

Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche

Facoltà di Farmacia e Medicina

Anno Accademico 2011/2012

Dott. Giuseppe La Regina



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia
barca già stanca e squassata per tante tempeste!
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

Analisi Sistemática degli Anioni

Schemi di analisi degli anioni

- A differenza dei cationi, non esiste per gli anioni un metodo classico di analisi sistemática universalmente accettato.
- Ciò è dovuto in parte a motivi storici, in parte all'effettiva mancanza di reazioni di precipitazione così complete e specifiche da permettere di ottenere, per i vari possibili gruppi di anioni, una separazione altrettanto netta di quella che si raggiunge nell'analisi dei cationi.

Analisi Sistemática degli Anioni

Schemi di analisi degli anioni

- A ciò si aggiunge il fatto che per vari anioni si conoscono saggi sufficientemente specifici da consentire il riconoscimento direttamente sulla sostanza originale.
- Nonostante ciò, può essere, tuttavia adottato, uno schema semplificato di analisi sistemática, fondato sulle differenze di solubilità dei sali di calcio, bario e argento.
- Tale schema si articola in 3 gruppi analitici e consente di analizzare miscele comunque complesse di 10 tra i più comuni anioni.

Analisi Sistemática degli Anioni

Schemi di analisi degli anioni

Gruppo analitico	Reattivo precipitante	Anioni identificabili
Primo	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1M	SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} (ASO_4^{3-}), PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Secondo	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M	CrO_4^{2-} , SO_4^{2-}
Terzo	AgNO_3 0,5M	SCN^- , Cl^- , Br^- , I^-

Analisi Sistemática degli Anioni

Attacco alcalino

- Il metodo più comunemente utilizzato per ottenere, a partire dal campione solido, una soluzione su cui effettuare l'analisi sistemática è quello dell'attacco alcalino.
- Questo metodo consiste nel sottoporre il campione a prolungata ebollizione in una soluzione concentrata di carbonato alcalino, in modo da precipitare i cationi dei metalli pesanti e di portare in soluzione come sali alcalini gli anioni dei sali poco solubili.

Analisi Sistemática degli Anioni

Attacco alcalino

- Questo processo di dissoluzione può non essere quantitativo, ma cionondimeno le concentrazioni delle varie specie anioniche nella soluzione ottenuta risultano generalmente sufficienti a consentire loro il riconoscimento.
- L'uso di un carbonato alcalino è da preferirsi a quello di un idrossido sia perché i carbonati di molti metalli pesanti sono più insolubili dei corrispondenti idrossidi sia per evitare un'eccessiva alcalinità dell'ambiente, che provocherebbe la ridissoluzione degli idrossidi anfoteri.

Analisi Sistemática degli Anioni

Attacco alcalino

- In pratica, si pongono in una beuta da 25 ml circa 200-250 mg del campione in esame, 300-350 mg di Na_2CO_3 solido e 10 ml di acqua distillata.
- Si lascia bollire per circa 20-25 minuti, controllando l'ebollizione mediante l'impiego di una spatola disposta obliquamente nelle beuta o di palline ebullioscopiche.
- Se necessario, si aggiunge qualche millilitro di acqua distillata con pipetta Pasteur per ripristinare il volume iniziale della soluzione.

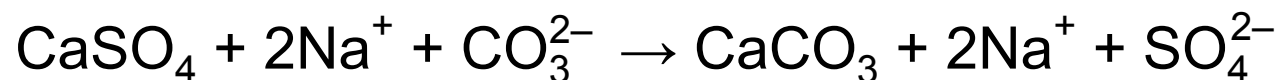
Analisi Sistemática degli Anioni

Attacco alcalino

- Al termine dell'ebollizione si dovranno ottenere circa 5 ml di soluzione alcalina.
- Dopo raffreddamento, si filtra la sospensione su filtro di carta a pieghe e si lava delicatamente il precipitato con 1-2 ml di Na_2CO_3 2 M.
- Il carbonato di sodio provoca la precipitazione della maggior parte degli ioni metallici come carbonati, o idrossidi, e porta in soluzione gli anioni di molti sali poco solubili mediante reazioni metatetiche; ad esempio:

Analisi Sistemática degli Anioni

Attacco alcalino



- La soluzione verrà utilizzata per l'analisi sistemática degli anioni, mentre il precipitato costituisce il residuo insolubile.
- Quest'ultimo può contenere alcuni anioni non solubilizzati dall'attacco alcalino e quindi non sempre va scartato.
- In particolare, potrà essere opportuno esaminare se nel corso dell'analisi dei cationi è stata rivelata la presenza dell'argento.

