

2. SAGGI PRELIMINARI

- A. ESAME ORGANOLETTICO**
- B. COMBUSTIONE**
- C. ANALISI ELEMENTARE**
- D. SAGGI DI SOLUBILITA'**
- E. PUNTO DI FUSIONE**
- F. COMPORTAMENTO CHIMICO (saggio di aromaticità, etc.)**

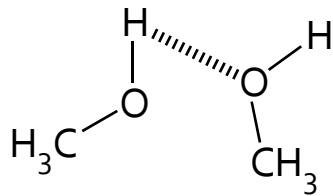
A. ESAME ORGANOLETTICO

Consiste nelle caratteristiche “esteriori” di una sostanza: stato fisico, colore, viscosità, sapore.

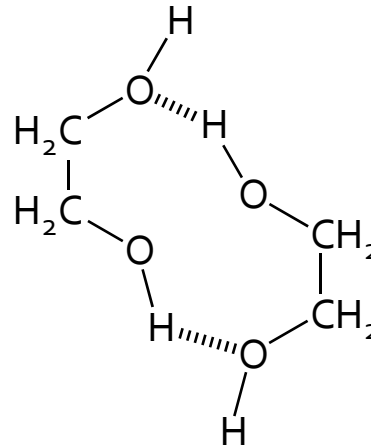
- **STATO FISICO:**
 - Il composto può comportarsi come gas, liquido o solido.
 - Generalmente composti a basso peso molecolare e che non formano legami intermolecolari o ponti idrogeno sono gassosi o liquidi: idrocarburi, eteri, aldeidi chetoni e primi alcoli.

Una caratteristica importante è la **viscosità**, che negli eteri e negli alcoli minori come metanolo o etanolo è molto bassa per cui sono liquidi “mobili”, viceversa il glicole etilenico o propilenico sono più viscosi e quindi più “fissi”. Ciò è dovuto alla maggior possibilità di quest’ultimi di formare legami idrogeno “stabilizzanti” intra- e intermolecolari

ES. Metanolo: CH_3OH



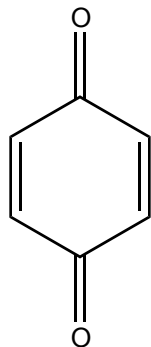
ES. Glicol etilenico: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$



I composti solidi possono essere cristallini o amorfi. I cristallini possono presentare forme diverse, ad es. l’ac. Acetilsalilico cristallizza in aghetti bianchi facilmente riconoscibili, l’acetanilide in scagliette, il mentolo in prismi.

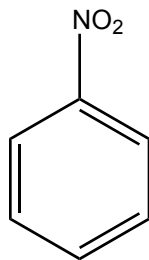
- **COLORE:**

Generalmente la maggior parte delle sostanze pure sono incolori se liquide, bianche se solide. Normalmente il colore è associato alla presenza di uno o più gruppi cromofori o auxocromi, che assorbono radiazioni nel visibile; si tratta spesso di chinoni, azocomposti e nitrocomposti. Es:



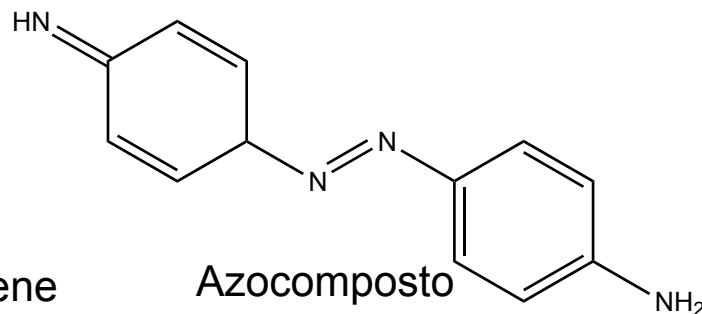
Chinone

GIALLO



Nitrobenzene

GIALLO-ARANCIO



Azocomposto

ROSSO-ARANCIO

A volte il colore può essere sinonimo di presenza di impurezza o di fenomeni ossidativi come avviene ad es. nel fenolo o nell'anilina con formazione di derivati chinonici colorati. Anche cationi inorganici (es. $\text{Fe}^{2+/3+}$) determinano colorazione nelle molecole organiche.

- **ODORE:**



Generalmente è percepibile per sostanze più volatili come i liquidi. Ad es. gli alcoli hanno odore gradevole i primi termini e meno quelli successivi; i fenoli hanno odore acuto e nauseante; aldeidi e chetoni hanno odori pungenti così come acidi carbossilici a basso PM. Gli esteri di solito hanno odori gradevoli di fiori o frutta, mentre le ammine a basso PM hanno odore ammoniacale. Oltre all'odore tipico della classe, molte sostanze hanno odore caratteristico (mentolo, canfora, eugenolo, cloroformio...).



- **SAPORE (NON EFFETTUARE MAI!!)**

Si sconsiglia di assaggiare le sostanze!!!!!! Tuttavia si potrebbe, dopo avvenuta conferma, deporre un granellino sulla punta della lingua:

- Zuccheri, saccarina: dolce;
- Benzocaina, lidocaina; anestetizzante;
- Mentolo: rinfrescante;
- Ac. Glutammico: sapore di carne;
- Chinina, cloramfenicolo: amarissimo.

B. COMBUSTIONE

Consiste nel differente comportamento alla fiamma da parte delle sostanze in funzione della loro struttura chimica. Riconoscimento della natura chimica della sostanza (inorganiche-organiche-metallo-organiche)!

1. SAGGIO AL COCCIO:

Si pone una puntina di spatola del composto in esame e si valuta il comportamento alla combustione:

- Sostanze inorganiche

In genere non subiscono alterazioni tranne alcune eccezioni:

- Iniziale “solubilizzazione” nell’acqua di cristallizzazione (fusione apparente): es. ALLUME: $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ fonde a 92° per poi riformare una massa spugnosa “anidra”.
- Aspetto vetroso: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (borace).
- Sublimazione: sali ammoniacali (es. NH_4Cl) e di mercurio.
- Formazione di residui colorati per ossidazione: Bi_2CO_3 a Bi_2O_3
- Colorazione a caldo che scompare a freddo: Ti_2O , ZnO (gialli)



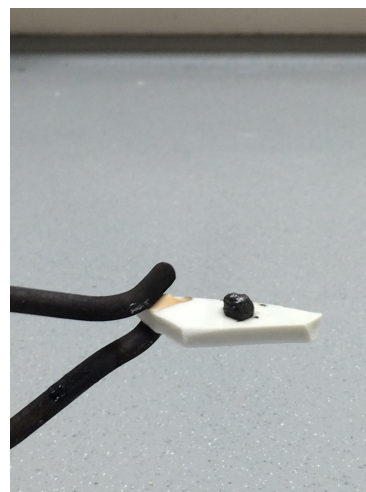
- **Sostanze organiche:**

In genere tutte le sostanze organiche in F.U.. passano dallo stato solido a quello liquido sotto i 300°C: la determinazione del **punto di fusione** è parte integrante dell'analisi di un composto organico.

Al FORTE RISCALDAMENTO NON C'E' RESIDUO. Decompongono trasformandosi in CO₂ ed H₂O; può rimanere un residuo carbonioso.

Eccezioni:

- Xantine: sublimano;
- Sulfamidici: elevato rigonfiamento;
- Zuccheri: caramellano con tipico odore.



- Sostanze metallo-organiche:

Sono sali metallici di sostanze organiche. Quest'ultima al calore fonde, mentre la porzione inorganica generalmente si ossida. La consistenza del residuo è differente dalle sostanze puramente inorganiche e, inoltre, non hanno p.f. definiti o determinabili (in genere).

