→	AgBr (giallo pallido)
Ioduri	→	HI	→	AgI (giallo intenso)

→ Per differenziare Br⁻ e I⁻ si esegue il saggio con acqua di cloro.

L'acqua di cloro è la denominazione comune di un preparato chimico, che consiste di una soluzione diluita (≤ 2,5%) di cloro in acqua distillata. Possiede proprietà ossidanti ed è usata come disinfettante, colorante e reagente.

Bromuri

Acidificare con H_2SO_4 dil, aggiungere alcune gocce di acqua di cloro : si osserva una colorazione giallo-bruna per formazione di Br_2 .



Aggiungendo 1 ml di CH_2Cl_2 (o cloroformio) e agitando, la fase organica (sottostante) si colora di arancio.

In eccesso di acqua di cloro : $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{BrCl}$

Si forma il cloruro di bromo (Br con n.o. +1), pp giallo vinoso pallido.

Ioduri

Acidificare con H_2SO_4 dil, aggiungere alcune gocce di acqua di cloro : si osserva una colorazione bruna per formazione di I_2 . Aggiungendo 1 ml di CH_2Cl_2 (diclorometano) o CHCl_3 (cloroformio) e agitando, la fase organica (sottostante) si colora di viola.



In eccesso di acqua di cloro :



Si forma lo ione iodato, è incolore.

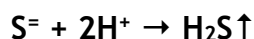
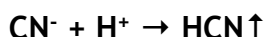
b. Se sono presenti N e S (anche uno solo dei due).

Nel caso fossero presenti anche N e S è necessario eliminarli poiché all'aggiunta di AgNO_3 questi precipiterebbero formando :



Quindi devo eliminare CN^- e S^{2-} !

► Alla soluzione di Lassaigne si aggiunge un uguale volume di HNO_3 (acido nitrico) conc.



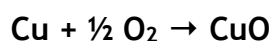
Si riscalda in capsula fino a ridurre a metà il volume della soluzione, in modo da eliminare i due gas. Quindi si procede normalmente per la ricerca degli alogeni.

► Alla soluzione di Lassaigne si aggiunge una pipettata di una soluzione di $Zn(NO_3)_2$. Zinco nitrato, è un reattivo solubile.



I precipitati vengono eliminati per centrifugazione, quindi si procede normalmente per la ricerca degli alogeni.

► **Saggio di Beilstein.** Il filo di rame viene riscaldato alla fiamma fino a quando questa rimane incolore. In queste condizioni il filo di rame si ricopre di una sottile ptina di ossido rameico.



Una volta raffreddato il filo, si fa aderire un po di sostanza e si pone di nuovo sulla fiamma. Si ha una piroscissione con ottenimento di HX che, reagendo con CuO, porta alla formazione di alogenuri di rame CuX_2 volatili, che impartiscono alla fiamma una colorazione verde.

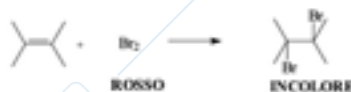
E necessario differenziare se l'alogeno è di natura organica o inorganica : La soluzione acquosa della sostanza viene acidificata con HNO_3 e trattata con qualche gocce di $AgNO_3$. In presenza di alogeni inorganici si osserva la formazione di un precipitato relativo al corrispondente alogenuro di argento : $X^- + Ag^+ \rightarrow AgX$.

Esempi chinina, clorocresolo...

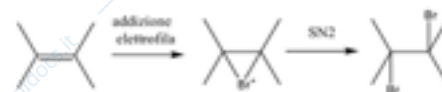
→ INSATURAZIONI

Il termina insaturo viene utilizzato per identificare un composto organico contenente uno o più doppi o tripli legami e/o sistemi aromatici.

Sostanza incognita + bromo



Procedura. Sciogliere l'incognito in acqua (o in una miscela idroalcolica) o di $CHCl_3$. Aggiungere goccia a goccia, agitando, una soluzione di bromo in acqua (o CCl_4). Una immediata decolorazione dopo agitazione è indice di positività.



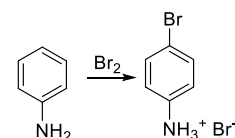
Attenzione :

Sono saggi particolari. In alcuni casi non vengono anche se i doppi legami ci sono oppure i saggi sono positivi anche se non ci sono doppi legami. Non sono saggi particolarmente selettivi.

- Le olefine (alcheni) altamente coniugate o stericamente impedito consumano il bromo con difficoltà.
- La decolorazione del bromo può essere provocata non solo dalla presenza del doppio legame, ma anche da reazioni di sostituzione sul nucleo di sostanze aromatiche facilmente bromurabili anche a freddo, quali fenoli ed ammine.

In questo caso però si sviluppa HBr che fa virare verso l'acidità una cartina al tornasole.

L'HBr, che è solubile nelle soluzioni idroalcoliche, sarebbe evidenziabile sotto forma di vapori arancio se la reazione fosse condotta in CHCl_3 , in cui è insolubile.

**Saggi di Bayer - Ricerca delle insaturazioni attive**

Il **saggio di Baeyer** o saggio con il permanganato di potassio è un test chimico di riconoscimento di doppi o tripli legami carbonio-carbonio presenti nella struttura del composto organico preso in analisi.

Procedura. Solubilizzare la sostanza incognita in acqua o acetone. Aggiungere goccia a goccia una soluzione al 2% di KMnO_4 . Il saggio è positivo se il permanganato, che è violetto, si decolora o diventa marrone.



A seconda del pH a cui si opera, il KMnO_4 , in presenza di un riducente, dà origine a diverse specie, caratterizzate da diverso stato di ossidazione e diverso colore :

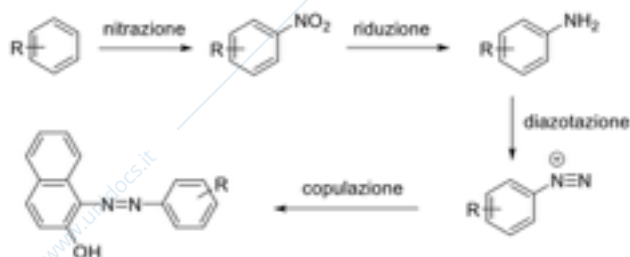
pH basico	$\text{MnO}_4^- + 1 e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	verde
pH neutro	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3 e^- \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	bruno
pH acido	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	incoloro

Le decolorazione deve avvenire nell'arco di un paio di minuti. Se la decolorazione avviene molto lentamente il saggio è da considerarsi negativo.

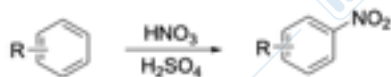
Il test è aspecifico in quanto KMnO_4 è un ossidante forte e quindi viene decolorato in presenza di tutte le sostanze ossidabili. Il test risulta positivo in presenza di olefine altamente coniugate.

AROMATICITÀ

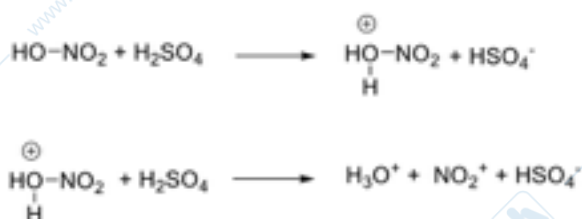
Se è presente la struttura aromatica le reazioni di nitratura, riduzione, diazotazione e copulazione portano alla formazione di un colorante azoico intensamente colorato.



1. Ad una piccola quantità di sostanza posta in provetta si aggiungono HNO_3 conc. e H_2SO_4 conc. 1:1 e si raffredda in bagno a ghiaccio (la reazione è esotermica). Si versa la miscela di reazione su ghiaccio triturato: se si ha formazione di un precipitato lo si filtra, se invece si ottiene un olio lo si estrae con etere (**NITRAZIONE**).



Questa reazione è una reazione di sostituzione elettrofila aromatica. La presenza di H_2SO_4 favorisce la reazione di nitratura agendo su HNO_3 con formazione dello ione nitronio NO_2^+ , che rappresenta il vero agente elettrofilo.



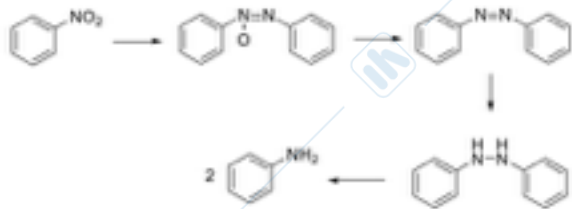
Possiamo utilizzare anche altri acidi come CH_3COOH (acido acetico), HF , BF_3 ; sono ugualmente efficienti.

Essendo la reazione di nitratura fortemente esotermica, nella nitratura di substrati aromatici più reattivi è preferibile usare una miscela $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ che è molto più blanda della miscela solfonitrica.

Solo in caso di substrati aromatici particolarmente reattivi è possibile nitrare con il solo HNO_3 .

La reazione di riduzione può essere condotta anche in **ambiente alcalino**, impiegando ad es. Zn e NaOH.

In questo caso la riduzione del nitrocomposto passa attraverso l'azossi, l'azo, l'idrazoderivato ed infine arriva ad ammina (2 molecole di ammina).

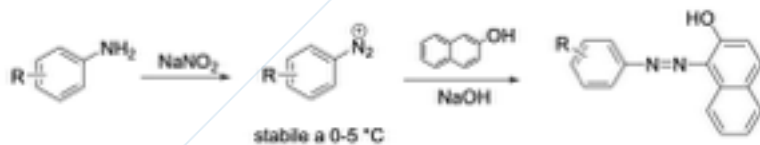


3. In tre provette immerse in un becker contenente ghiaccio si introducono rispettivamente :

- 2 ml della soluzione ottenuta dalla riduzione
- 1 ml di H₂O contenente 100 mg di NaNO₂ (nitrito di sodio)
- 2 ml di NaOH 2N contenente 100 mg di b-naftolo

Si aggiunge b ad a goccia a goccia controllando che la soluzione rimanga acida (**DIAZOTAZIONE**).

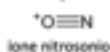
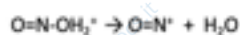
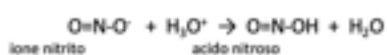
Questa miscela viene quindi versata in c : se è presente la struttura aromatica si ha formazione di una colorazione o di un precipitato rosso intenso (**COPULAZIONE**)



DIAZOTAZIONE

Con **diazotazione** si intende comunemente una reazione organica che coinvolge un substrato aromatico avente un gruppo amminico primario ed un reagente che può liberare un radicale nitroso, come ad esempio l'acido nitroso o il nitrito di sodio in presenza di acidi minerali.

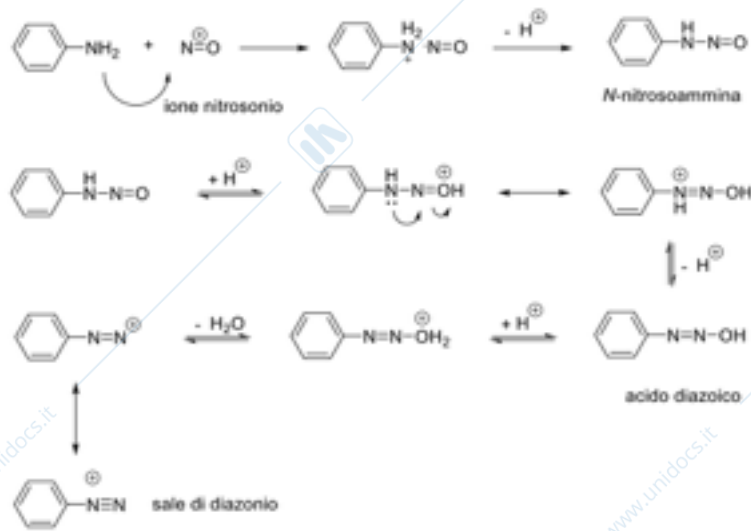
1. Formazione dello ione nitrosonio



l'ione nitrito in ambiente acido, si forma l'acido nitroso. L'acido nitroso poi è responsabile della formazione dello ione nitrosonio.

2. Formazione del sale di diazonio

A questo punto, lo ione nitrosonio è il reattivo della reazione.



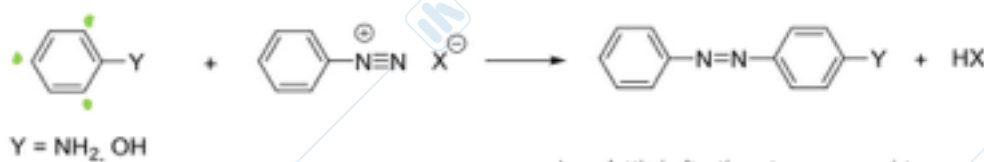
Il sale di diazonio è il sistema reattivo che è in grado di reagire con il beta naftolo. Deve avvenire a 0°C come abbiamo già detto.

I sali di arenidiazonio sono più stabili dei corrispondenti sali alchilici grazie alla capacità del sistema p dello ione diazonio di coniugarsi con il sistema p aromatico.



DIAZOCOPULAZIONE

È una reazione di sostituzione elettrofila aromatica nella quale il sale di diazonio si comporta da elettrofilo (debole) e reagisce con composti aromatici fortemente attivati come AMMINE e FENOLI.



L'attacco del gruppo diazonio sull'anello benzenico è sempre in posizione para rispetto al gruppo attivante; solo se questa posizione è occupata il sostituito entra in orto.

I prodotti risultanti contengono un sistema di elettroni p fortemente coniugato che li rende capaci di assorbire la luce nella zona visibile dello spettro elettromagnetico → **COLORE**

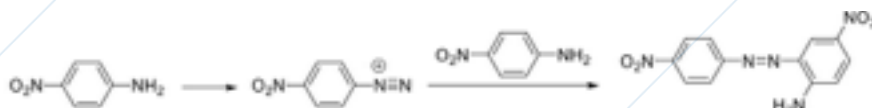
RUOLO DEL PH

Il pH ha un ruolo importante in queste reazioni. Andiamo ad analizzare la formazione del sale di diazonio e la reazione di azocopulazione.