Analisi Sistemática degli Anioni

Residuo insolubile

- Nel residuo insolubile proveniente dall'attacco alcalino possono talvolta essere presenti ioni fosfato, arseniato, silicato, solfuro, fluoruro, cloruro, bromuro e ioduro, non solubilizzati.
- Ciò può accadere quando sono presenti cationi capaci di formare con essi sali estremamente insolubili.
- L'unico serio inconveniente è la possibilità che gli ioni cloruro e bromuro vengano sottratti all'analisi sistemática degli anioni.
- Questo avverrà certamente se nel campione è presente argento in quantità sufficienti.

Analisi Sistemática degli Anioni

Residuo insolubile

- In questo caso, si lava il residuo dell'attacco alcalino con acqua distillata a caldo e quindi lo si tratta con HNO_3 4N sino ad ambiente nettamente acido.
- Si centrifuga e si scarta la soluzione sovrastante, che conterrà come nitrati la maggior parte degli altri cationi.
- Al residuo, dopo lavaggio con HNO_3 4N, si aggiungono 6-8 gocce di NH_3 concentrata, 6-8 gocce di acqua distillata e 10 gocce di soluzione di tioacetammide.

Analisi Sistemática degli Anioni

Residuo insolubile

- Tenendo a bagnomaria per qualche minuto si avrà la trasformazione quantitativa degli alogenuri di argento nel solfuro Ag_2S , molto poco solubile, mentre gli anioni passeranno in soluzione.
- Si centrifuga, si scarta il precipitato e nella soluzione sovrastante, dopo ebollizione prolungata per eliminare H_2S , si cercheranno gli ioni cloruro e bromuro.

Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico

- Si ricercano al primo gruppo analitico quegli anioni i cui sali di calcio sono insolubili in ambiente mediamente alcalino, quali solfito, arsenito, arseniato, fosfato, ossalato.

Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: precipitazione dei sali di calcio

- A metà della soluzione alcalina, contenuta in un tubo da centrifuga si aggiungono 4-5 ml di una soluzione di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
- Precipitano il solfito, l'arsenito, l'arseniato, il fosfato e l'ossalato di calcio.
- Anche però in assenza di tutti gli anioni del gruppo ha luogo la formazione di un precipitato gelatinoso bianco molto voluminoso.
- Precipita, infatti, come sale di calcio lo ione carbonato, introdotto in grande eccesso nell'attacco alcalino.

Analisi Sistemática degli Anioni

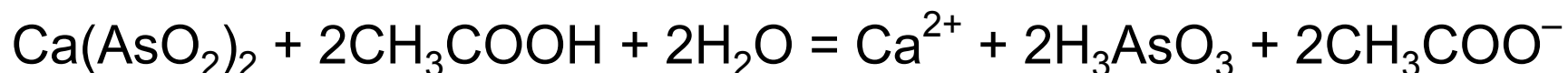
Primo gruppo analitico: precipitazione dei sali di calcio

- Il precipitato viene lasciato digerire per alcuni minuti in bagnomaria bollente, in modo da renderlo centrifugabile.
- Dopo raffreddamento si centrifuga lungamente, e sul liquido si controlla la completezza della precipitazione aggiungendo altro nitrato di calcio.
- Quando la precipitazione è completa si separa la soluzione e la si conserva per l'analisi dei gruppi successivi.
- Il precipitato va lavato almeno 3 volte a caldo con abbondante acqua distillata.

Analisi Sistemática degli Anioni

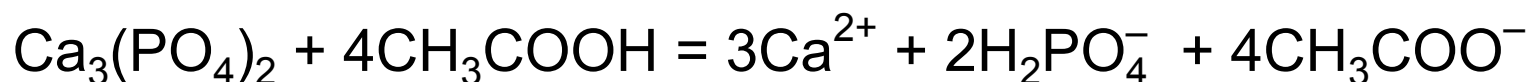
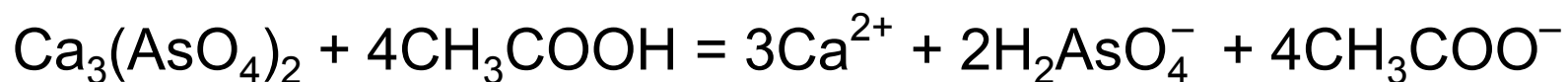
Primo gruppo analitico: separazione degli ossalati

- Al precipitato bianco dei sali di calcio si aggiungono a freddo e a piccole porzioni 3-4 ml di CH_3COOH 2N, agitando con una bacchetta di vetro.
- Ha luogo un abbondante sviluppo di CO_2 , per effetto della dissoluzione di CaCO_3 ; passano altresì in soluzione gli ioni solfito, arsenito, arseniato e fosfato:



Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: separazione degli ossalati



- Resta, invece, indiscioltto CaC_2O_4 , eventualmente, ad un po' di CaSO_4 .
- Dopo alcuni minuti si centrifuga e si separa la soluzione dal residuo.
- Si controlla se quest'ultimo è effettivamente insolubile in CH_3COOH 2N: se lo sviluppo di CO_2 continua per aggiunta di acido, il trattamento dovrà essere ripetuto.

Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: separazione degli ossalati

- Al termine dell'operazione la soluzione acetica viene divisa in 3 porzioni e sottoposta ai saggi per la ricerca degli ioni solfito, arsenito (arseniato) e fosfato, mentre nel residuo si cercherà lo ione ossalato.

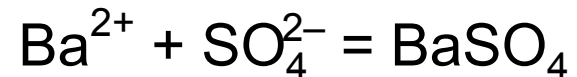
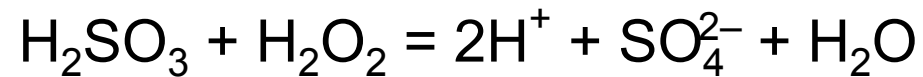
Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: ricerca di solfiti

- Ad una porzione della soluzione acetica si aggiungono 2-3 gocce di HCl concentrato e 5-6 gocce di soluzione di BaCl_2 .
- Se si forma un precipitato lo si allontana per centrifugazione, dopodiché si aggiunge un'altra goccia di soluzione BaCl_2 al fine di accertarsi che la precipitazione sia stata completa.
- Al liquido limpido si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di H_2O_2 ; in presenza di ione solfito ha luogo immediatamente la formazione di un precipitato bianco di solfato di bario:

Analisi Sistemática degli Anioni

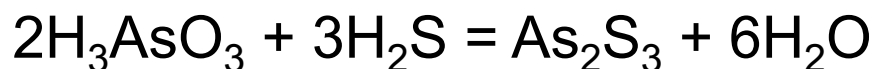
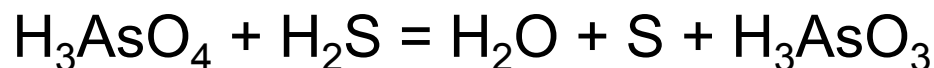
Primo gruppo analitico: ricerca di solfiti



Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: ricerca di arseniti e arseniati

- Ad una porzione della soluzione acetica si aggiungono 2-3 gocce di HCl concentrato e 5-10 gocce di soluzione di tioacetammide; si tiene a bagnomaria per qualche minuto.
- In presenza di arseniti (arseniati) precipita il solfuro As_2S_3 , intensamente colorato in giallo:



Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: ricerca di arseniti e arseniati

- Si deve fare, tuttavia, attenzione a non confondere per precipitato di As_2S_3 , la lieve opalescenza giallina che può svilupparsi per ossidazione all'aria di H_2S a zolfo elementare.
- Se nell'analisi dei cationi è stata riscontrata la presenza di arsenico ci si dovrà attendere la presenza di arseniti o arseniati tra gli anioni, e viceversa.
- L'arsenico ha, infatti, spiccato carattere anfotero, talché i suoi composti vengono portati in soluzione sia dall'attacco solfonitrico che da quello alcalino.

Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: ricerca di arseniti e arseniati

- Si tenga, tuttavia, presente che alcuni arseniati non vengono apprezzabilmente solubilizzati dall'attacco alcalino.
- La formazione di un precipitato rosso scuro o rosso-arancio è segno della presenza di antimonio.
- Questo elemento può dar luogo nelle condizioni dell'attacco alcalino ad antimoniti (antimoniati) solubili, che in ambiente acido danno con tioacetammide un precipitato di solfuro.

Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: ricerca di arseniti e arseniati

- In maniera simile, può comportarsi lo stagno, che dà luogo ad un precipitato giallo sporco.
- Piccole quantità di piombo o di rame possono impartire al precipitato una colorazione nera, in conseguenza della formazione dei rispettivi solfuri.
- A causa delle suddette interferenze è indispensabile effettuare un saggio di conferma della presenza dell'arsenico.

Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: ricerca di arseniti e arseniati

- A tale scopo, il precipitato che è stato ottenuto va centrifugato, lavato con abbondante acqua distillata, disciolto con 1-2 ml di HNO_3 concentrato, e quindi sottoposto al saggio con molibdato ammonico.

Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: ricerca di fosfati

- In una porzione della soluzione acetica si ricerca lo ione fosfato mediante il saggio con molibdato ammonico e HNO_3 concentrato.
- Poiché lo ione arseniato dà la medesima reazione questo saggio non potrà essere effettuato quando l'arsenico sia presente.
- Si deve, tuttavia, tener presente che alcuni fosfati scarsamente solubili non vengono solubilizzati dall'attacco alcalino ed è, pertanto, necessario ricercare lo ione fosfato al terzo gruppo analitico dei cationi, dove non sono possibili interferenze.