Eccezioni:

- $\text{Pb}(\text{COO})_2$: residuo giallo con parti metalliche grigie (**non viene dato in analisi!!**);
- Ca-gluconato e Ca-Lattato: rigonfiamento (tipo-sulfamidici);
- K-Sorbato: p.f.= 270°C dec.

2. SAGGIO ALLA FIAMMA: (vedi oltre)



Si esegue **su campioni inorganici e metallo-organici** e in casi di dubbio. Va fatto utilizzando un **filo di Ni-Cr** ed un bunsen alimentato a metano:

- Sulla sostanza come tale;
- Sul residuo della combustione al coccio;
- Ca, Ba e Mg vanno comunque confermati per via umida; (il Ca glicerofosfato e fosfato dibasico sono poco visibili alla fiamma).
- Caratteristiche le colorazioni di: Na (giallo intenso); K (violetto); Ca (rosso-mattone); litio (rosso); bario (verde).



C. ANALISI ELEMENTARE:

① SOSTANZE INORGANICHE (F.U.)

Si suddividono in :

1. SOSTANZE BIANCHE o INCOLORI

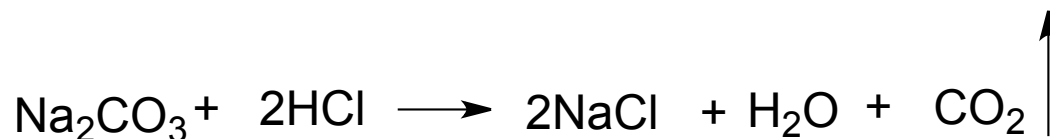
- a. Solubili in H_2O
- b. Insolubili in H_2O

2. SOSTANZE COLORATE

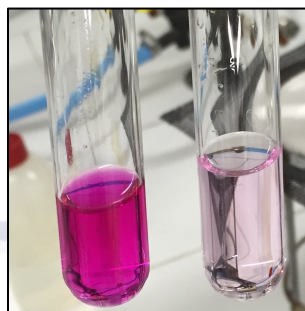
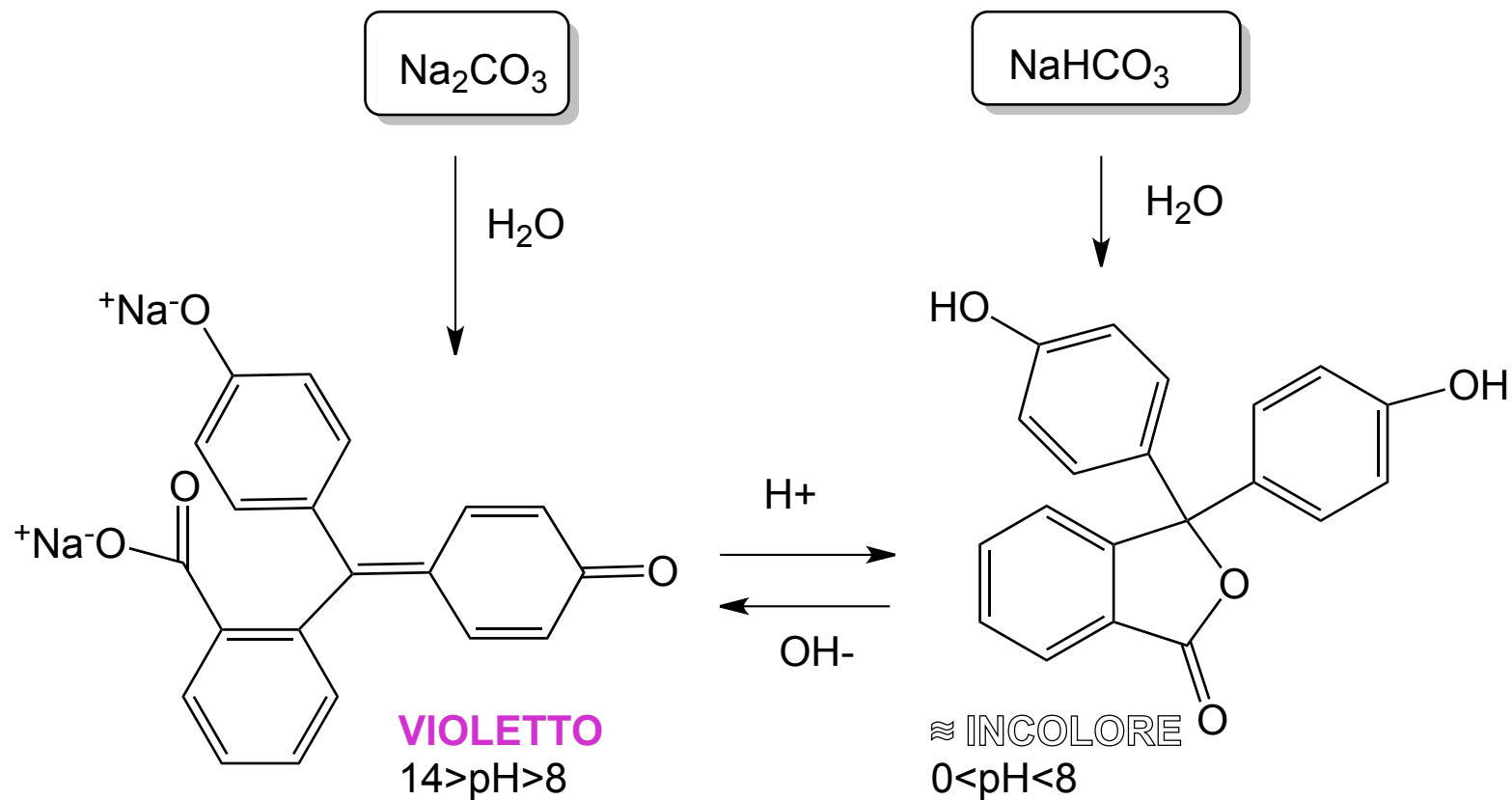
- a. Solubili in H_2O
- b. Insolubili in H_2O

1. SOSTANZE BIANCHE o INCOLORI

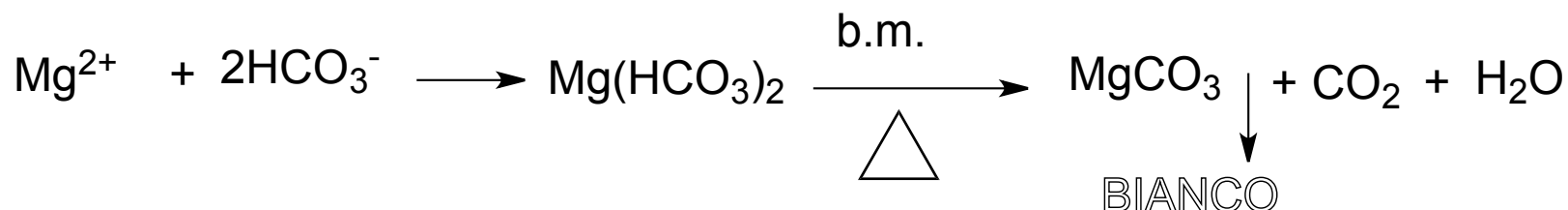
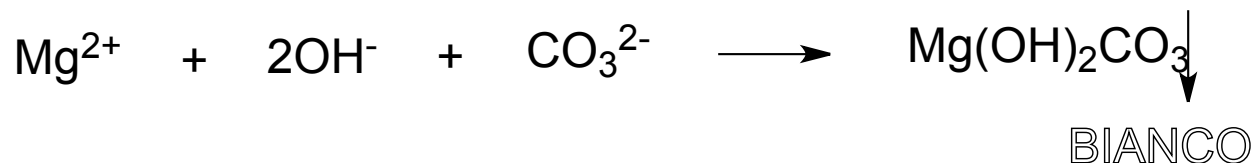
- a. Solubili in H₂O: Alcuni CO₃²⁻ e HCO₃⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ (non tutti), S₂O₃²⁻, PO₄³⁻, Cl⁻, I⁻, BO₃³⁻ e B₄O₇²⁻. (borace)
- Carbonati e Bicarbonati (CO₃²⁻, HCO₃⁻): (NH₄)₂CO₃, Li₂CO₃, NaCO₃, K₂CO₃, KHCO₃, NaHCO₃.
 - Una soluzione acquosa della sostanza viene trattata con HCl dil.; si sviluppa effervescenza per liberazione di CO₂.