1) Formazione del sale di diazonio

L'ambiente deve essere acido :

- Per generare un forte agente nitrosante
- Per protonare l'ammina in eccesso ed evitare che sia questa a reagire con il sale di diazonio che si forma.

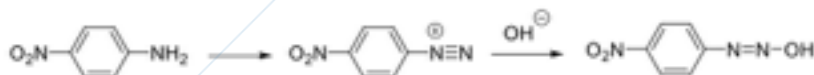


2) Reazione di azocopulazione

L'azocopulazione, o saggio di copulazione, rappresenta un importante test chimico utilizzato per il riconoscimento dei composti organici contenenti la struttura delle ammine primarie aromatiche di formula generale $Ar-NH_2$.

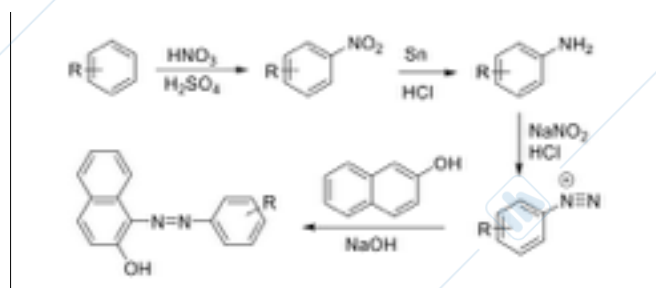
L'ambiente deve essere debolmente basico :

- Per favorire l'attacco dello ione diazonio sullo ione fenato
- Per impedire che si formi un diazo-idrossido

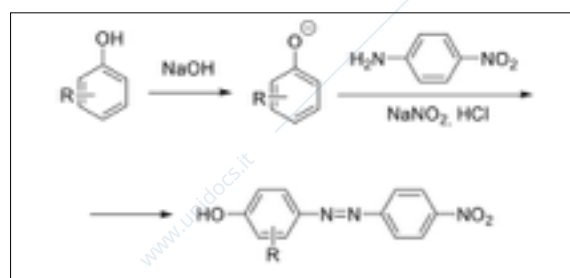


Abbiamo delle reazioni di diazocopulazione utili per il riconoscimento : (*on va les revoir plus loin dans le cours*)

- Aromaticità e ammine primarie aromatiche



- Fenoli con posizione para o orto libere



RICERCA DEI GRUPPI FUNZIONALI

AMMINE, FENOLI, POLIFENOLI, ACIDI CARBOSSILICI,

⇒ AMMINE

Le ammine sono composti organici o gruppi funzionali caratterizzati dalla presenza di un azoto basico.

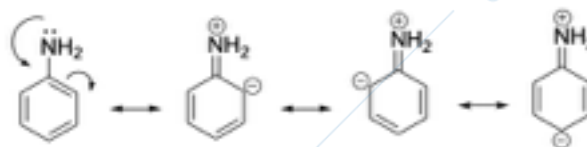
Sono sostanze derivate dall' NH_3 per sostituzione degli atomi di H con gruppi alchilici (**ammine alifatiche**) o arilici (**ammine aromatiche**).

Il doppietto elettronico libero presente sull'atomo di azoto è responsabile delle proprietà basiche e nucleofile delle ammine. Queste sono pertanto legato al numero e alla natura dei gruppi presenti sull'atomo di N :

- Gruppi elettron-donatori rendono più disponibile il doppietto → maggiore basicità
- Gruppi elettron-attrattori rendono meno disponibile il doppietto (delocalizzazione sull'anello aromatico) → minore basicità.

Le ammine aromatiche sono meno basiche di quelle alifatiche a causa del doppietto che, essendo delocalizzato sull'anello aromatico, è meno disponibile per legare un protone.

Formule di risonanze



Ci sono dei **saggi preliminari per il riconoscimento del carattere basico**.

Se la sostanza è solubile in acqua, saggiare il pH, se è basico potrebbe trattarsi di una ammina.

Se la sostanza è insolubile in acqua e si solubilizza in HCl diluito si è probabilmente formato il cloridrato di una ammina.

Nota : Se sono presenti N (saggio di Lassaigne) e alogenuri inorganici, la sostanza potrebbe essere il cloridrato (o bromidrato) di una ammina o un sale ammonico quaternario. Se sono presenti N e S e la sostanza è solubile in acqua, eseguire il saggio dei solfati : potrebbe trattarsi del solfato di una ammina

Saggio con l'acido nitroso



20 mg dell'ammina vengono addizionati con 3 ml di HCl 2N e la soluzione raffreddata in bagno a ghiaccio. Si aggiunge quindi 1ml di NaNO₂ 10% e si osserva:

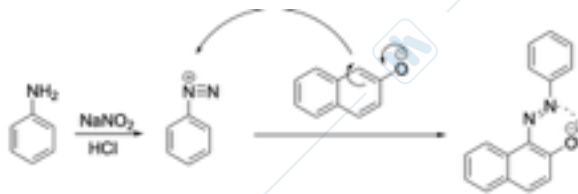
1. Soluzione limpida con sviluppo di un gas incolore (bollicine) → **ammine primarie alifatiche** (danno sali di diazonio instabili tra 0 e 5°C)



Ammina primaria alifatica + nitrito di sodio e HCl → sale di diazonio che non è stabile. Poi, si formano i corrispondenti alcol o alogenuro. A noi ci interessa la liberazione di N₂.

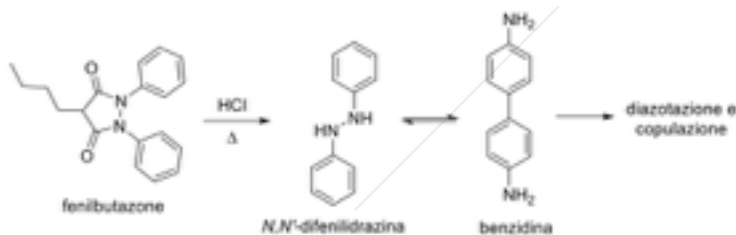
2. Soluzione limpida e incolore senza sviluppo di gas → **ammine primarie aromatiche** (grazie alla possibilità di delocalizzare la carica positiva sul nucleo aromatico, danno sali di diazonio stabili tra 0 e 5°C, che possono essere evidenziati mediante reazione di copulazione con b-naftolo).

Si versano alcune gocce della soluzione contenente il sale di diazonio in una provetta contenente una soluzione di b-naftolo in NaOH raffreddata in bagno a ghiaccio, si osserva la formazione di un precipitato rosso.



Questa reazione è importante per il riconoscimento dei sulfamidici, acido *p*-amminosalicilico, benzocaina, procaina cloridrato ed altre ammine di interesse farmaceutico.

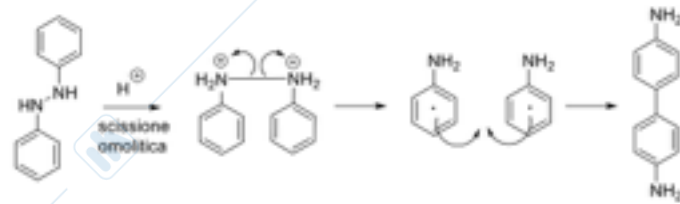
Il saggio è positivo anche per composti che liberano il gruppo NH₂ aromatico in seguito ad una reazione. Es. fenilbutazone, per trattamento a caldo con HCl viene idrolizzato a dare *N,N'*-difenilidrazina che subisce una scissione del legame N-N con formazione di un legame C-C isomerizzando a benzidina.



Il fenilbutazone (non ha un'ammina primaria aromatica) viene trattato con HCl e calore, si forma il *N,N'*-difenilidrazina. Questa molecola è in equilibrio con la benzidina.

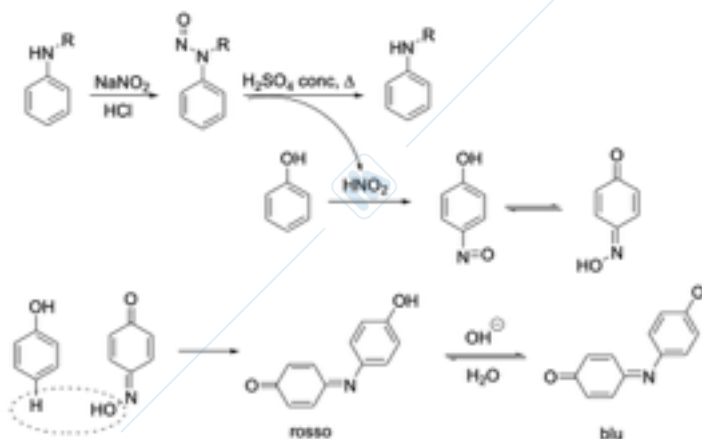
La benzidina ha due gruppi NH₂ di natura aromatica; quindi sono praticamente due ammine primarie aromatiche.

Il meccanismo è : protonazione degli azoti idrazinici, scissione omolitica del legame N-N con formazione di due specie radicaliche.

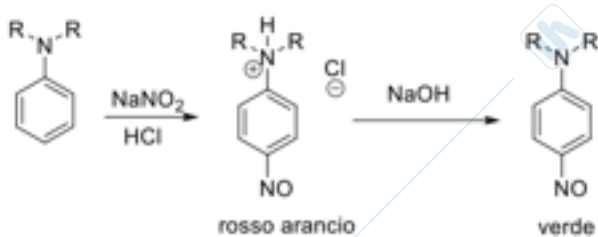


3. Separazione di un olio o un solido giallastro → **ammine secondarie** (sia le alifatiche che le aromatiche danno luogo a N-nitrosoammine gialle; nel caso delle aromatiche la nitrosammina può essere evidenziata mediante il saggio dell'indofenolo).

Si estrae l'olio giallo che si è formato con Et₂O e, dopo allontanamento del solvente, si scioglie in H₂SO₄ conc. a caldo e si aggiunge una spatolata di fenolo. Si osserva la formazione di un precipitato rosso di indofenolo che, dopo alcalinizzazione con KOH vira al blu.



4. Soluzione limpida ma con una evidente colorazione, generalmente verde → **ammine terziarie aromatiche con posizione para libera** (es. N-dialchilanilina; si forma il *p*-nitrosoderivato che per trattamento con NaOH diluita precipita come un solido giallo-verdastro)



5. Se non si verifica nessuno dei casi precedenti → **ammine terziarie alifatiche** (non reagiscono nelle condizioni del saggio).

Saggio della lignina - Ammine primarie e secondarie alifatiche e aromatiche

La lignina contenuta nella comune carta di giornale dà, con le ammine primarie e secondarie, composti di struttura non definita, colorati in giallo arancio.

- 10 mg del composto in esame + 3-4 gocce di etanolo;
- Bagnare con la soluzione ottenuta un pezzetto di carta di giornale;
- 2 gocce di HCl 6N sulla carta così bagnata

Risultati :

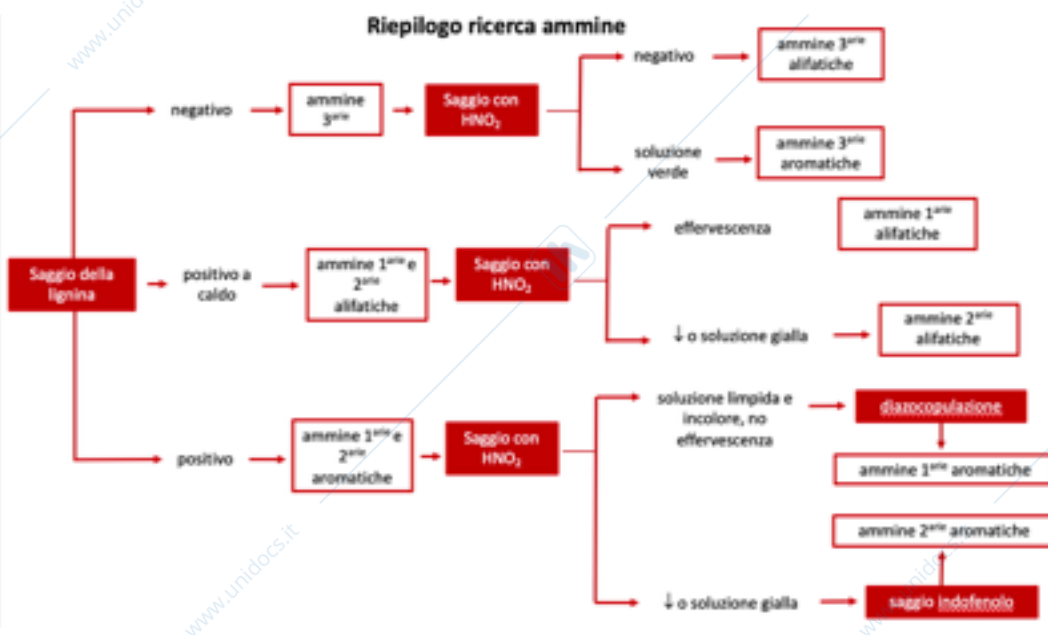
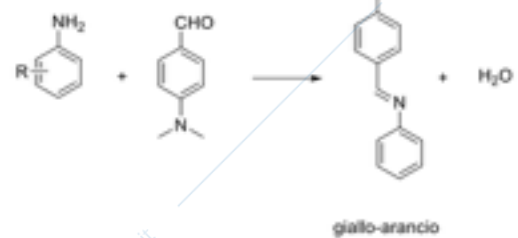
Se il saggio è negativo → ammine terziarie

Se il saggio è positivo a caldo (soluzione etanolica calda) → **ammine primarie e secondarie alifatiche**

Se il saggio è positivo a temperatura ambiente → **ammine primarie e secondarie aromatiche**

Saggio delle basi di Schiff - Ammine primarie aromatiche

È un saggio specifico per le ammine primarie aromatiche. Alla sostanza si aggiunge una soluzione di *p*-dimetilamminobenzaldeide; si forma una colorazione giallo arancio dovuta alla formazione della base di Schiff.