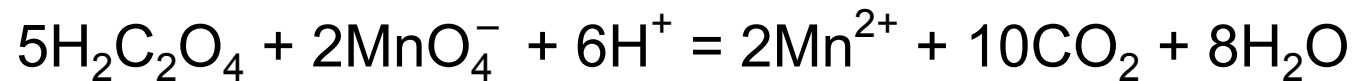
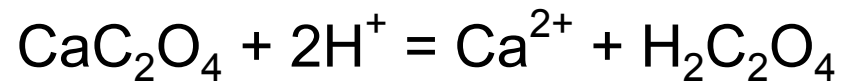
Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: ricerca di ossalati

- Il residuo proveniente dal trattamento con CH_3COOH 2N viene lavato una sola volta con altro CH_3COOH 2N, quindi 2 volte con abbondante acqua distillata, in modo da rimuovere gli ioni solfito e arsenito eventualmente presenti.
- Successivamente si discioglie il residuo in 1 ml di H_2SO_4 2N, tenendo a bagnomaria per 1-2 minuti.
- Alla soluzione calda si aggiungono 3 gocce di soluzione di KMnO_4 ; una rapida decolorazione del reattivo indica la presenza di ossalati:

Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: ricerca di ossalati



Analisi Sistemática degli Anioni

Secondo gruppo analitico

- Si ricercano al secondo gruppo analitico quegli anioni, non precipitati nel gruppo precedente, i cui sali di bario sono insolubili in ambiente debolmente alcalino, quali gli ioni solfato e cromato.

Analisi Sistemática degli Anioni

Secondo gruppo analitico: precipitazione dei sali di Ba

- Alla soluzione da cui è stato precipitato il primo gruppo analitico si aggiungono sotto agitazione 6-10 gocce di soluzione di BaNO_3 .
- Ha luogo, talvolta dopo un certo tempo, la formazione di un precipitato pulverulento, che può essere costituito da solfato e cromato di bario.
- Dopo aver tenuto a bagnomaria per 10-15 minuti si centrifuga e si controlla la completezza della precipitazione.
- La soluzione, che deve essere incolore, viene separata e conservata per l'analisi dei gruppi successivi.

Analisi Sistemática degli Anioni

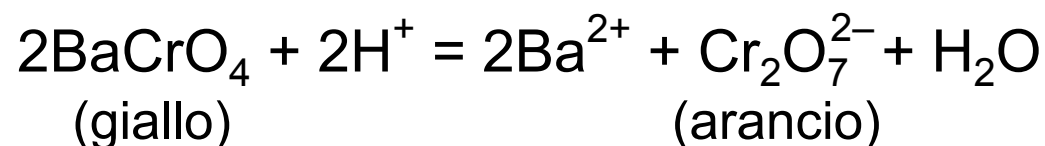
Secondo gruppo analitico: precipitazione dei sali di Ba

- Nel precipitato, dopo 2 lavaggi con 1-2 ml di acqua distillata, si ricercano gli ioni solfato e cromato.

Analisi Sistemática degli Anioni

Secondo gruppo analitico: ricerca dei cromati

- Se il precipitato dei sali di bario e la stessa soluzione alcalina di partenza non sono colorati in giallo la presenza dei cromati può essere esclusa.
- In caso contrario, si tratta il precipitato con 2 ml di HCl 2N, agitando con cura e scaldando a bagnomaria per 1-2 minuti.
- In tali condizioni, il cromato di bario si ridiscioglie rapidamente a causa della formazione di bicromato solubile:



Analisi Sistemática degli Anioni

Secondo gruppo analitico: ricerca dei cromati

- Si separa per centrifugazione l'eventuale residuo, che verrà utilizzato per la ricerca dello ione solfato.
- Nella soluzione sovrastante di colore giallo-arancio si può confermare la presenza del cromo(VI) aggiungendo 1 ml di etere dietilico e 3-5 gocce di soluzione di H_2O_2 .
- In presenza di bicromati si sviluppa immediatamente una colorazione azzurra, intensa ma poco persistente, che agitando passa nella fase eterea.

Analisi Sistemática degli Anioni

Secondo gruppo analitico: ricerca dei cromati

- Se nel corso dell'analisi degli anioni si riscontra la presenza dei cromati occorre sottoporre la soluzione proveniente dall'attacco solfonitrico e destinata all'analisi dei cationi ad un trattamento con SO_2 , in modo da ridurre il cromo(VI) a cromo(III).
- La presenza dello ione cromato tra gli anioni comporta necessariamente nello schema qui adottato la presenza di Cr_2O_3 al residuo insolubile oppure di Cr^{3+} al terzo gruppo analitico.
- Non è invece vero il reciproco, in quanto il cromo(III) non viene di norma ossidato a cromo(VI) durante l'attacco alcalino.