- Distinzione CO_3^{2-} da HCO_3^- :

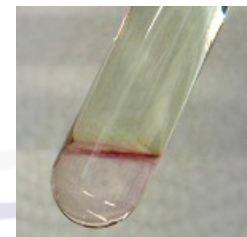


- Per aggiunta di una soluzione di MgSO_4 si forma un ppt bianco di idrossido carbonato di magnesio se presenza di carbonati, mentre se bicarbonati si forma ppt solo a caldo.



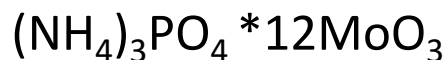
- Nitrati (NO_3^-): AgNO_3 (cauterizzante)

Alla soluzione acquosa della sostanza si aggiunge in provetta, 1 ml di soluzione di FeSO_4 preparata di fresco e lentamente si versano poche gc. di H_2SO_4 conc. facendolo scorrere sulle pareti interne. Si forma un anello bruno sull'interfaccia delle due soluzioni dovuto ad un complesso labile di ferro(II)-nitrosile: $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$.

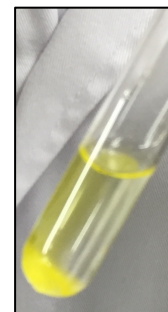


- Fosfati: (PO_4^{3-}) : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , K_2HPO_4 , Na_2HPO_4 .
- Si esegue il saggio con reattivo molibbdico: $\text{HNO}_3_{\text{conc.}} + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ a b.m.

Precipita un solido **GIALLO** di Fosfomolibdato d'ammonio:



giallo

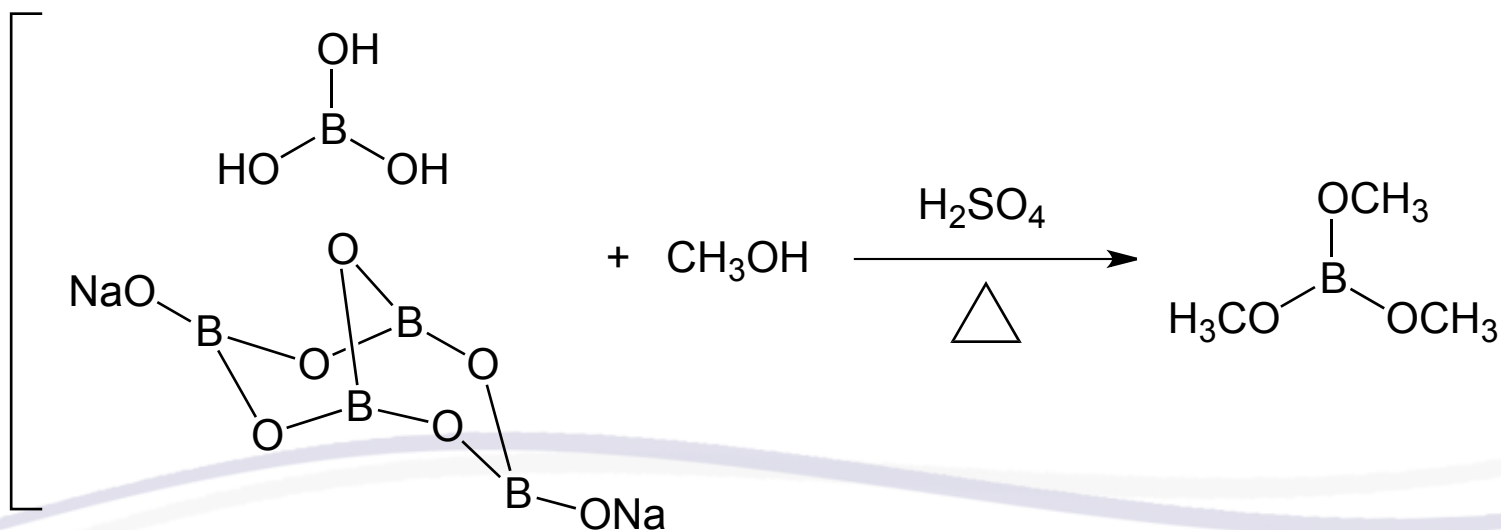


- Per aggiunta di AgNO_3 precipita Ag_3PO_4 **GIALLO** che si scioglie in NH_3 conc. (a differenza dell'AgI sempre giallo però insolubile in NH_3 conc.).

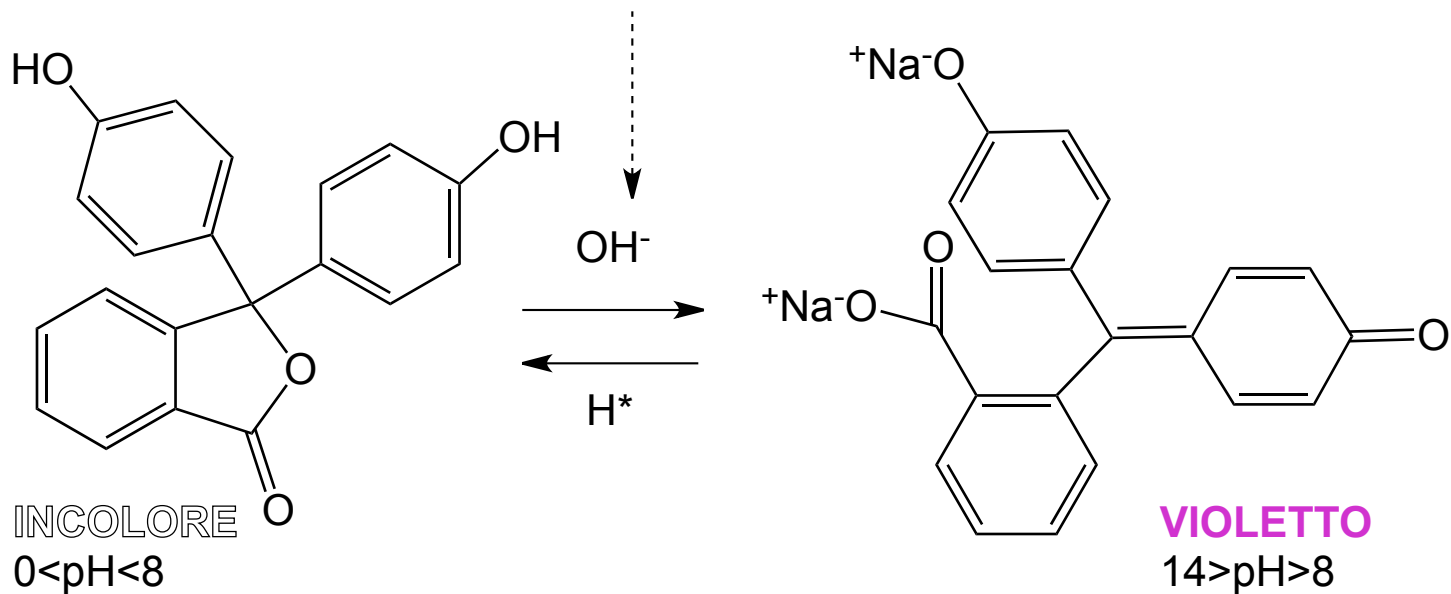
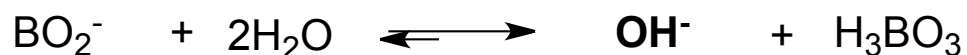
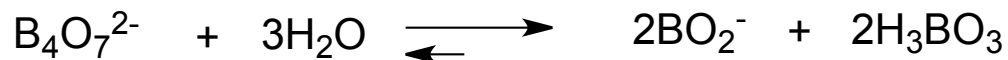
- Solfati (SO_4^{2-}): Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, CaSO_4 , MgSO_4 , ZnSO_4 .