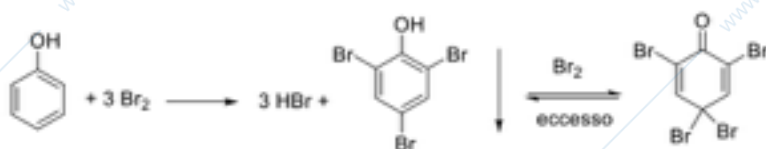


⇒ FENOLI

I fenoli, grazie alla possibilità di delocalizzare la carica negativa per risonanza su tutto l'anello aromatico, hanno una acidità maggiore rispetto agli alcoli ($K_a = 10^{-10}$ vs $K_a = 10^{-16}$) ma minore di quella degli acidi carbossilici ($K_a = 10^{-5}$). A differenza degli acidi carbossilici, infatti, non sono solubili in soluzioni di NaHCO_3 .

- Gruppi elettronattrattori sull'anello aromatico, più gruppi OH aumentano l'acidità : polifenoli e nitrofenoli solubili anche in NaHCO_3 (bicarbonato di sodio).
- Gruppi elettrondonatori : diminuzione dell'acidità, e di conseguenza non saranno solubili in NaHCO_3

Danno positivo il saggio con KMnO_4 e decolorano l'acqua di bromo. L'acqua di bromo è una soluzione altamente ossidante di colore giallo intenso-arancione a base di bromo biatomico Br_2 al 2.8% disciolto in H_2O .

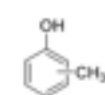


Se c'è un eccesso di bromo → ci sono 4 atomi di Br sulla stessa molecola.

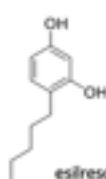
Di conseguenza, ho un consumo di bromo e presenza di doppi legami.

Saggio con FeCl_3

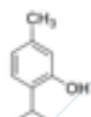
Solubilizzare la sostanza in alcool o acqua e aggiungere qualche goccia di FeCl_3 (tricloruro di ferro) (diluire 1:3 con acqua). Grazie alla interazione tra il Fe^{3+} e l'OH fenolico si possono sviluppare colorazioni varie :



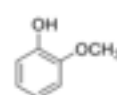
Cresoli
Azzurro blu



esiresorcinol
verde



timolo
verde giallo in acqua
verde in metanolo



guaiacolo
Rosso in acqua
Verde-blu poi giallo in metanolo

Ma ci sono alcuni limiti del saggio perché :

- Alcuni fenoli non danno il saggio (nitrofenoli, acido m- e p- idrossibenzoico)
- Altre sostanze danno il saggio (es. acidi carbossilici aromatici)

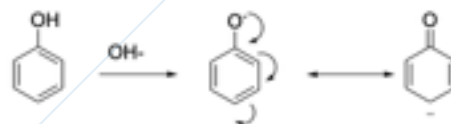
Questo saggio è un saggio generale per il riconoscimento di acidi carbossilici (aromatici) e fenoli.

Saggio di copulazione con i sali di diazonio

Il saggio è dato dai fenoli aventi la posizione para o una delle posizioni orto libere. Questi fenoli, in ambiente alcalino, copulano con i sali di diazonio per dare derivati azoici insolubili ed intensamente colorati.

Occorrono 3 provette :

Provetta 1 : solubilizzare circa 100 mg della sostanza in esame con 1 ml di NaOH diluito



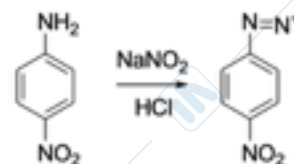
Provetta 2 : solubilizzare 100 mg di sodio nitrito in 1 ml di acqua

Provetta 3 : solubilizzare 50 mg di p-nitroanilina in 1 ml di HCl diluito.

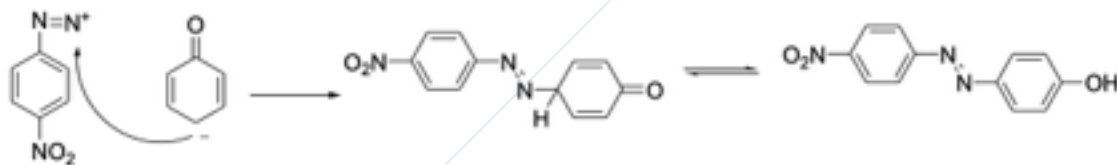
Si immerge la provetta 3 in bagno di ghiaccio e si versa lentamente e agitando con una bacchetta di vetro la provetta 2.

L'ambiente di reazione deve essere acido per :

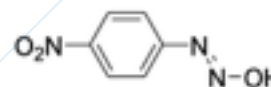
- avere un forte agente nitrosante
- per protonare l'ammina in eccesso che potrebbe copulare con il sale di diazonio che si forma.



Si estrae la provetta 3+2 e si immerge la 1 nel bagno di ghiaccio. Si versa la 3+2 nella 1. L'ambiente debolmente alcalino facilita l'attacco del catione diazonio sullo ione fenato, con formazione dell'azoderivato rosso.



L'ambiente fortemente alcalino può comportare la conversione del sale di diazonio in diazo-idrossido.

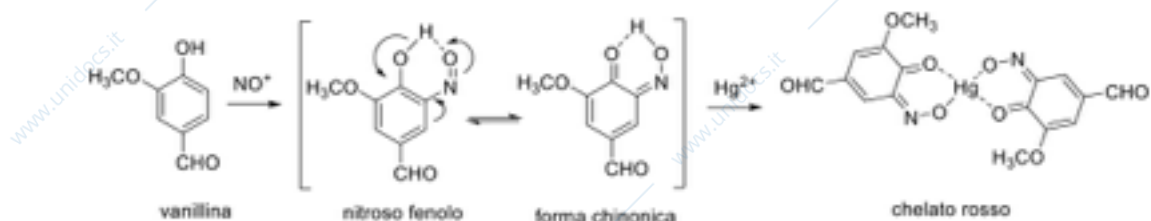


Saggio con il reattivo di Millon

Questo saggio viene dato dai fenoli con almeno una posizione orto libera ed è specifico per i fenoli aventi la posizione para occupata.

Aggiungere a 50 mg della sostanza in esame 1 ml di reattivo di Millon e scaldare a b.m. Il saggio è positivo se si sviluppa una colorazione rossa (per fenoli con la posizione para libera le colorazioni possono essere diverse).

Il reattivo di Millon (il est déjà préparé) è ottenuto per reazione tra il mercurio Hg e l'acido nitrico HNO_3 (soluzione di HNO_3 contenente nitrato, nitrito, Hg(I) e Hg(II))



Questo fenolo (vanillina) ha la posizione para occupata e una delle posizioni orto occupata, quando aggiungo il reattivo di Millon (NO^+), lo ione nitrosonio reagisce con la molecola e si mette sulla posizione orto libera → si forma il nitroso fenolo.

Questo nitroso fenolo ha una forma chinonica.

Quando questa forma reagisce con Hg^{2+} presente nel reattivo di Millon, il metallo Hg(II) va a chelare i due atomi di ossigeni utilizzando due molecole di nitroso fenolo.

⇒ POLIFENOLI

Rispetto ai fenoli :

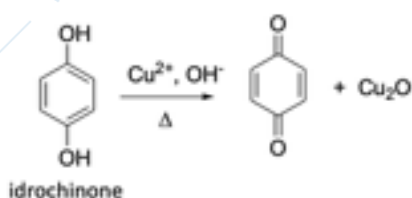
- Solubilità in acqua più elevata
- Acidità più elevata (sono solubili anche in NaHCO_3 dando soluzioni colorate in marrone, senza effervescenza)
- Potere riducente maggiore (positivi al **saggio di Fehling**)

Il **reattivo di Fehling** è costituito da due soluzioni che vengono miscelate in parti uguali al momento dell'uso :

A. Questa soluzione è costituita da solfato di rame CuSO_4 in acqua (colorazione blu)

B. Costituita da tartrato di Na^+ e K^+ in NaOH (sale di Seignette)

Trattare la soluzione acquosa o la sostanza solida con il reattivo di Fehling e mettere a b.m. bollente per alcuni minuti. Si osserva la formazione di un precipitato rosso mattone di Cu_2O . La resorcina (difenolo) dà una colorazione verde.

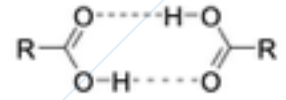


Questo è un esempio. Quando aggiungo il reattivo di Fehling, si ha l'ossidazione di entrambi questi gruppi fenolici a corrispondenti gruppi chetonici. Si ha contemporaneamente la riduzione di rame +2 a rame +1.

L'ambiente basico è necessario perché altrimenti il Cu^{2+} non potrebbe ridursi a Cu^{1+} . Tuttavia in ambiente alcalino il rame tende a precipitare sotto forma di idrossido di rame $\text{Cu}(\text{OH})_2$. A questo scopo si opera in presenza di tartrato sodico potassico, sfruttandone l'azione chelante nei confronti del Cu^{2+} .

⇒ ACIDI CARBOSSILICI

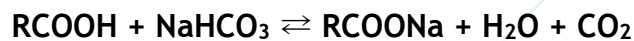
La presenza del gruppo COOH determina acidità, elevata polarità ed elevata capacità di formare legami a H.



Prima cosa che devo fare : studiare il carattere acido !

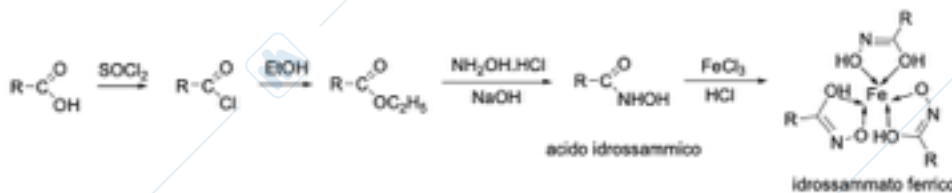
1. Ricerca del carattere acido

Gli acidi carbossilici, alifatici e aromatici, si sciolgono nelle soluzioni di bicarbonato di sodio NaHCO_3 con svolgimento di CO_2 visibile sotto forma di effervescenza.



2. Reazione di Angeli & Rimini

E' una reazione caratteristica degli acidi carbossilici. (On le fait pas en labo car SOCl_2 est toxique)



A 100 mg del composto si aggiunge un eccesso di SOCl_2 e si riscalda su bm per qualche minuto (FORMAZIONE DEL CLORURO ACIDO); si aggiunge quindi 1ml di EtOH e si riscalda ancora per 1 minuto (ESTERIFICAZIONE).

Si raffredda e si aggiunge 1 ml di H_2O per eliminare l'eccesso di SOCl_2 .

Si aggiungono quindi 50 mg di NH_2OH .

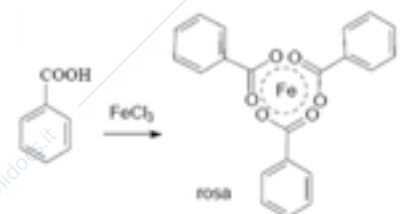
HCl sciolta in 1 ml di H_2O e si alcalinizza con NaOH al 30% per liberare l'idrossilammina dal sale; si riscalda brevemente e si fa raffreddare (FORMAZIONE DI ACIDO IDROSSAMMICO).

Si acidifica con HCl 2N (per impedire la formazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$) e si aggiunge qualche goccia di FeCl_3 all'1%; se la sostanza in esame è un acido carbossilico si ha colorazione da bruno a rosso violetto (IDROSSAMMATO FERRICO).

3. Riconoscimento di acidi aromatici con FeCl_3

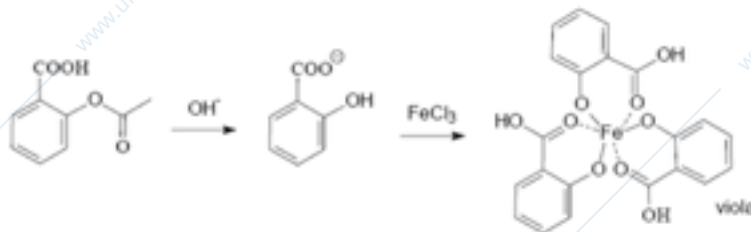
Acido benzoico

Questo acido quando viene trattato con tricloruro di ferro → colorazione rosa.



Acido salicilico

Il ferro è al centro con 3 molecole di acido salicilico. Il complesso ha una colorazione viola.



L'acido acetilsalicilico dà saggio negativo a t.a., positivo a caldo grazie all'idrolisi ad acido salicilico.

α -Idrossiacidi

Gli α -Idrossiacidi sono acidi carbossilici che presentano un gruppo OH in posizione alfa rispetto al gruppo carbossilico.

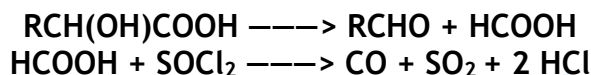
Hanno più caratteristiche : Sono più solubili in acqua. Sono generalmente solidi con p.f. superiori (l'acido lattico è un liquido sciropposo). Grazie al gruppo OH sono più acidi.

Saggio preliminare con FeCl₃

Se trattati con FeCl₃ gli α -idrossiacidi danno una caratteristica colorazione giallo brillante

Saggio di Angeli Rimini :

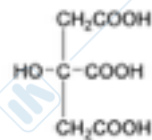
Gli α -idrossiacidi non danno il saggio di Angeli Rimini poiché nel corso della reazione con SOCl₂ eliminano acido formico e si trasformano in un composto carbonilico.



L'alfa idrossiacido si rompe e si forma un aldeide e l'acido formico. A questo punto l'acido formico reagisce con il cloruro di tionile SOCl₂ per dare luogo a CO, SO₂ e HCl. Quindi vediamo che l'acido formico viene completamente degradato. Questo saggio non funziona con gli α -idrossiacidi.

a/ Acido citrico

L'acido citrico è una sostanza solida, incolore, un **acido tricarbossilico**, con formula bruta C₆H₈O₇, solubile in acqua in un ampio intervallo di pH.