Analisi Sistemática degli Anioni

Secondo gruppo analitico: ricerca dei solfati

- Se il precipitato dei sali di bario è completamente solubile in HCl 2N la presenza dello ione solfato può essere esclusa con certezza.
- Viceversa tale ione sarà sicuramente presente se, anche dopo ripetuti lavaggi con HCl 2N a caldo, il precipitato dei sali di bario rimane indisciolto.

Analisi Sistemática degli Anioni

Terzo gruppo analitico

- Si ricercano al terzo gruppo analitico quegli anioni, non precipitati nei gruppi precedenti, i cui sali di argento sono insolubili in ambiente acido per HNO_3 , quali tiocianato, cloruro, bromuro e ioduro.
- Come reattivo precipitante si usa una soluzione di AgNO_3 .

Analisi Sistemática degli Anioni

Terzo gruppo analitico: precipitazione dei sali di Ag

- La soluzione da cui è stato precipitato il secondo gruppo analitico viene acidificata con HNO_3 1N e quindi addizionata di 3-5 gocce di una soluzione di AgNO_3 , agitando accuratamente.
- Si forma subito un precipitato caseoso, che può contenere tiocianato e alogenuri di argento.
- Il colore del precipitato può andare dal bianco al giallo pallido (cloruro e tiocianato di argento sono bianchi, mentre il bromuro e lo ioduro sono di colore giallo pallido).

Analisi Sistemática degli Anioni

Terzo gruppo analitico: precipitazione dei sali di Ag

- Con il tempo il precipitato tende ad annerire a causa della separazione di argento metallico.
- Dopo aver tenuto a bagnomaria appena tiepido per qualche minuto si controlla la completezza della precipitazione aggiungendo altro nitrato di argento.
- Quando la precipitazione è completa si centrifuga e si scarta la soluzione sovrastante.

Analisi Sistemática degli Anioni

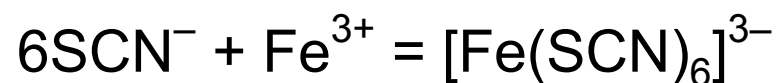
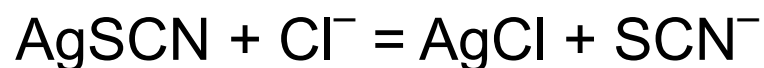
Terzo gruppo analitico: precipitazione dei sali di Ag

- Il precipitato viene lavato dapprima con HNO_3 1N, poi con acqua distillata ed infine suddiviso in 3 porzioni, nelle quali si ricercano direttamente gli anioni del gruppo.

Analisi Sistemática degli Anioni

Terzo gruppo analitico: ricerca di tiocianati

- Ad una porzione del precipitato dei sali di argento si aggiungono 3-4 gocce di HCl 2N e 3-4 gocce di soluzione di FeCl₃.
- Se è presente lo ione tiocianato si sviluppa una colorazione rosso sangue, dovuta alla formazione dello ione complesso esatiocianatoferrato(III).



Analisi Sistemática degli Anioni

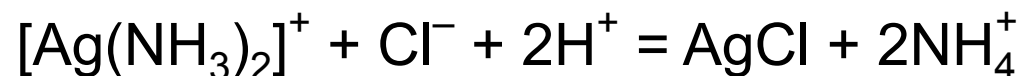
Terzo gruppo analitico: ricerca di cloruri

- Una porzione del precipitato dei sali di argento viene trattata con 1-2 ml di soluzione ammoniacale di AgNO_3 , agitando con cura per qualche minuto.
- Questo reattivo discioglie il cloruro di argento ma non il bromuro, lo ioduro ed il tiocianato: ciò a causa della presenza di ioni $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ in eccesso.
- Si centrifuga, si separa il precipitato (che può essere utilizzato per la ricerca degli ioni bromuro e ioduro) e alla soluzione sovrastante si aggiunge HNO_3 4N sino a pH nettamente acido.

Analisi Sistemática degli Anioni

Terzo gruppo analitico: ricerca di cloruri

- Scaldando a bagnomaria per qualche minuto, in presenza di ioni cloruro si forma una netta opalescenza bianca (ed eventualmente un precipitato bianco caseoso) di AgCl:



Analisi Sistemática degli Anioni

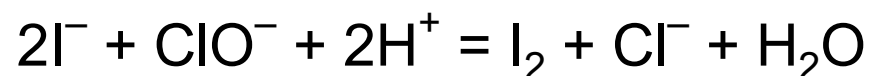
Terzo gruppo analitico: ricerca di bromuri e ioduri

- Ad una porzione del precipitato dei sali di argento oppure al residuo proveniente dal saggio precedente si aggiungono 2 ml di CH_3COOH 2N e 2 punte di spatola di polvere di zinco, agitando ripetutamente.
- Gli ioni alogenuro presenti nel precipitato passano in soluzione:
$$2\text{AgX} + \text{Zn} = 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+} + 2\text{X}^- \quad (\text{X} = \text{alogeno})$$
- Si allontana il residuo per centrifugazione, e ad una porzione della soluzione si aggiungono 0,5 ml di CCl_4 .