Alla soluzione acquosa della sostanza si aggiungono pochi ml di HCl dil. e una soluzione di BaCl. Precipita un solido bianco di BaSO_4 (basso Kps: 1.07×10^{-10}) insolubile in acid cloridrico e nitrico concentrati.

- Borati (BO_3^{3-}) e borace ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; disinfettanti, detergenti, antisettici).
 - In capsula di porcellana si pone un po' di sostanza in esame, qualche ml di Metanolo e qualche gc. di H_2SO_4 conc. Incendiando i vapori la fiamma assume un bel colore **verde** dovuto al borato di metile.



- I borati danno anche una colorazione **verde** al saggio alla fiamma con il filo di Ni-Cr.; mentre il borace forma una “perla” vetrosa.
- I borati fanno virare al viola una soluzione (incolore) di fenolftaleina in quanto la soluzione acquosa ha pH= 10!



b. Insolubili in H₂O: Alcuni CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ ed ossidi.

- Solubili in HCl con effervescenza di CO₂: CaCO₃, (BiO)₂CO₃, MgCO₃.
- Solubili in HCl senza effervescenza di CO₂: CaHPO₄, Al₂O₃, MgO, ZnO.
- Insolubili in HCl: BaSO₄, SiO₂, TiO₂, Caolino, Talco.

2. SOSTANZE **COLORATE**

a. Solubili e insolubili in H₂O:

Sostanza	Solubilità	Colore
FeSO ₄	Sol.	VERDE
CuSO ₄	Sol.	AZZURRO
KMnO ₄	Sol.	VIOLA
HgO	Insol.	GIALLO
I ₂	Insol.	GRIGIO-NERO
FeO	Insol.	ROSSO

❏ RICERCA DI CATIONI

A questo punto l'operatore può determinare quelli che sono gli eventuali cationi inorganici (se il coccio ha dato una prima indicazione se trattasi di sostanza inorganica o metallo-organica) e/o gli anioni inorganici.

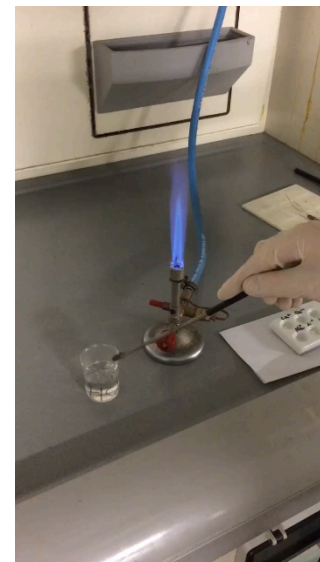
CATIONI INORGANICI PRESENTI IN F.U. VIII Ed.

Si ricercheranno i seguenti cationi:

Na^+ , K^+ , Li^+ , Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , NH_4^+

- Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} : SAGGIO ALLA FIAMMA

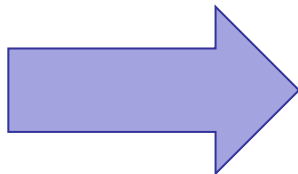
Una piccola aliquota di sostanza (1-2 mg) vengono prelevati con un filo di Ni-Cr e si pone sulla fiamma del bunsen, prima alla base esterna (zona ossidante meno calda, volatilizzano solo i metalli alcalini) e poi nella zona di fusione (parte alta del cono esterno) per i metalli alcalino-terrosi; si immerge il filo in HCl 6N (per favorire lo scambio con il Cl^- e formare i relativi cloruri più volatili) e si ripete l'operazione. Si osservano i relativi colori in presenza di uno dei cationi descritti.



CATIONE	COLORAZIONE
Na^+	GIALLA INTENSA
K^+	VIOLETTA
Li^+	ROSSO-PORPORA
Ca^{2+}	ROSSO-MATTONE
Ba^{2+}	VERDE CHIARO

Alcune sostanze iscritte in F.U. contenenti cationi sopra descritti:

- Sali sodici di molte sostanze inorganiche ed organiche (NaCl, NaBr, Na-Diclofenac, Na-salicilato, Na-idrocortisone succinato, ecc..);
- Sali potassici di varie sostanze (KCl, K-Citrato, K-Benzilpenicillina, etc..);
- CaSO_4 , Ca-lattato, Ca-Gluconato, etc..;
- LiCO_3 , Li-Citrato;
- BaSO_4



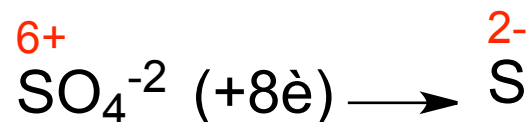
Particolarità:

Particolarità del BaSO₄: INSOLUBILE IN ACIDI FORTI!!

Quindi alla fiamma non riesce a scambiare con i Cl⁻ dell'HCl: necessita di essere ridotto a BaS solubile in acidi!



Si passa la sostanza prima nel cono interno della fiamma (zona riducente) per ridurre lo zolfo da:

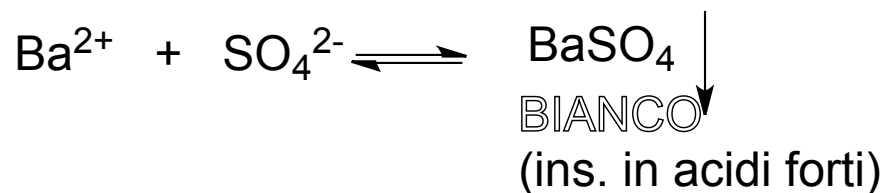


A questo punto, il BaS formatosi riesce a scambiare con l'HCl e a formare il BaCl più volatile, quindi si trasferisce nel cono esterno (ossidante) della fiamma per evidenziare la colorazione verde-chiaro tipica del Ba²⁺.

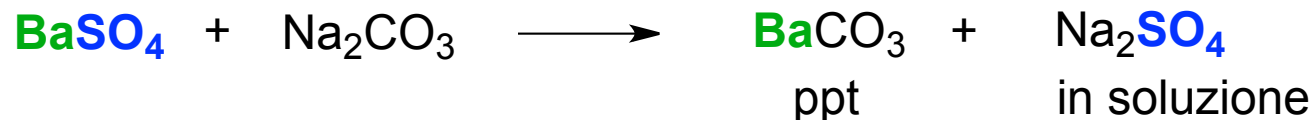
Ba^{2+} , Ca^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ , NH_4^+ : SAGGI PER VIA UMIDA

- Bario (Ba^{2+}): sostanza F.U.: BaSO_4 (radio-opacizzante)

Oltre il riconoscimento alla fiamma si può ritrovare dalla soluzione acquosa (precedentemente ottenuta per alcalinizzazione con Na_2CO_3 della sospensione acquosa iniziale e successiva solubilizzazione con HCl dil.) acidificata con H_2SO_4 dil. e precipiterà un solido bianco di BaSO_4 insolubile in HNO_3 ed HCl conc.