Anidro, pf 151-155 °C. Diuretico, anticoagulante, agente aromatizzante

Possiamo fare un primo saggio :

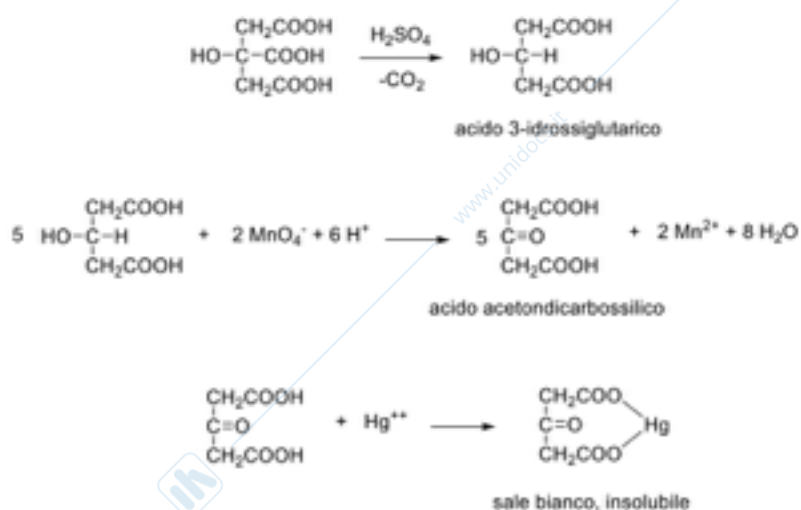
1. Trattare la soluzione acquosa della sostanza con cloruro di calcio CaCl₂ o idrossido di calcio Ca(OH)₂ in eccesso e poi scaldare a b.m. bollente. Il saggio è positivo se si forma un precipitato bianco di citrato di Ca.

Altro saggio :

2. Saggio con il reattivo di Deniges

Questo reattivo è costituito da due soluzioni : A) KMnO_4 et B) $\text{HgO} + \text{H}_2\text{SO}_4$

Trattare la soluzione acquosa della sostanza con alcune gocce del reattivo di Deniges B e poi scaldare a. b.m. Si aggiungono alcune gocce di reattivo di Deniges A. Il saggio è positivo se si ha istantanea decolorazione e formazione di un precipitato bianco (se non si vede provare a scaldare).



1. Abbiamo l'acido citrico in presenza della soluzione B, si ha decarbossilazione e formazione dell'acido 3 idrossiglutarico

2. A questo punto, aggiungo la soluzione A che contiene ione permanganato. Provoca :

- Ossidazione da COH (alcol) a CO (chetone).

- Riduzione da +7 a manganese +2

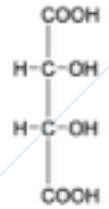
Si forma l'acido acetondicarbossilico.

3. Questo acido acetondicarbossilico è capace di reagire con gli ioni mercurio 2+ che sono presenti all'interno della mia soluzione. Formazione del sale bianco insolubile.

b/ Acido tartarico

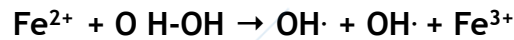
Caratteristiche :

- Pf. 168-170°C.
- Combustione (o calcinazione) : brucia, rigonfia, odore di carta bruciata.
- Preparazione di polveri effervescenti, purgante salino.
- Solubile in acqua
- Negativo il saggio di Lassaigne

**Saggio di Fenton :**

Alla soluzione acquosa della sostanza si aggiungono FeSO_4 e 4-5 gocce di H_2O_2 al 3%. Si ottiene una soluzione gialla.

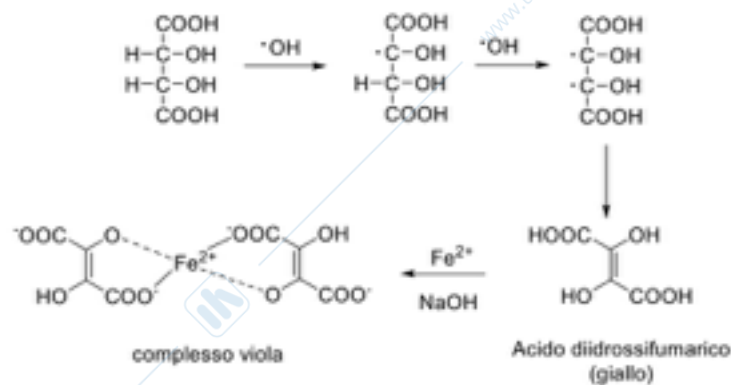
Scomparsa tale colorazione, per successiva aggiunta di una soluzione di NaOH , si ottiene una colorazione viola, dovuta alla formazione di un sale complesso tra il Fe^{2+} e l'acido diidrossifumarico.



Questi radicali $\text{OH}\cdot$ vanno a reagire con l'acido tartarico, si forma una prima molecola radicalica, poi una seconda molecola con due radicali.

Questa specie biradicalica dà luogo alla formazione dell'acido diidrossifumarico. Questo acido è responsabile della colorazione gialla.

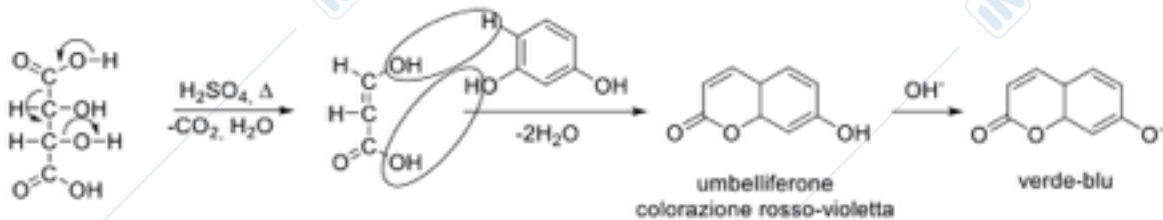
Se aggiungo una soluzione di NaOH , il ferro $2+$ va a reagire con due molecole di acido diidrossifumarico per dare luogo ad un complesso viola!



Saggio con resorcina solforica :

Solubilizzare la sostanza con 2 ml di H_2SO_4 concentrato e poi aggiungere una piccola quantità di resorcina e scaldare a. b.m. bollente per 5-10 minuti. Si sviluppa una colorazione rosso-violetta.

Versando alcune gocce della soluzione in un becker contenente una soluzione acquosa di KOH appare una colorazione verde-blu

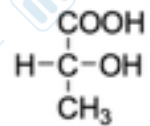


Si ha una decarbossilazione e una disidratazione. Si forma un doppio legame che reagisce con la resorcina.

Formazione di questa struttura umbelliferone con colorazione rosso violetta.

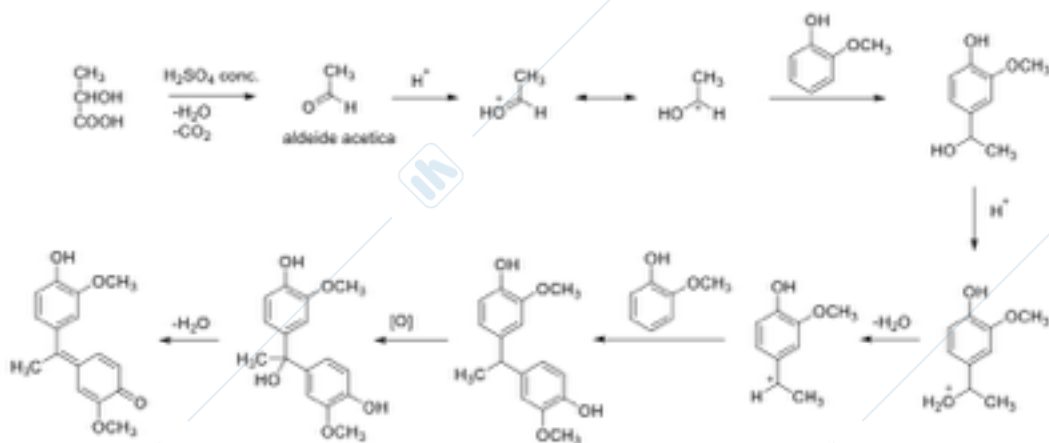
c/ Acido lattico

L'acido lattico si trova in FU come sale di calcio. E un liquido denso.

**Saggio con guaiacolo**

Aggiungere alla sostanza 2 ml di H_2SO_4 concentrato (c'è un'apposita boccetta che è riservata a questo saggio) e poi 2 gocce di soluzione etanolica di guaiacolo al 5%.

In caso positivo si sviluppa una colorazione rossa.



1. Si aggiunge l'acido solforico concentrato, si ha perdita di CO_2 e perdita di acqua. Si forma l'aldeide acetica CH_3COH .
2. Questa aldeide acetica subisce una protonazione. Equilibrio con il carbocatione.
3. Il carbocatione reagisce con il guaicolo in posizione para per dare luogo ad una molecola.
4. Questa molecola a sua volta viene protonato, si forma una molecola carica positivamente che perde una molecola di acqua.
5. Formazione di un'altro carbocatione. Il carbocatione reagisce con un'altra molecola di guaicolo. Si forma un composto che subisce un'ossidazione. Introduzione di un OH.
6. Per perdita di una molecola di acqua \rightarrow colorazione rosa

POLIALCOLI

I polialcoli sono molto solubili in H₂O invece sono insolubili in Etere. Anche gli zuccheri sono solubili in H₂O.

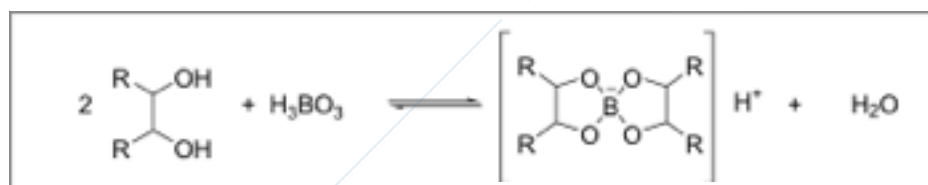
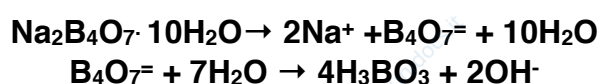
Questa solubilità in acqua è un comportamento abbastanza insolito per sostanze organiche. Queste sostanze non danno positività per il saggio di Lassaigne (negativo per N,S,X). Hanno un pH neutro.

Come si fa a distinguere i polialcoli degli zuccheri?

→ Saggio del borace

Solubilizzare 10-20 mg di borace in H₂O (la solubilità non è eccezionale, ci sta che viene agitata con una bacchetta per renderla più solubile).

Aggiungere 1 ml (qualche goccia) di fenoftaleina. La soluzione diventa rossa perché l'ambiente è basico; se aggiungiamo 2-3 gocce della soluzione della sostanza in esame (polialcol) si ha decolorazione.



Al saggio rispondono gli 1,2-dioli mentre gli 1,3-dioli non rispondono a causa della distanza tra i gruppi OH.

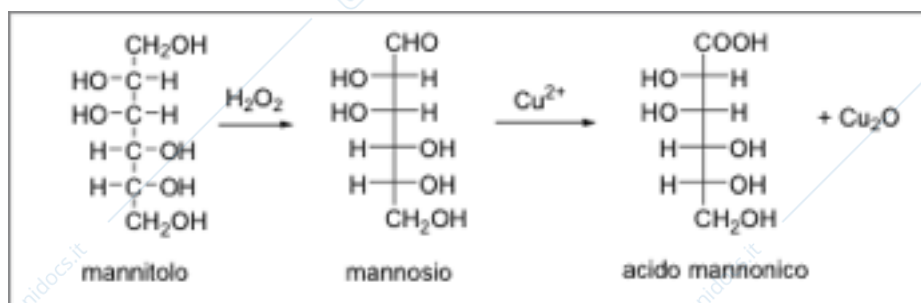
Formazione di un **estere borico ciclico** con liberazione di un **protone** che fa retrocedere la dissociazione della fenolftaleina. Questa liberazione del protone è responsabile della decolorazione della soluzione.

→ Saggio con H₂O₂ e CuSO₄

In questo saggio sfruttiamo l'ossidazione del gruppo alcolico primario del polialcol, prima ad aldeide poi ad acido carbossilico.

Solubilizzare alcuni mg della sostanza in H₂O e aggiungere 1 ml di H₂O₂ al 3%, 0.5 ml di NaOH (in ambiente alcalino) e 1-2 gocce di CuSO₄ (la soluzione blu del reattivo di Fehling: solfato di rame in H₂O) e scaldare a b.m. bollente.

Il saggio è positivo se si ha decolorazione e formazione di un precipitato rosso mattone di ossidulo di rame. Il rame si riduce durante questa reazione, per questo che forma l'ossidulo di rame.



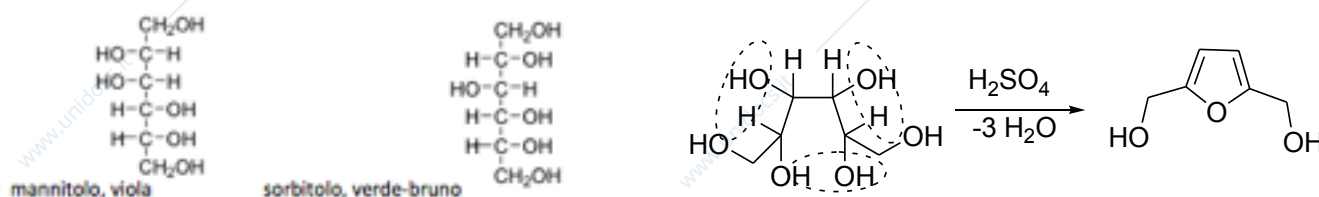
→ Saggio di Molisch

Questo è il saggio «principe» per l'identificazione degli zuccheri.

Con questo saggio ci si può avere problemi.. è molto sensibile e dipende molto da come viene realizzato ... Il Mannitolo si potrebbe comportare come un zucchero e formare l'anello colorato di viola.