Analisi Sistemática degli Anioni

Terzo gruppo analitico: ricerca di bromuri e ioduri

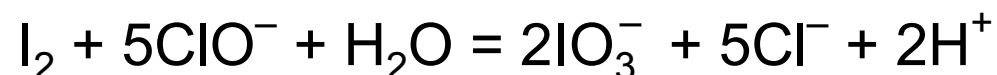
- Si comincia quindi ad aggiungere a piccole porzioni una soluzione di ipoclorito di sodio, agitando energicamente subito dopo ogni aggiunta.
- Se nella soluzione in esame sono presenti ioni ioduro ha luogo la loro ossidazione a iodo elementare, solubile in CCl_4 con colorazione violetta:



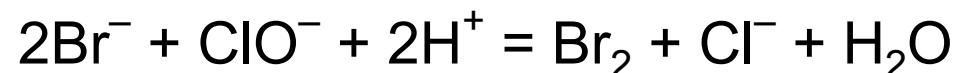
Analisi Sistemática degli Anioni

Terzo gruppo analitico: ricerca di bromuri e ioduri

- Si deve tenere presente che un eccesso di ipoclorito sodico provoca la decolorazione della fase organica, a causa dell'ossidazione dello iodio a ione iodato incolore:



- Se nella soluzione in esame sono presenti ioni bromuro, ma non ioni ioduro, lo strato organico si colora in arancio, a causa della formazione di bromo elementare, anch'esso solubile in CCl_4 :



Analisi Sistemática degli Anioni

Terzo gruppo analitico: ricerca di bromuri e ioduri

- La presenza del bromo nella fase organica va confermata lasciandone cadere una goccia su di una striscia di carta da filtro imbevuta di soluzione di fluoresceina.
- Il bromo trasforma questo colorante nel suo tetrabromoderivato, con cambiamento del colore dal giallo al rosa.
- Si deve, tuttavia, tener presente che anche in questo caso un eccesso di ipoclorito di sodio provoca la decolorazione della fase organica, a causa dell'ossidazione del bromo elementare a cloruro di bromo.

Analisi Sistemática degli Anioni

Terzo gruppo analitico: ricerca di bromuri e ioduri

- Se la soluzione in esame contiene contemporaneamente ioni bromuro e ioduro, le prime aggiunte di ipoclorito di sodio provocano l'ossidazione selettiva degli ioni ioduro a iodio elementare (colorazione viola della fase organica).
- Proseguendo con l'aggiunta del reattivo lo iodio elementare viene ossidato a iodato con decolorazione della fase organica.
- E' solo a questo punto che l'ulteriore aggiunta di reattivo provoca l'ossidazione dello ione bromuro a bromo elementare con colorazione arancione della fase organica.

Analisi degli Anioni

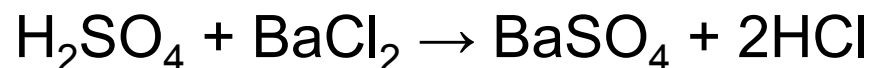
Procedimento semplificato

- Il procedimento semplificato prevede la solubilizzazione del campione in ambiente basico e la suddivisione della soluzione ottenuta, definita soluzione anionica, in tante porzioni per quanti sono gli anioni da ricercare, oltre da un'eventuale quota di riserva.

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca dei solfati

- Si acidifica 1 ml della soluzione anionica con HCl concentrato e si aggiungono alcune gocce di BaCl₂; in presenza di solfati, si ottiene un precipitato bianco di solfato di bario:



- Se la soluzione non è stata acidificata a sufficienza, il precipitato bianco ottenuto può essere costituito da BaCO₃.
- Per verificare tale eventualità, si centrifuga la soluzione e si tratta il precipitato con alcune gocce di HCl 2N.

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca dei solfati

- Se il precipitato è costituito solo da BaCO_3 si scioglie completamente, mettendo in evidenza la non corretta esecuzione del saggio.