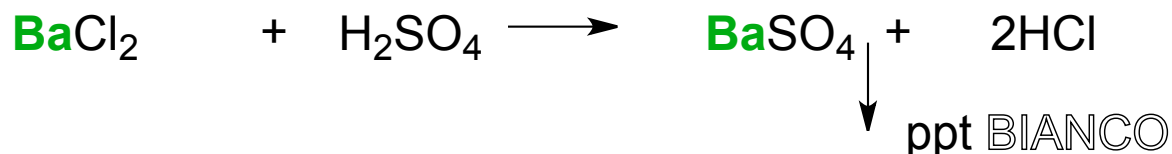


In pratica si sfrutta l'insolubilità stessa del BaSO_4 per riprecipitarlo sempre come BaSO_4 secondo i seguenti passaggi (doppio scambio):



Si filtra e si separa il ppt di BaCO_3 dalla soluzione di Na_2SO_4 :

b) Residuo

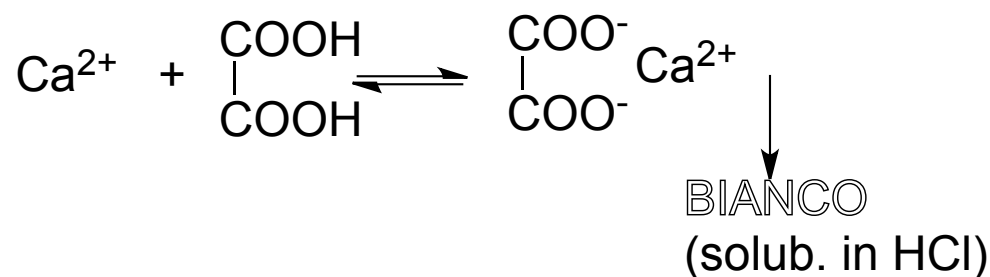


a) Filtrato:



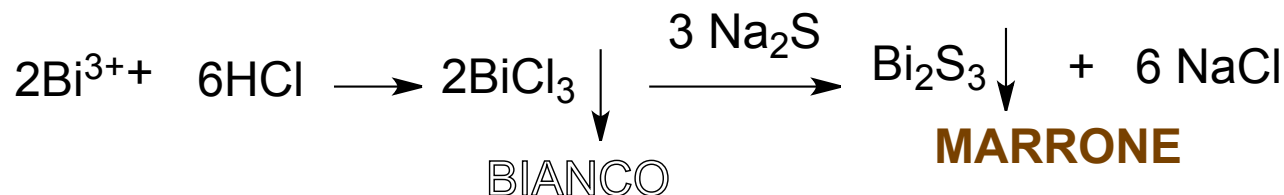
- Calcio (Ca^{2+}): sostanza F.U.: CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Ca-Lattato, Ca-Gluconato, etc..(additivi alimentari, reintegratori).

Oltre la colorazione rossa alla fiamma, il calcio può esser riconosciuto dalla soluzione acquosa acidificata con alcune *gc.* di ac. Acetico 2N della sostanza in esame che per addizione di una sol. di ossalato di ammonio (4% in acqua) che fa precipitare l'ossalato di calcio (CaC_2O_4) bianco solubile in HCl.

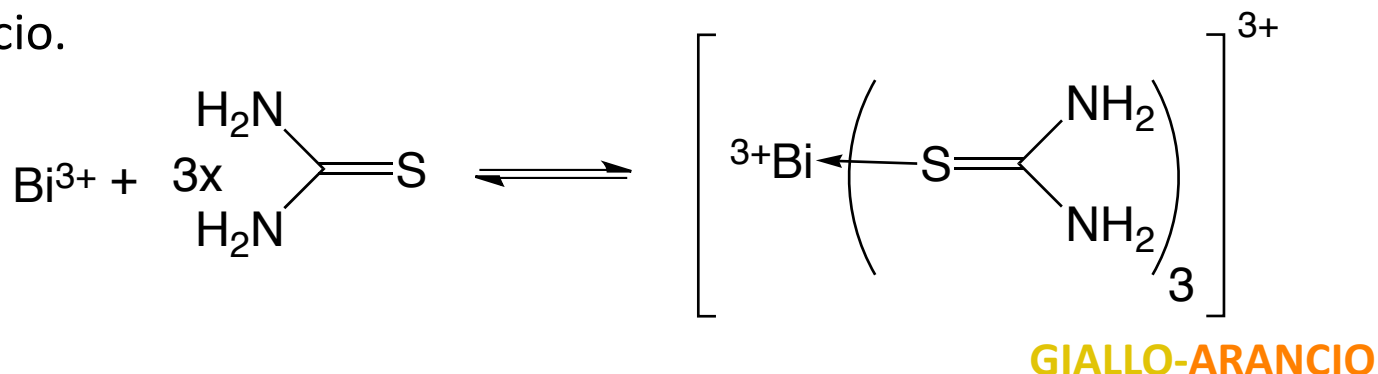


N.B.: Ca-Gluconato dà saggio negativo!

- Bismuto (Bi^{3+}): sostanza F.U.: $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ basico (antiacido); Bi-Salicilato (profilassi enteriche; buon antibatterico gastro-intestinale)
- a. La soluzione acquosa viene acidificata con HCl dil. E compare un ppt. Bianco o giallino che per aggiunta di Na_2S vira al marrone per formazione del solfuro di bismuto.



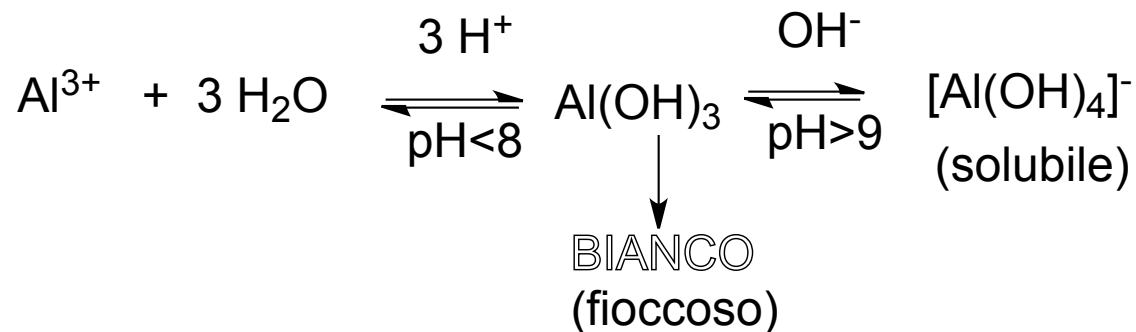
- b. La soluzione acquosa viene acidificata con HNO_3 dil e scaldata a b.m. Si aggiunge una soluzione (10% acq.) di tiourea (oppure qualche cristallino) e si forma immediatamente un bel ppt (o solo una colorazione) giallo-arancio.



NOTA: Antimonio (Sb-tartrato) non è più iscritto in F.U..