Esecuzione del saggio:

La sostanza viene sciolta in H₂O (si consiglia una minima qntà) ed alla soluzione si aggiungono alcune gocce del reattivo di Molisch (α-naftolo in metanolo) ed H₂SO₄ concentrato, fatto scorrere lungo le pareti. Il saggio è positivo per formazione all'interfaccia delle 2 fasi di un anello colorato:



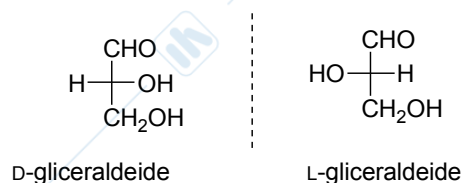
Poi per trattamento con H₂SO₄ perdiamo 3 molecole di acqua (ha un effetto disidratante). Si forma poi un'intermedio furanico in cui ho le due posizioni in orto rispetto a l'ossigeno con due gruppi idrossimetilici. Invece l'intermedio che si forma partendo da uno zucchero è di natura diversa.

CARBOIDRATI

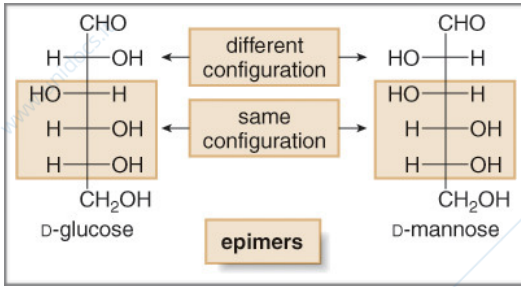
Sono composti poliossidrilati (da questo punti sono simili agli polialcoli) caratterizzati dalla presenza di una funzione aldeidica (aldosi) o chetonica (chetosi), che **può essere libera o acetalizzata** e in quest'ultimo caso può essere resa disponibile per **idrolisi acida**.

Possono essere costituiti da una sola unità zuccherina (monosaccaridi), poche unità zuccherine (oligosaccaridi) oppure da molte unità (polisaccaridi), unite tra loro da legami glicosidici. Gli oligosaccaridi sono facilmente idrolizzabili, mentre i polisaccaridi sono più resistenti all'idrolisi e sono meno solubili in acqua.

Tutti gli zuccheri contengono almeno uno stereocentro e sono **quindi molecole otticamente attive**.

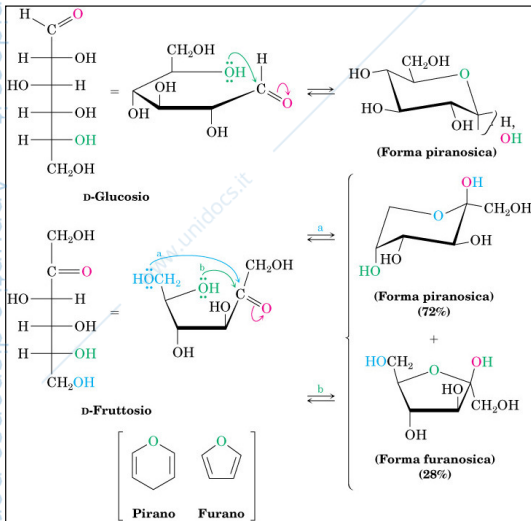


I monosaccaridi aventi, nella proiezione di Fisher, lo stereocentro più lontano dal gruppo aldeidico o chetonico con la stessa configurazione assoluta della **D-gliceraldeide** vengono classificati come appartenenti alla serie D. Tutti gli zuccheri naturali appartengono a questa serie.



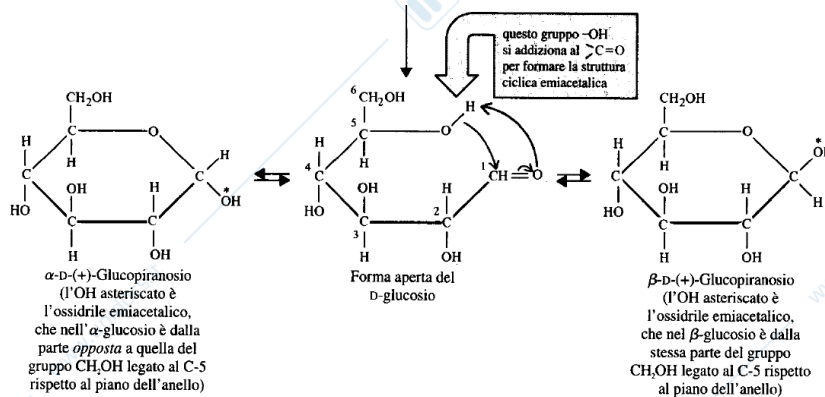
I diastereoisomeri che differiscono nella configurazione attorno ad un centro stereogenico solo sono detti epimeri.

I gruppi ossidrilici e carbonilici dei monosaccaridi possono subire una reazione di ciclizzazione intramolecolare per formare emiacetali. slide



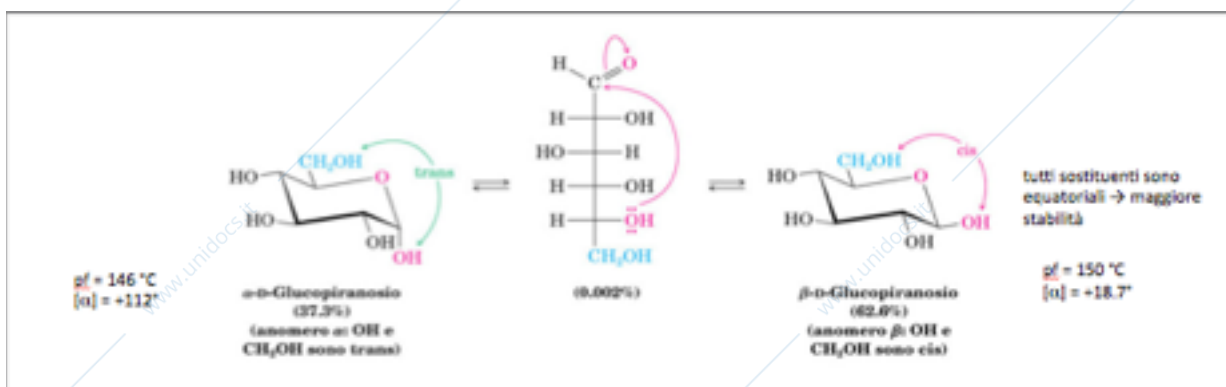
Teoricamente tutti gli OH di uno zucchero potrebbero reagire con il gruppo carbonilico per formare emiacetali ciclici di diversa grandezza. In realtà, reagirà il gruppo -OH che favorisce la formazione dell'anello a 6 termini (piranosio) o, alternativamente, quella a 5 termini (furanosio).

Nel formarsi il ciclo si genera un ulteriore centro chirale producendo due diastereoisomeri, che prendono il nome di **ANOMERI**.

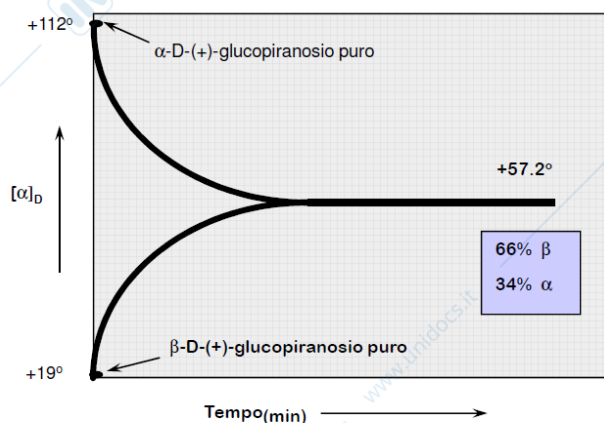


Se l'attacco avviene da sopra allora otteniamo la forma α . Se avviene da sotto allora si forma la forma β .

Se il D-glucosio viene cristallizzato da metanolo, si ottiene la forma α pura. Per cristallizzazione del glucosio da acido acetico, invece, si ottiene la forma β . Le forme α e β del D-glucosio sono diastereomeri e in quanto tali hanno proprietà fisiche diverse, ad esempio diversi punti di fusione e diverse rotazioni ottiche specifiche.



Sciogliendo in acqua uno dei due anomeri puri, si osserva che il potere rotatorio specifico della soluzione (che all'inizio era di $+112^\circ$ o di $+18.7^\circ$), converge al valore intermedio di $+52.5^\circ$. Questa variazione è definita **MUTAROTAZIONE** ed è dovuta alla isomerizzazione dell'anomero puro che si trasforma in una miscela dei due anomeri (36% α e 64% β) attraverso l'idrolisi del legame emiacetalico e la formazione di piccole quantità di aldeide libera.



L'OH emiacetalico può essere protonato e subire l'attacco da parte di un nucleofilo.

Digita qui il testo

L'acetale che si forma prende il nome di **glicoside**.

I glicosidi sono stabili in soluzione alcalina, NON in equilibrio con forma aperta, non danno mutarotazione. Per idrolisi acida è possibile ritrasformarli nel monosaccaride.

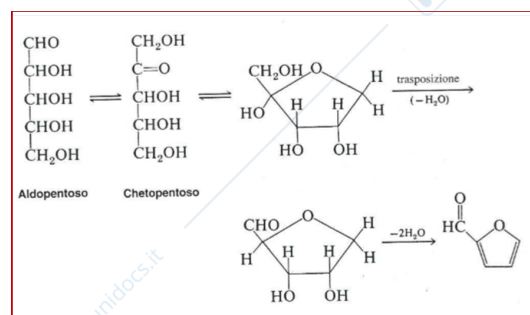
In **acidi concentrati** gli zuccheri vengono disidratati (ad esempio con H_2SO_4) dando luogo a composti carbonilici a struttura furanica. Questo comportamento particolare viene sfruttato per il riconoscimento degli zuccheri.

PENTOSI

Subiscono una rapida disidratazione dando origine al furfurale.

Gli aldopentosi possono essere rappresentati in equilibrio con la corrispondente forma chetonica, in chetopentosio. La struttura aperta può essere anche rappresentata nella sua forma ciclizzata.

In presenza di acido solforico, perdiamo una mole di H_2O con formazione di un aldeide, la quale può ulteriormente perdere 2 moli di acqua. Ci ritroviamo con un composto furanico con la funzione aldeide.

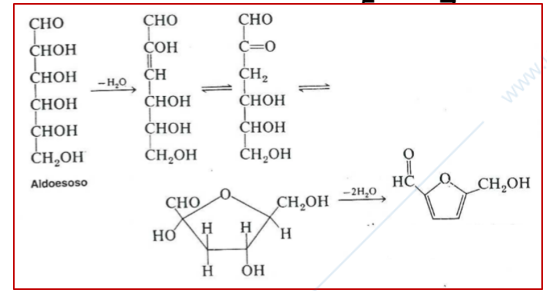


CHETOESOSI

Producono rapidamente il 5-idrossimetilfurfurale.

In questo caso ho la perdita di una molecola di H₂O con formazione della corrispondente aldeide.

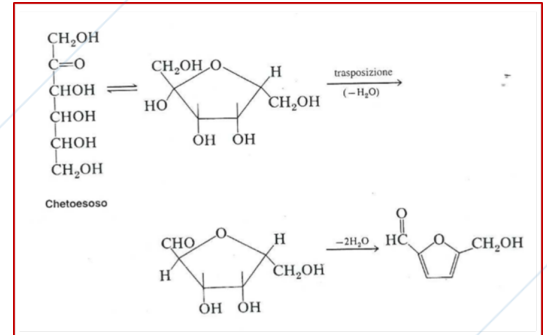
Successivamente perdiamo altre 2 mlc di H₂O e si forma un composto a struttura furanica con un gruppo aldeide ed in più il gruppo idrossimetile nella posizione orto rispetto all'ossigeno.



ALDOESOSI

Producono lentamente il 5-idrossimetilfurfurale.

In questo caso la disidratazione avviene fin dall'inizio e non c'è la trasposizione.



Il furfurale e 5-idrossifurfurale possono reagire con un fenolo per dare un prodotto di condensazione caratterizzato da una intensa colorazione. Quelli che vengono utilizzati fondamentalmente a scopo analitico sono: l' α -naftolo ed il resorcinolo. slide

L'intensità e la velocità di sviluppo di questi colori possono aiutare nella distinzione di un carboidrato da un altro.

Saggio di Molisch

È un saggio generale per riconoscere i carboidrati.

Alcuni composti, pur non essendo carboidrati, possono reagire e fornire una risposta falso-positiva (presenza di alcuni polialcoli). Una risposta negativa dimostra però senza alcun dubbio che il composto analizzato non è un carboidrato.

I composti furanici che si formano in ambiente acido reagiscono con l'1-naftolo contenuto nel Reattivo di Molisch e danno un prodotto di colore viola. (1:09)

Reazione:

Per essere sicuri che si tratti di uno zucchero, si può fare il saggio del borace, specifico per gli polialcoli, che dovrebbe risultare negativo per gli zuccheri...

Saggio di Seliwanoff:

Permette di distinguere gli aldosi dai chetosi, in quanto questi ultimi reagiscono velocemente con il reattivo per dare un derivato furfurilico che poi dà luogo ad una struttura chinoida.

La reazione è simile al saggio di Molish solo che in questo caso il reattivo fenolico è la **resorcina**.

Esecuzione del saggio:

Ad una soluzione acquosa del composto si aggiungono alcune gocce del **reattivo di Seliwanoff (resorcina/HCl conc)** e si scalda a b.m.b.

→ Se entro due minuti compare una colorazione rosso ciliegia → chetoso.