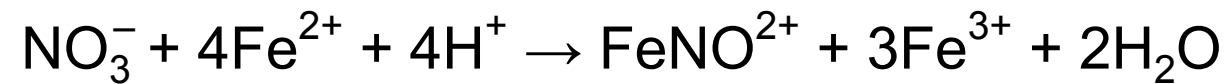
Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca dei nitrati

- Si acidificano 0,5 ml della soluzione anionica con H_2SO_4 e si aggiunge 1 ml di una soluzione satura $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- Si aggiunge alla soluzione risultante con molta cautela alcune gocce di H_2SO_4 concentrato, avendo cura che questo scorra lungo le pareti della provetta ed entri nella soluzione senza provocare rimescolamenti.
- In presenza di nitrati, nell'interfase tra H_2SO_4 depositatosi sul fondo della provetta e la soluzione si apprezza un anello bruno dovuto alla formazione di ferro nitrosile:

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca dei nitrati



Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri

- Si acidifica con HNO_3 concentrato 1 ml della soluzione anionica e si porta all'ebollizione per qualche minuto.
- Si aggiungono 0,5 ml di una soluzione di AgNO_3 ; se presenti, precipitano gli alogenuri come sali di argento: AgCl (bianco), AgBr (giallo pallido), AgI (giallo).
- Si centrifuga la sospensione e si scarta il liquido sovrastante; si tratta il precipitato con 3-4 ml di una soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e si scalda a bagnomaria bollente per 3-5 minuti.

Analisi degli Anioni

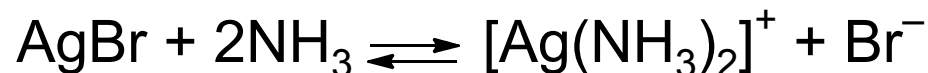
Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri

- Dopo raffreddamento, si centrifuga e si conserva il precipitato, contenente bromuri e ioduri.
- Dopo averlo separato, si acidifica il liquido sovrastante contenente i cloruri con HNO_3 concentrato: in presenza di cloruri, si ottiene un precipitato bianco di AgCl .
- Si lava il precipitato contenente bromuri e ioduri con una soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, si tratta con 2 ml di NH_4OH 6N, e si lascia bollire a bagnomaria per 2 minuti.

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri

- Dopo raffreddamento, si centrifuga la sospensione e si conserva l'eventuale residuo, contenente gli ioduri.
- Il liquido sovrastante contiene i bromuri, passati in soluzione grazie alla formazione del complesso diamminoargento(I):



- Si acidifica il liquido con HNO_3 concentrato: in presenza di bromuri, si ottiene un precipitato giallo pallido di AgBr.

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri

- Si trasferisce il precipitato contenente gli ioduri in un tubicino da saggio, si aggiunge 1 goccia di H_2SO_4 concentrato e si scalda al calor rosso: ha luogo la formazione di vapori violetti di iodio molecolare.

Analisi degli Anioni

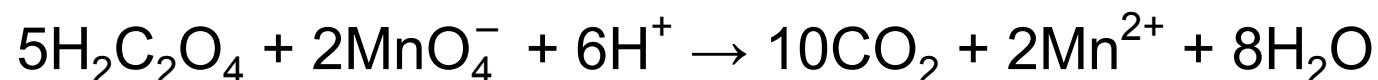
Procedimento semplificato: ricerca di ossalati

- Si acidifica con CH_3COOH 1 ml della soluzione anionica e si aggiunge 1 ml di una soluzione di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
- In presenza di ossalati si ottiene un precipitato bianco di CaC_2O_4 .
- Si centrifuga e si scarta il liquido; si tratta il precipitato con H_2SO_4 , si scalda la soluzione e si aggiunge lentamente una soluzione di KMnO_4 .

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca di ossalati

- In presenza di ossalati il permanganato viene ridotto a Mn^{2+} e di conseguenza la colorazione violetta da esso impartita inizialmente alla soluzione scompare:



- L'anidride carbonica che si sviluppa dalla reazione può essere messa in evidenza mediante gorgogliamento in acqua di barite.

Analisi degli Anioni

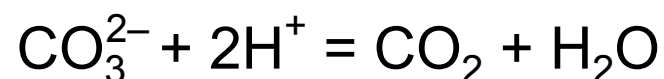
Anioni che si ricercano direttamente sul campione

- Gli anioni acetato, borato, bromuro, ioduro, cromato, fluoruro e nitrato possono essere ricercati direttamente sul campione in esame mediante alcuni saggi specifici.
- *1. Ricerca dello ione acetato.* Lo ione acetato può essere ricercato direttamente sul campione mediante trattamento con NaHSO_4 in mortaio.
- *2. Ricerca dello ione borato.* Lo ione borato può essere facilmente riconosciuto grazie alla colorazione verde che l'acido borico e i suoi sali impartiscono alla fiamma.