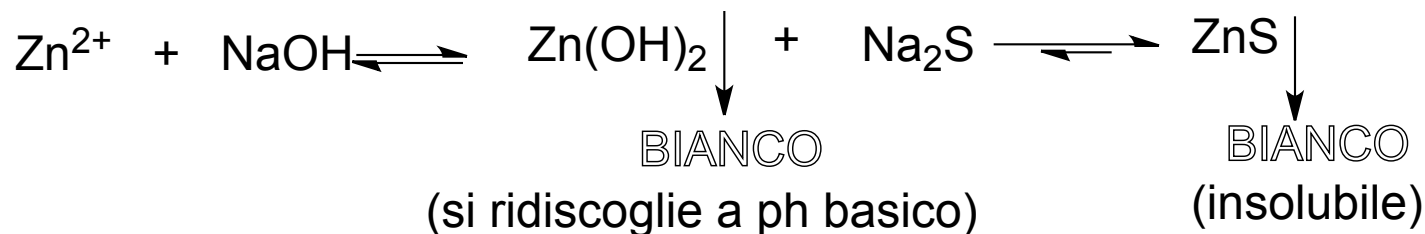
- Alluminio (Al^{3+}); sostanza F.U.: $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ o Allume di rocca (astringente); $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (rassodante alimentare).

Alla soluzione acquosa della sostanza si aggiungono in quantità volumetriche uguali, una sol. di NH_4Cl ed una di NH_4OH dil. (tampone ad 8.5 di pH) che permette la precipitazione di $\text{Al}(\text{OH})_3$ bianco gelatinoso di comportamento anfotero che, quindi, si scioglie sia in acidi (HCl) che in basi (NaOH) diluite.



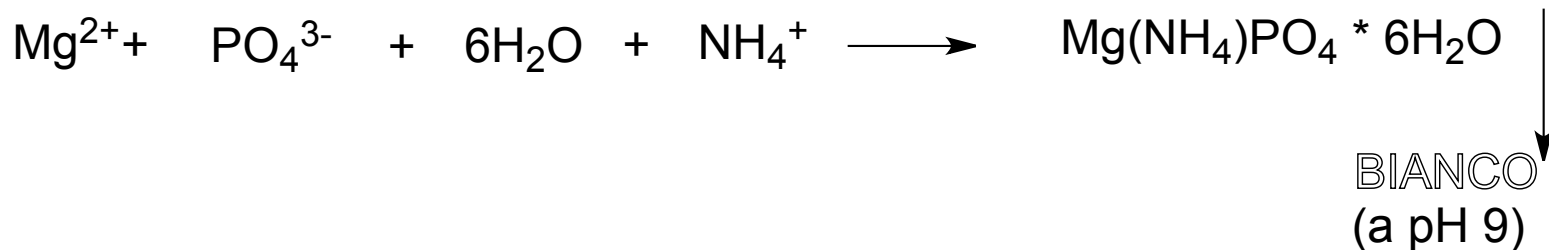
- Zinco (Zn^{2+}): sostanze F.U.: ZnSO_4 (astringente-antiacne), ZnCl_2 , ZnO (antisettici, lenitivi)

Lo zinco ha un comportamento simile all'alluminio (è anfotero !) e può esser riconosciuto dalla soluzione acquosa eventualmente acidificata con alcune *gc.* di ac. cloridrico dil. per solubilizzare e poi si tratta con NaOH dil. (o tampone ammoniacale) in questo modo ppt. Zn(OH)_2 bianco che si scioglie per aggiunta di NaOH 10N. Alla soluzione si aggiungono alcuni ml di una soluzione di Na_2S e si forma un ppt. bianco di ZnS .



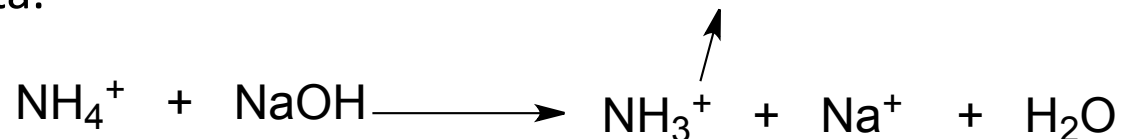
- Magnesio (Mg^{2+}): sostanze F.U.: MgCO_3 (lassativo, antiacido), MgCl_2 (reintegratore), $\text{Mg}(\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO (lassativo, antiacido), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (purgante), $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (talco-lenitivo).

La soluzione acquosa eventualmente acidificata con HNO_3 dil. viene trattata con tampone ammoniacale a pH 8-9 e compare un ppt. bianco di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ che si scioglie per aggiunta di ammoniaca e per addizione di una soluzione di fosfato acido di sodico precipita un solido bianco cristallino di fosfato ammonico magnesiacco.



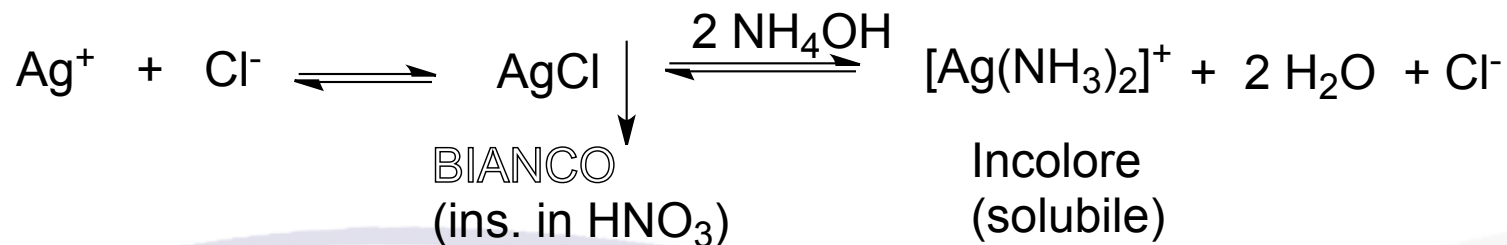
- Ione ammonio (NH_4^+): sostanze F.U.: NH_4CO_3 (emetico)

La soluzione acquosa viene addizionata di NaOH dil. e riscaldata a b.m. Si sviluppa ammoniaca (NH_3) che colorerà di **blu** la cartina al tornasole posta sopra la provetta.



- Argento (Ag^+): sostanza F.U.: AgNO_3 (cauterizzante)

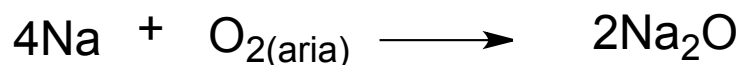
Una soluzione acquosa della sostanza in esame viene acidificata con HCl dil. e se presente l'argento precipiterà un solido bianco caseoso di AgCl insolubile in HNO_3 , ma solubile in ammoniaca diluita per formazione del diammino complesso.




② SOSTANZE ORGANICHE E METALLO-ORGANICHE: SAGGIO DI LASSAIGNE

Permette di determinare la composizione elementare della molecola dato per scontato che un composto organico contiene C, H ed eventualmente O, con tale saggio si mette in evidenza la presenza di N, S, Alogeni, As e P attraverso una riduzione termica ad opera del sodio metallico.