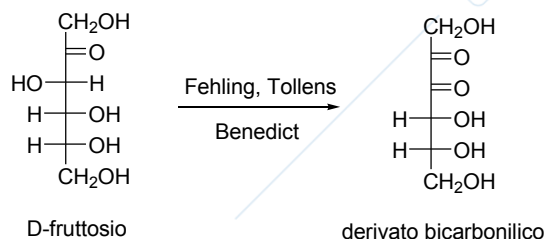
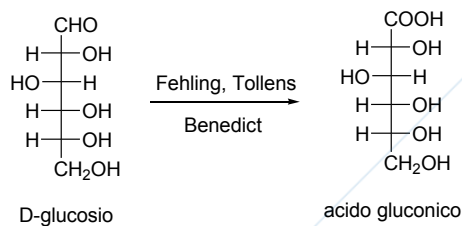
→ Se entro un tempo più lungo compare una colorazione bruna → aldosio

! Nel caso dei **disaccaridi** si deve prima idrolizzare (con H_2SO_4 dil. A caldo per 10 min), per rompere i legami e trasformarli nelle corrispondenti **unità monosaccaridiche** oppure i tempi si allungano.

Reazione:

I saggi di Molish e Seliwanoff sono due saggi che si basano sul comportamento che hanno gli zuccheri in ambiente acido. Gli zuccheri, in ambiente acido, quando vengono effettuati questi saggi danno luogo a due eterociclici: furfurale e 5-idrossifurfurale. Sono 2 derivati del furano e sono entrambi in grado di reagire con un fenolo per dare un composto che hanno caratteristiche particolari. A secondo del saggio andrò ad utilizzare l' α -naftolo o il resorcinolo.

I carboidrati che possono essere ossidati con i reagenti di **Tollens, Benedict o Fehling** sono detti **zuccheri riducenti**.



Aldosi: ossidati ad acidi aldonici corrispondenti

Chetosi: ossidazione a chetone del gruppo OH in α al carbonile

Slide

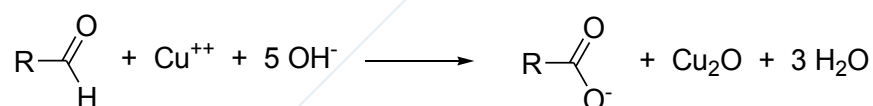
Gli zuccheri che contengono un emiacetale sono in equilibrio con la forma aldeidica e quindi sono zuccheri riducenti.

I glicosidi sono acetali, non sono in equilibrio con la forma aldeidica e quindi non sono zuccheri riducenti.

Saggio di Benedict:

Ad una soluzione acquosa della sostanza si aggiunge qualche goccia del reattivo di Benedict. In caso positivo, per riscaldamento, si osserva la formazione di un **precipitato rosso mattone**.

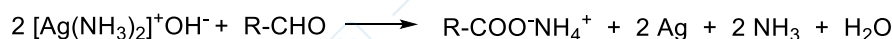
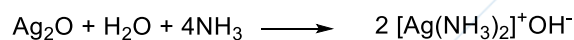
Reattivo di Benedict: CuSO_4 , Na_2CO_3 , sodio citrato in acqua (ha una funzione complessante nei confronti degli ioni Cu^{2+}). Abbiamo l'ossidazione da aldeide ad acido e la riduzione del rame II a rame I con formazione anche in questo caso di ossidulo di rame.



Saggio di Tollens:

Il reattivo viene preparato al momento dell'uso.

- Ad una soluzione di AgNO_3 viene aggiunta NaOH e si osserva la formazione di un precipitato di Ag_2O .
- Si aggiunge quindi NH_3 goccia a goccia fino a ridiscioglimento del precipitato.
- A questo punto si aggiunge il composto in esame e si scalda, osservando la formazione di uno specchio metallico.



Saggio di Barfoed

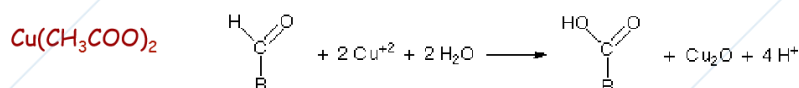
Saggio per differenziare **monosaccaridi** e **disaccaridi** riducenti.

Alla soluzione acquosa della sostanza si aggiungono alcune gocce di **reattivo** (acetato rameico in H_2O ed CH_3COOH) e si scalda a b.m. bollente.

Entrambi sono in grado di ridurre il rame II a rame I, producendo ossido di rame.

Se entro due minuti compare un precipitato rosso mattone di Cu_2O → **monosaccaride**

Se il precipitato compare in tempi più lunghi (circa 10 min) → **disaccaride** (in questo caso la molecola deve prima essere idrolizzata dall'ambiente acido e poi può reagire con il rame).



Campione	Rilevazione (colore del ppt)	Tempo medio utile alla formazione di un ppt
Glucosio	precipitato rosso mattone	2 min
Fruttosio	precipitato rosso mattone	2 min
Galattosio	precipitato rosso mattone	2 min
Lattosio	Nessun precipitato	--
Saccarosio	Nessun precipitato	--
Amido	Nessun precipitato	--
Controllo	Nessun precipitato	--

Saggio con I_2 per l'amido

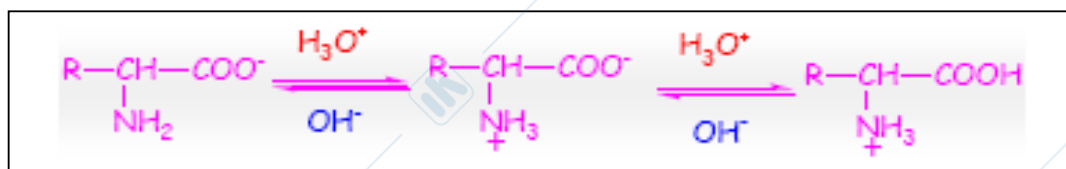
Sospendere alcuni mg della sostanza in H_2O (2 mL) e scaldare a bagnomaria per un minuto. Dopo raffreddamento, aggiungere 1 goccia di soluzione di I_2 0.01 N. Si forma una intensa colorazione blu dovuta alla reazione dell'amido con lo iodio.

SCHEMA CARBOIDRATI

AMMINOACIDI

Sono solidi cristallini incolori che presentano, nella stessa molecola, la funzione amminica e la funzione acida.

Negli **α -amminoacidi** il gruppo amminico e il gruppo carbossilico sono legati allo stesso C. Sono otticamente attivi (misura del potere rotatorio specifico a scopo identificativo); gli aa naturali hanno configurazione assoluta L.



Forma

zwitterionica: -forma prevalente sia allo stato solido che in soluzione. Responsabile delle loro principali caratteristiche:

- Fusibilità paragonabile a quella dei Sali (oltre i 200 °C)
- Solubilità in acqua e insolubilità in etere

Anfoterismo: nel caso non fossero solubili in acqua possono essere sciolti sia in acidi (gruppo amminico) che basi diluite (gruppo carbossilico).

Combustione

Per combustione sviluppano odore di latte o carne bruciata.

Un esempio è la metionina che ha un atomo di zolfo nella sua struttura, quando viene combusta, c'è l'odore caratteristico di zolfo.

Reazione con acido nitroso

Gli aa formano un sale di diazonio instabile, che perde N_2 .

Saggio con $CuSO_4$

Gli aa in soluzione acquosa formano, con una soluzione diluita di $CuSO_4$ (Fehling A), un complesso blu che, per alcalinizzazione, con $NaOH$, vira al viola. Il rame è in grado di legare gli atomi di Azoto e l'ossigeno.

Saggio con ninidrina: saggio tipico per gli aa

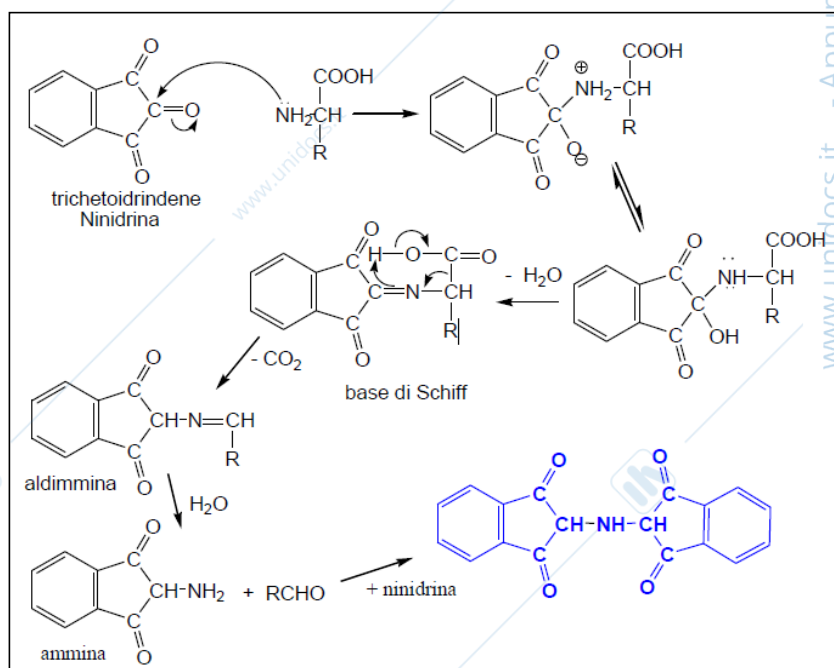
Quello che ci interessa dal punto della reattività è il $C=O$ centrale.

Ad una soluzione acquosa della sostanza si aggiunge **ninidrina** e si scalda su b.m.b. qualche min.

La ninidrina subisce l'**attacco nucleofilo** da parte dell'**N** dell'aa sul carbonile centrale con **formazione della base di Schiff** che a sua volta decarbossila per formare un'**aldimmina** che si idrolizza formando l'ammina e l'aldeide. L'ammina a sua volta attacca un'altra molecola di ninidrina formando il composto finale, di colore azzurro-violetto dovuto all'estesa coniugazione dei doppi legami e alla possibilità di delocalizzare la carica.

Prolina e idrossiprolina danno una colorazione gialla.

Gli aa basici possono dare colorazione rossa. Alcune amine aromatiche danno colorazione giallo-arancio.



TLC: Ci sono alcuni reagenti come la ninidrina che possono essere utilizzati per la cromatografia sulla lastrina, perché con il gruppo C=O è in grado di reagire con gli aa presenti sulla lastrina, soprattutto con le ammine.

Questo saggio con la ninidrina non è selettivo perché alcune ammine aromatiche come quelle citate sopra non è detto che diano una colorazione azzurra-violetta come ci aspettiamo, mentre alcune ammine sono in grado di dare questa colorazione azzurra-violetta pur non essendo aa.

Esempi di α -amminoacidi: dove il gruppo amminico e carbossilico sono legati allo stesso atomo di carbonio. (slide)

Acido glutammico

Pf 198 °C con riscaldamento veloce, 224 °C riscaldamento lento (è riportato anche 160 °C)
 Poco solubile in H₂O, solubile in NaOH e NaHCO₃ con effervescenza
 Per riscaldamento emette odore di carne bruciata
 Lassaigne N

Acido aspartico

Pf 270-271 °C
 Lentamente solubile in H₂O, con pH acido
 Lassaigne N

Metionina

Pf 280-282 °C
 Poco solubile in H₂O
 Per riscaldamento libera odore di H₂S
 Lassaigne N, S

ALCALOIDI

Sono basi organiche azotate (saggio di Lassaigne + per N) che si ritrovano principalmente nelle piante.

Grazie agli atomi di N presenti normalmente come ammine, essi presentano una certa basicità.

Sono insolubili in ambiente alcalino, ma solubili nei comuni solventi organici.

I loro Sali sono invece solubili in acqua, dalla quale, per alcalinizzazione, precipita la base. Molti alcaloidi sono otticamente attivi da un punto di vista chimico, hanno più di un centro chirale. Hanno strutture molto eterogenee che possono essere classificate in base alla natura della substruttura che contiene l'azoto.

Ci interessiamo agli alcaloidi purinici e chinninici.

Vengono identificati tramite **saggi di precipitazione** che prevedono l'impiego di soluzioni di Sali di metalli pesanti. Si suppone che l'atomo del metallo pesante vada a reagire coll'atomo di N dell'alcaloide formando una coppia ionica, la quale dà origine alla formazione di un precipitato di colore caratteristico

Saggio di Dragendorff (saggio specifico FU)

R. di Dragendorf (bismuto sottonitrato e ioduro di potassio):

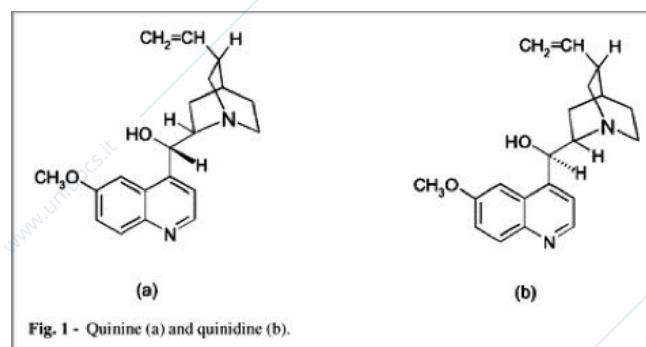
Ala soluzione della sostanza, acidificata con H_2SO_4 , si aggiunge il reattivo; si forma un precipitato amorfo rosso-arancio-bruno.

In ambiente acido si ha infatti la protonazione dell'azoto e la formazione della coppia ionica tra $[R_3NH]^+$ (alcaloide protonato) ed $[BiI_4]^-$.

ALCALOIDI CHININICI

Chinina e chinidina presentano un nucleo chinolinico ed uno chinuclidinico e differiscono per la configurazione degli atomi di C in posizione 8 e 9. Determina una funzione farmacologica molto diversa, è molto importante in questo caso la stereochimica. vedere slide

In laboratorio l'abbiamo sotto forma di chinina solfato e cloridrato, abbastanza facile da distinguere con Lassaigne, In più alla calcinazione la **chinina cloridrato** libera fumi viola.