Analisi degli Anioni

Anioni che si ricercano direttamente sul campione

- 3. *Ricerca dello ione carbonato.* Si pone in un tubicino da saggio una piccola quantità della sostanza in esame e si aggiungono alcune gocce di una soluzione di cromato potassico.
- Si aggiungono quindi 3-4 gocce di HCl 2N e si agita energicamente; in presenza di carbonati si avrà effervescenza con svolgimento di CO₂:



Analisi degli Anioni

Anioni che si ricercano direttamente sul campione

- La funzione del cromato potassico è quella di ossidare a solfati i solfiti eventualmente presenti, che altrimenti con HCl darebbero anch'essi effervescenza (svolgimento di SO_2).
- *4. Ricerca dello ione ioduro.* Lo ione ioduro può essere identificato mediante saggio al tubicino con H_2SO_4 concentrato.
- *5. Ricerca dello ione bromuro.* In assenza di ioduri lo ione bromuro può essere ricercato mediante il saggio con H_2SO_4 e HNO_3 concentrati e successivo controllo con cartina alla fluoresceina.

Analisi degli Anioni

Anioni che si ricercano direttamente sul campione

- 6. *Ricerca dello ione cromato.* In un tubo da centrifuga si pone una piccola quantità della sostanza in esame e 1 ml di H_2SO_4 e si scalda a bagnomaria per qualche minuto.
- Dopo raffreddamento sotto acqua corrente si aggiungono 0,5 ml di etere dietilico e 3-5 gocce di una soluzione di H_2O_2 .
- In presenza di cromati si sviluppa una colorazione azzurra, intensa ma poco persistente, che agitando energicamente passa nella fase eterea.

Analisi degli Anioni

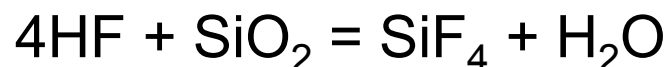
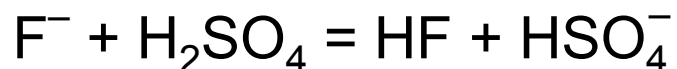
Anioni che si ricercano direttamente sul campione

- Il saggio può fallire se il campione in esame contiene sostanze riducenti, che in soluzione acida portano il cromo(VI) a cromo(III).
- *7. Ricerca dello ione fluoruro.* Su di un vetrino ad orologio ben pulito ed asciutto si pongono 2 punte di spatola della sostanza in esame e si aggiungono alcune gocce di H_2SO_4 concentrato.
- Si salda il vetrino ad orologio su bagnomaria per 10-15 minuti e si lava con cura sotto acqua corrente.
- Se nel campione sono presenti ioni fluoruro il vetro apparirà corrosivo in maniera caratteristica.

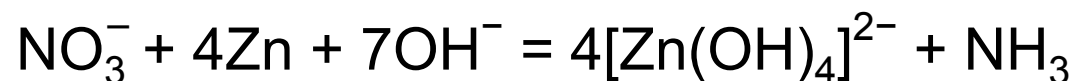
Analisi degli Anioni

Anioni che si ricercano direttamente sul campione

- La corrosione è dovuta alla formazione di HF, che attacca il vetro con formazione di tetrafluoro di silicio:



- *8.1. Ricerca dello ione nitrato.* Il saggio con lega di Devarda è basato sulla possibilità di ridurre gli ioni nitrato ad ammoniaca per azione dello zinco metallico in ambiente alcalino:



Analisi degli Anioni

Anioni che si ricercano direttamente sul campione

- Meglio dello zinco agisce la lega di Devarda, costituita da rame, zinco e alluminio.
- Nelle stesse condizioni vengono ridotti ad ammoniaca anche gli ioni nitrito.
- E' opportuno associare questo saggio al saggio per la ricerca dello ione ammonio.
- Si riscalda in una beuta una punta della sostanza in esame e 3-4 ml di NaOH 6N.

Analisi degli Anioni

Anioni che si ricercano direttamente sul campione

- Se è presente lo ione ammonio avrà subito luogo un abbondante sviluppo di ammoniaca: in tal caso occorre far bollire la miscela sino a che lo sviluppo è terminato.
- Si raffredda quindi la beuta sotto acqua corrente e si aggiunge con cautela una punta di spatola di lega di Devarda in polvere, inserendo subito dopo un imbutino nel collo della beuta.
- Se la reazione della lega con gli alcali non ha luogo subito si riscalda cautamente la beuta.

Analisi degli Anioni

Anioni che si ricercano direttamente sul campione

- In presenza di ioni nitrato avrà luogo un abbondante sviluppo di ammoniaca, facilmente riconoscibile dalla colorazione verdastra che assume una cartina all'indicatore universale.
- *8.2 Ricercato dello ione nitrato.* In assenza di ioni ioduro, bromuro, tiocianato, cromato e solfito è possibile ricercare lo ione nitrato direttamente nella soluzione ottenuta al termine dell'attacco alcalino mediante il saggio dell'anello bruno.



Dott. Giuseppe La Regina, Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)