Si esegue una demolizione termica della sostanza con formazione di sali sodici. Il Na metallico è conservato sotto Etere di Petrolio (oppure olio minerale) per evitare il contatto con l'umidità dell'aria che può ossidarlo a Na₂O (inattivarlo) e produrre **idrogeno molecolare esplosivo!!!!!!**



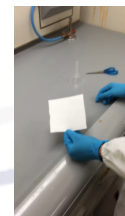
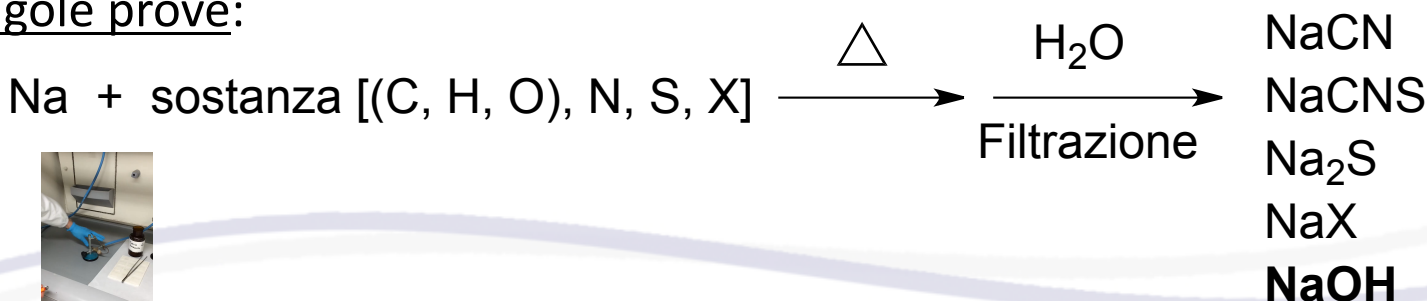
Ciò che si forma, a seconda della analisi elementare è:

Composizione	Trattamento	Risultante	
C, H, N	<div>Na</div> 	NaCN	Cianuro
C, H, S		Na ₂ S	Solfuro
C, H, S, N		NaCNS	Tiocianato
C, H, X		NaX	X= Cl, Br, F, I
C, H, P		Na ₃ PO ₄ Na ₃ PO ₃ NaPO ₂	Fosfato Fosfito Ipofofosfito
C, H, As		Na ₃ AsO ₄ Na ₃ AsO ₃ NaAsO ₂	Arseniato Arsenito Ipoarsenito

NON FAREMO !!

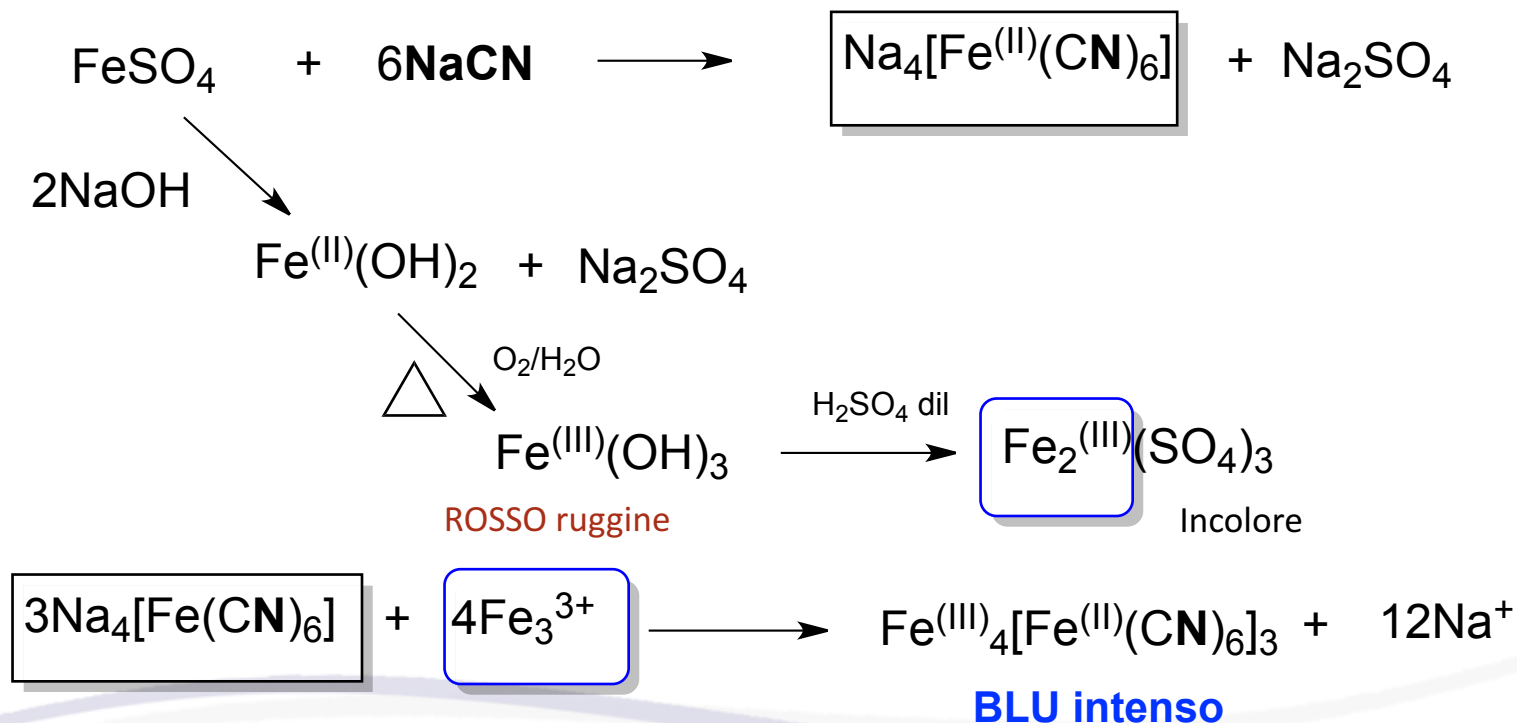
Esecuzione pratica:

1. Si introduce in un tubicino ben asciutto per saggi per via secca, un frammento di Na met. (1 cm circa) e si espone il fondo direttamente sulla fiamma fino a fusione del metallo che diventa una pallina sul fondo del tubo.
2. Si lascia raffreddare e si introduce una spatolata di sostanza (o un paio di *gc.* se liquida) miscelando il tutto e rimettendo su fiamma il fondo del tubicino sino ad incandescenza (almeno 1 minuto).
3. Si immerge velocemente il fondo del tubicino bollente in un Becker contenente 10 ml di H₂O deionizzata dove verrà così frantumato per l'alta differenza termica liberando in essa il contenuto.
4. Si miscela bene la soluzione formatasi (incolore o giallina) e si filtra su carta eliminando le scorie e la soluzione risultante verrà suddivisa per le singole prove:



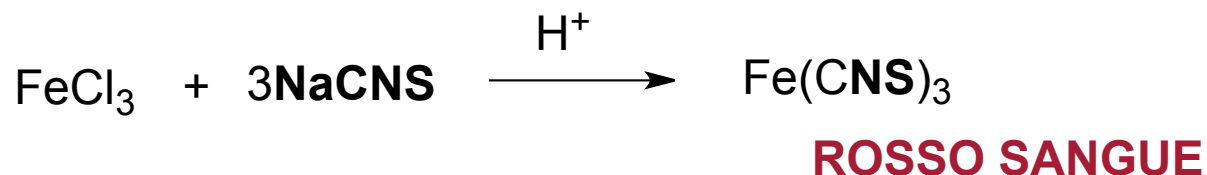
- Determinazione del solo **AZOTO**: (NON DISTINGUE QUELLO ORGANICO DALL'INORGANICO !!)

Rivelazione degli ioni CN^- tramite formazione di un complesso colorato (Blu di Prussia o Ferrocianuro ferrico). Si aggiunge qualche mg di FeSO_4 ad una porzione di soluzione alcalina e si riscalda brevemente 2-3 volte; per acidificazione con H_2SO_4 dil si forma una colorazione o ppt blu intenso; a volte si forma una soluzione colloidale verde smeraldo-blu.