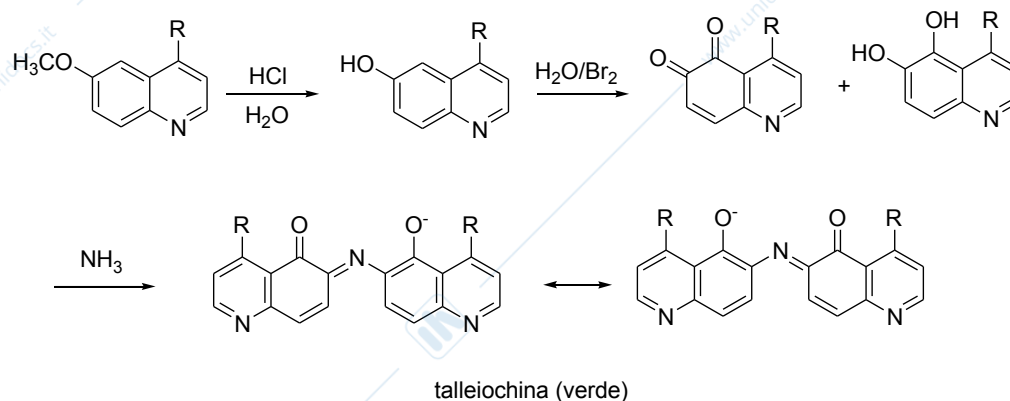


Antimalarico (a)

Antiarritmico (b)

Saggio della talleiochina: sono positivi gli alcaloidi chininici

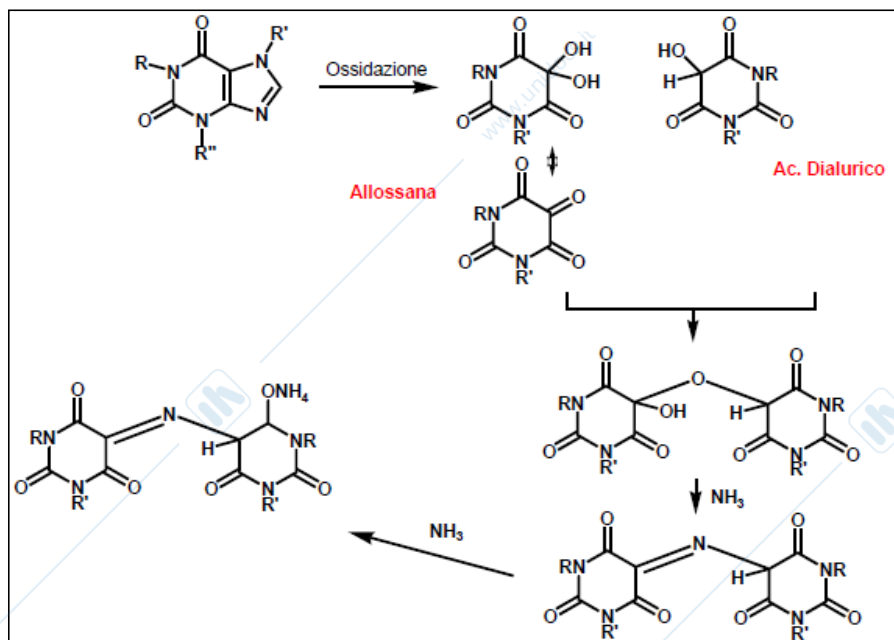
Solubilizzare circa 10 mg in 1 ml di H_2O (si rompe il legame etereo e si forma il legame idrossilico) e aggiungere di acqua di bromo fino a persistenza del giallo e poi 1 ml di NH_3 diluita. **Si sviluppa una colorazione o un precipitato verde smeraldo.**



ALCALOIDI PURINICI

Caffeina, teobromina e teofillina sono tre metilxantine che differiscono tra loro per il numero e la posizione del gruppo CH_3 sull'anello xantinico.

L'amminofillina è un addotto composto da teofillina ed etilendiammina. Ha delle caratteristiche abbastanza diverse degli alcaloidi purinici.



Saggio della muresside

Si pongono alcuni mg della sostanza in esame in una capsula e si aggiungono 5 gocce di H₂O₂ al 30%, poi 3-4 gocce di HCl e si scalda con il bagnomaria di rame; si fa evaporare fino a secchezza osservando una colorazione gialla (alloxantina).

Dopo raffreddamento si aggiungono alcune gocce di NH₃ conc. ed appare una colorazione rosso porpora (muresside)

L'ossidazione con H₂O₂ provoca la distruzione dell'anello imidazolico dando origine ad una miscela di allossana e acido dialurico che nelle condizioni del saggio, condensano per formare alloxantina (gialla). Questa, in presenza di NH₃ forma un sale di ammonio dell'acido purpurico (rosso porpora).

	Solubilità in H ₂ O	Saggio con AgNO ₃	Altri saggi	Pf (°C)
Caffeina	Si a caldo (pH neutro)	Nessun ↓	Dragendorff: ↓ rosso-arancio	234-239
Teobromina	No	↓ bianco che si scioglie con NH ₃	Dragendorff: leggero ↓ rosso bruno.	357
Teofillina	Si a caldo (pH neutro)	↓ gelatinoso insolubile in NH ₃	Dragendorff: ↓ bruno scuro	270-274
Amminofillina	Si (pH basico)		Per acidificazione con HCl della soluz. acquosa, precipita la teofillina, che può essere filtrata ed analizzata	

www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.



www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it



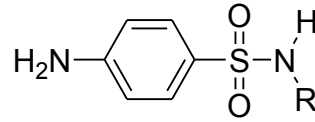
www.unidocs.it

www.unidocs.it

SULFAMIDICI

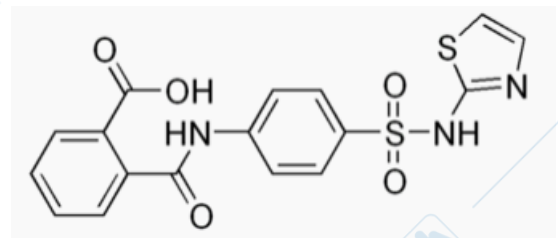
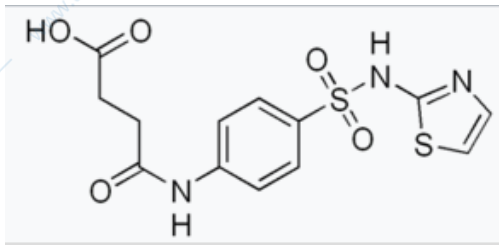
Sono chemioterapici antibatterici chimicamente derivati dalla sulfanilammide (4-amminobenzensulfonammide).

FTALIL- e **SUCCINIL-SULFATIAZOLO** presentano un sostituito sul gruppo amminico primario. La presenza di questi sostituenti ne impedisce l'assorbimento intestinale, consentendone l'utilizzo come antibatterici enterici.



R = nucleo eterociclico a 5 o 6 termini

R = H solo nella sulfanilammide



Succinilsulfatiazolo

ftalilsulfatiazolo

La funzione amminica primaria è debolmente basica.

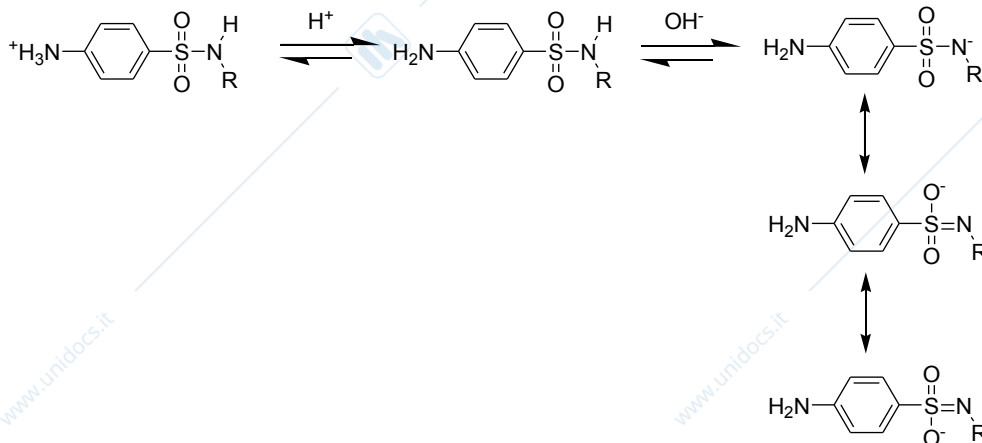
La funzione solfonammidica presenta un NH discretamente acido, grazie alla stabilizzazione per risonanza sul gruppo SO₂ della carica negativa derivante dalla deprotonazione

Il carattere acido è prevalente

Si sciolgono meglio in NaOH che non in HCl.

FTALIL- e SUCCINIL-SULFATIAZOLO si sciolgono solo in NaOH;

La SULFAGUANIDINA non si scioglie in NaOH a freddo.



Saggi di riconoscimento

-Combustione: non bruciano ma rigonfiano liberando SO_2 ed odore di NH_3 , anilina, ammina.

-Saggi per le ammine aromatiche primarie: formazione di sali di diazonio sull' NH_2 amminico, che per copulazione con β -naftolo, danno precipitati fortemente colorati in rosso (succinil e ftalilsulfatazolo, non avendo l' NH_2 libero, non sono diazotabili);

-Formazione di complessi colorati con Cu^{2+} in ambiente alcalino per NaOH

In questo caso precipita un complesso $(\text{sulfamidico})_2\text{Cu}$ di colore caratteristico a seconda della struttura del farmaco. Fa eccezione solo la sulfaguanidina che è solubile solo in ambiente acido

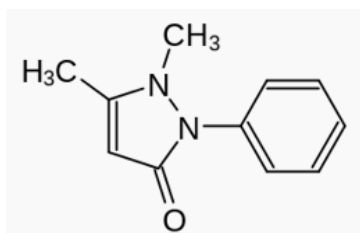
Sulfadiazina: pp verde oliva/marrone

Sulfamerazina: pp verde oliva/marrone

Sulfatazolo: pp grigio-viola

-Determinazione del punto di fusione

DERIVATI PIRAZOLICI

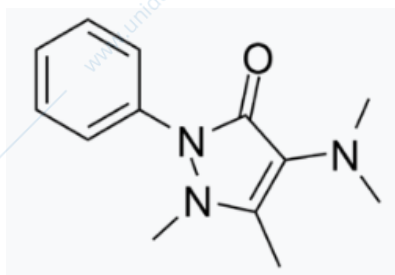
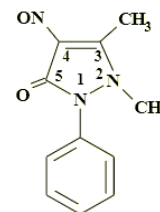


Fenazone

Solubile in acqua, pH intorno alla neutralità (tendente alla acidità)

la sol. acq. dà una colorazione rosso sangue con FeCl_3

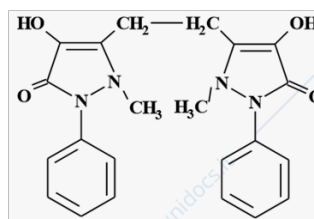
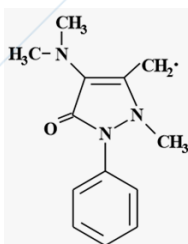
La sol. acq., acidificata con H_2SO_4 dil (mezza pipettata), dà una colorazione verde per trattamento a caldo con una soluzione di NaNO_2 . Lasciando riposare la sol. si ottiene un precipitato di 4-nitrosafenazone

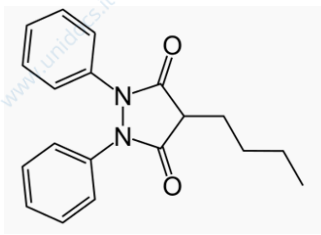


Aminofenazone

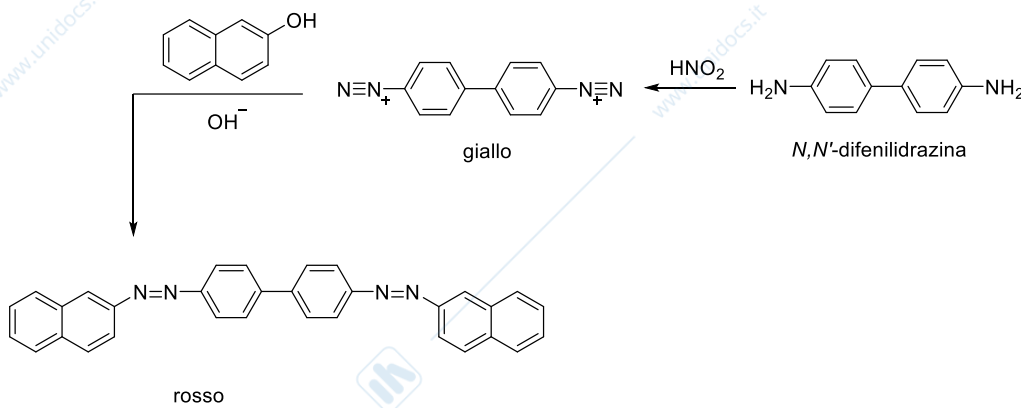
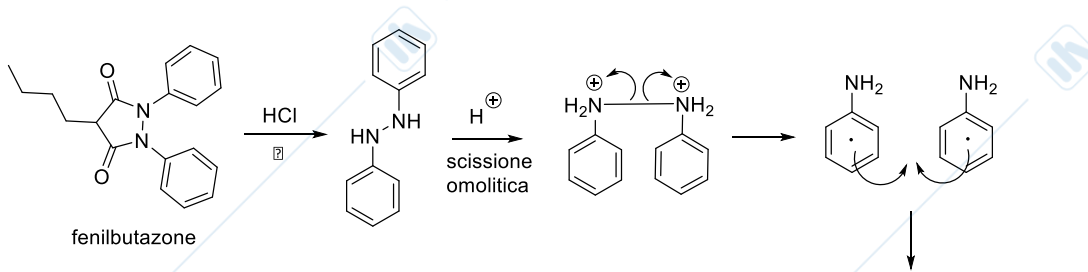
Solubile in acqua, pH intorno alla neutralità (tendente all'alcalinità)

Per trattamento con FeCl_3 fornisce una colorazione viola fugace ed un precipitato bruno. Tale colorazione è probabilmente dovuta alla formazione di un radicale metilenico instabile che tende rapidamente a stabilizzarsi formando il dimero bis-pirazolinil-etano.





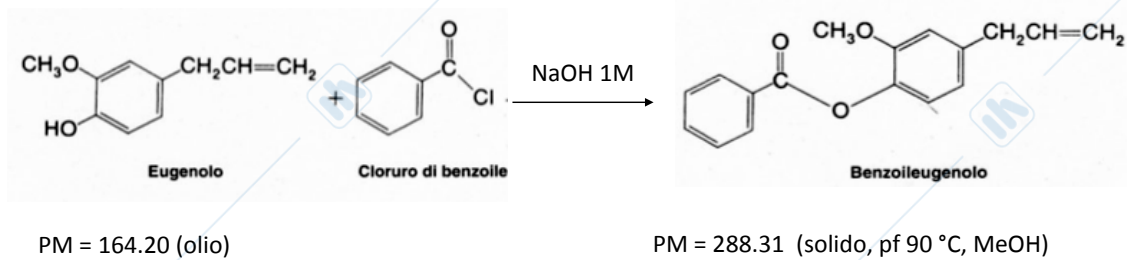
Fenilbutazone



Slide 7-8-9-10 da stampare

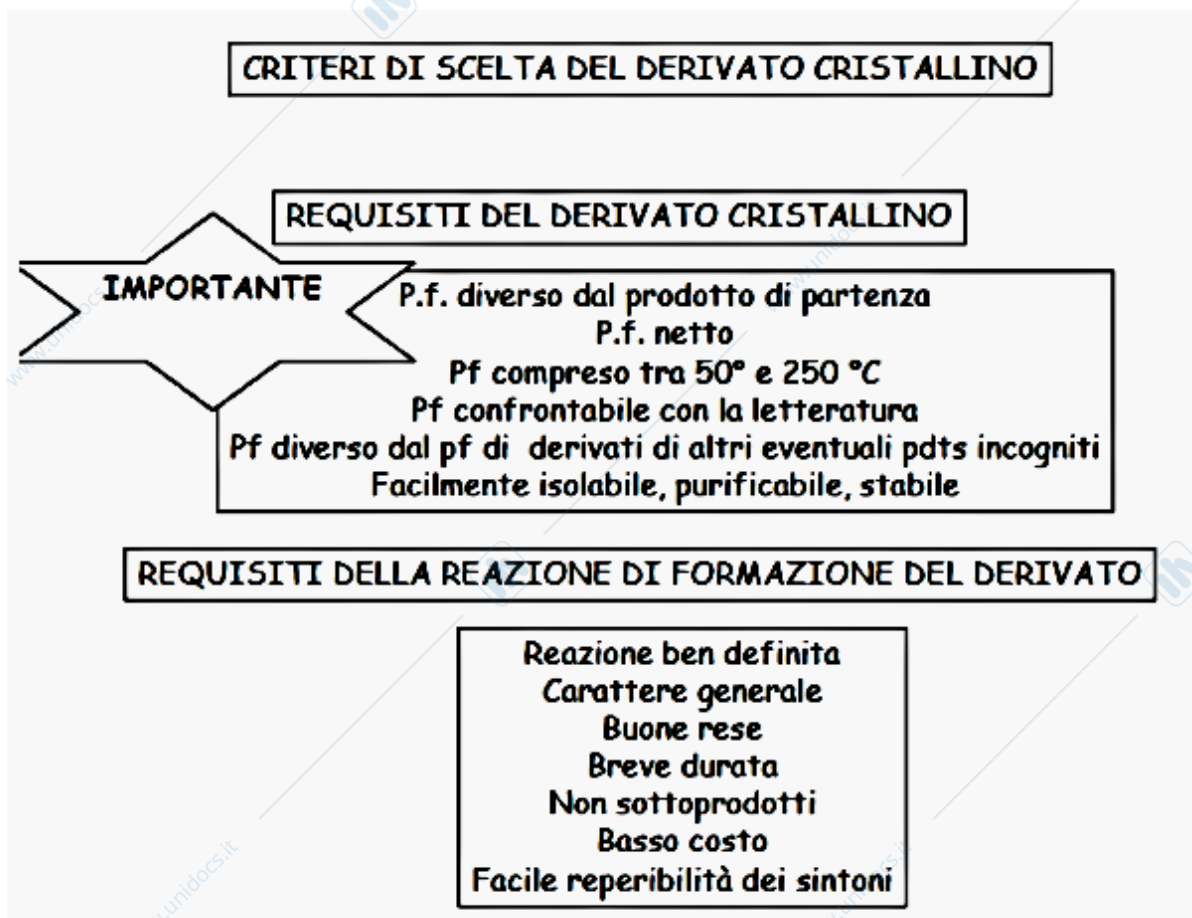
Preparazione di un derivato, cristallizzazione e determinazione del punto di fusione :

Formazione di un benzoato attraverso la reazione di Schotten-Baumann



sostanza	PM	quantità	moli	equivalenti
eugenolo	164.20	250 mg	1.52 mmol	1 eq
cloruro di benzoile	140.57	214 mg	1.52 mmol	1 eq
NaOH 1M	40	10-15 gocce		

Criteri di scelta del derivato cristallino:

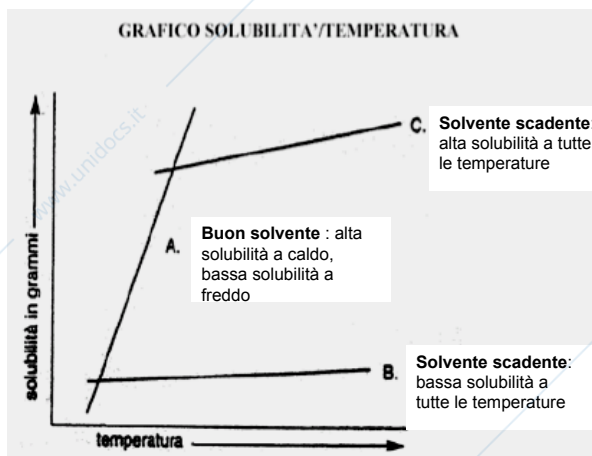


LA CRISTALLIZZAZIONE

Consiste nella dissoluzione di una solido in un solvente o in una miscela di solventi a caldo e successivo raffreddamento lento della soluzione. Si basa sulla diversa solubilità della sostanza alle due temperature e viene impiegata come processo di purificazione della sostanza (metodo più importante di purificazione delle sostanze solide).

- **Cristallizzazione:** crescita del cristallo lenta (ore o minuti piuttosto che secondi o giorni)
- **Precipitazione:** processo rapido e non selettivo (separazione di una fase solida da una soluzione satura; può comportare l'inglobamento di impurezze)

La scelta del solvente:

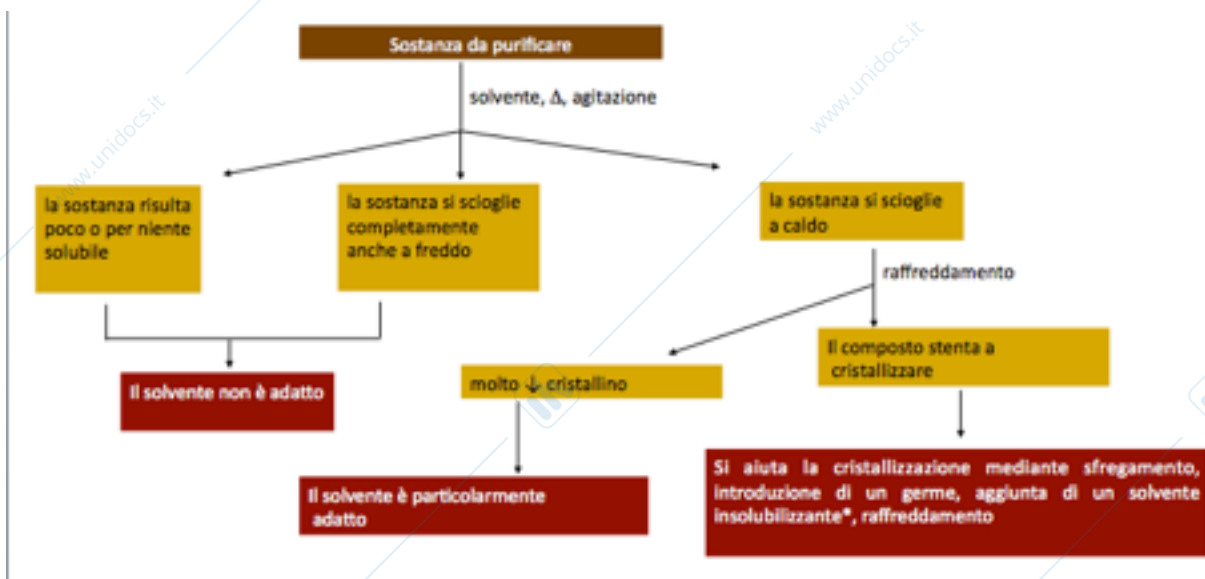


Se in nessuno dei solventi a disposizione il composto ha le caratteristiche di solubilità richieste è possibile lavorare con miscele di solventi, purchè miscibili tra di loro.

Non usare un solvente con $T_{eb} > T_{fus}$ solido da cristallizzare.

Non usare solventi troppo altobollenti o troppo bassobollenti.

Non usare solventi che potrebbero comportare una reazione chimica con il composto da cristallizzare.



Sciogliere il solido nella minima quantità del solvente in cui la sostanza è molto solubile e, sempre all'ebollizione, aggiungere qualche goccia di un solvente in cui la sostanza è relativamente insolubile. Quando si osserva l'inizio di un intorbidamento si chiarifica con un paio di gocce del primo solvente e si raffredda.

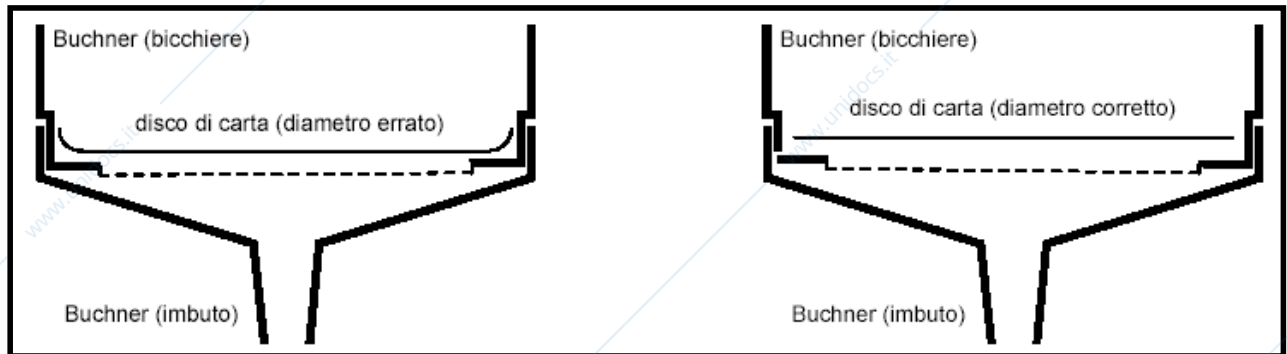
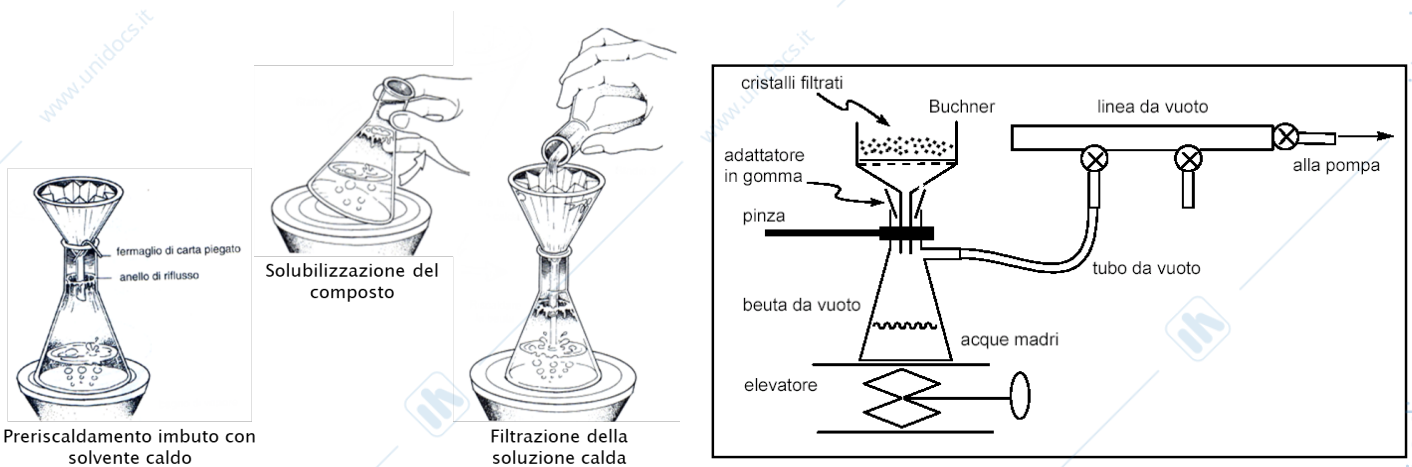
PASSAGGI DELLA CRISTALLIZZAZIONE

A. DISSOLUZIONE

1. Trovare un solvente con una curva ripida solubilità-temperatura.
2. Portare all'ebollizione il solvente prescelto scaldando imbuto e filtro tramite i vapori di solvente.
3. Sciogliere il solido nella minima quantità di solvente bollente
4. Filtrare la soluzione calda mediante un filtro a pieghe per eliminare le impurezze insolubili (anche non visibili).
5. Lasciare raffreddare la soluzione;

B. RACCOLTA

Raccogliere i cristalli su un Büchner e filtrare sotto vuoto. Lavare i cristalli con una piccola quantità di solvente freddo. Asciugare bene i cristalli con un solvente bassobollente aspirando sotto vuoto.



Che fine fanno le impurezze?

Quelle insolubili anche a caldo: sono allontanate durante la filtrazione a caldo.

Quelle solubili anche a freddo: sono allontanate durante la raccolta dei cristalli.