- Determinazione contemporanea di **AZOTO** e **ZOLFO**:

Si opera come sopra, ma con FeCl_3 ; si forma una colorazione rosso sangue dovuta alla formazione di solfocianuro ferrico:

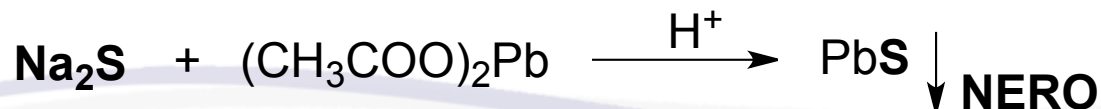


A volte viene male in quanto si forma inizialmente poco NaCNS (NO in LAB.)

- Determinazione dello **ZOLFO**:

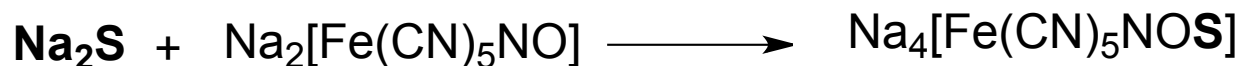
- Metodo dell'acetato di Piombo (tossico, NON useremo!!):

Si aggiungono qualche *gc.* di ac. acetico e di acetato di piombo (II). Precipita il PbS nero.



- Metodo del nitroprussiato sodico (da preferire):

Si aggiungono 2-3 cristallini di nitroprussiato sodico (pentacianonitrosilferrato di sodio) alla soluzione alcalina e si nota la formazione di un'intensa colorazione violetta di solfonitroprussiato sodico.



VIOLA INTENSO

NOTA 1: Per il riconoscimento dello zolfo è comunque da preferire questo saggio anche se presente l'azoto.

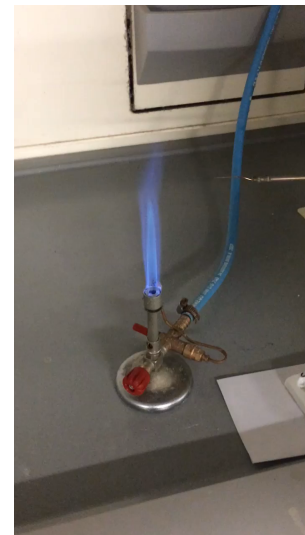
NOTA 2: Bisogna evitare di aggiungere troppi ioni $\text{Fe}^{+2/+3}$, in quanto, se presente lo zolfo, si può facilmente formare FeS che precipita **nero** e che può interferire anche con il saggio dell'azoto, mascherando la formazione del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rosso-ruggine. Proseguire comunque con l'aggiunta di ac. Solforico in quanto ridiscioglie l' FeS e permette così l'identificazione dell'azoto.

- Determinazione degli **ALOGENI** (Cl^- , Br^- , I^-):
 - Metodo preliminare con filo di *rame*: saggio di **Beilstein** (poco indicativo).

Si effettua il saggio direttamente sulla sostanza di partenza. Si sviluppano fiamme **verdi-azzurrognole** di CuBr_2 e CuCl_2 volatili (bromuri colore più azzurro che verde rispetto ai cloruri).

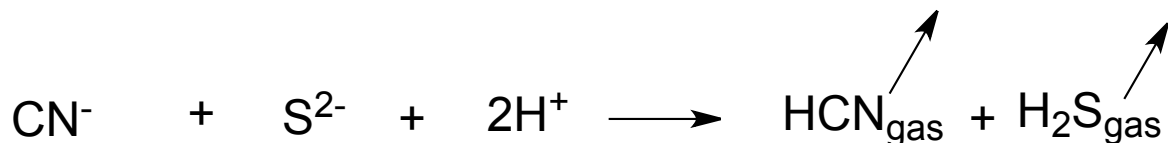
F^- negativo perché CuF_2 non volatile; I sali di NH_4^+ e chinoline danno saggio (falso-)positivo;
Cloramina T dà saggio negativo;

NOTA: Danno saggio positivo solo gli alogeni “organici”, cioè quelli legati covalentemente nella molecola. Gli alogeni “inorganici” (NaCl , KI , MgCl_2 , etc...) danno saggio negativo, in quanto i legami coinvolti sono di tipo ionico e, quindi, troppo forti per essere scissi e scambiati con il rame metallico dall’energia termica della fiamma del bunsen!



- Metodo selettivo:

Si acidifica (pH=0) la soluzione alcalina di Lassaigne con HNO_3 dil. E si scalda a b.m. in modo da allontanare eventuale presenza di N e/o S per formazione di HCN ed H_2S gassosi.

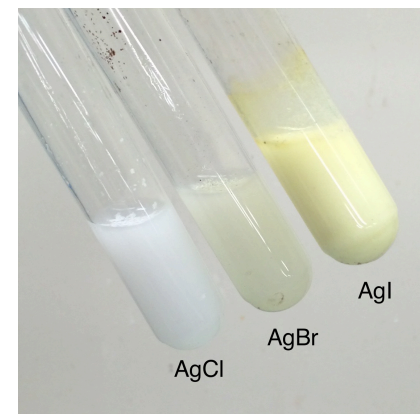
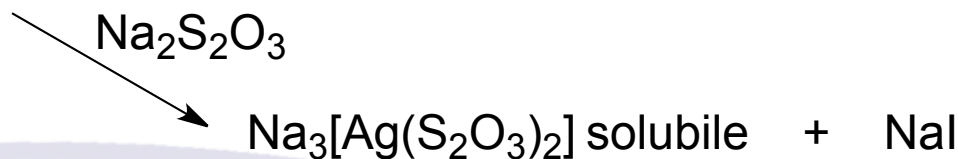
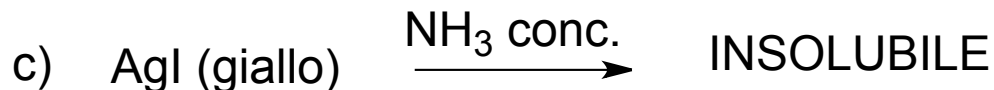
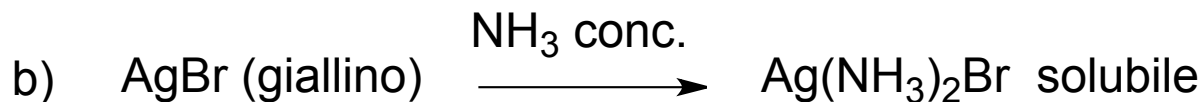
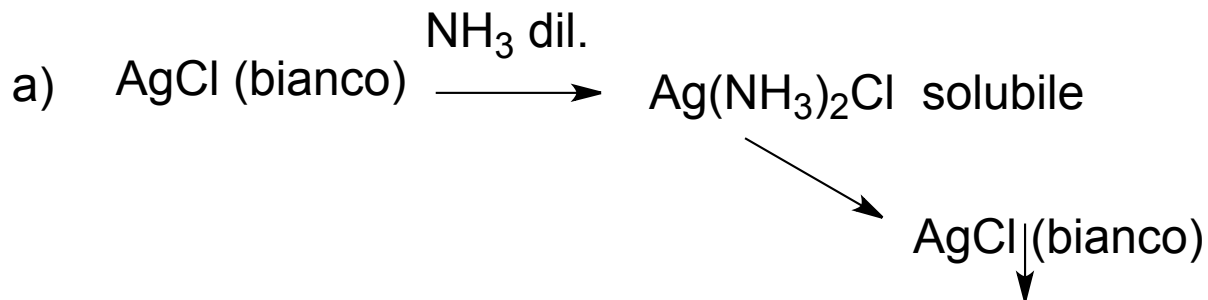
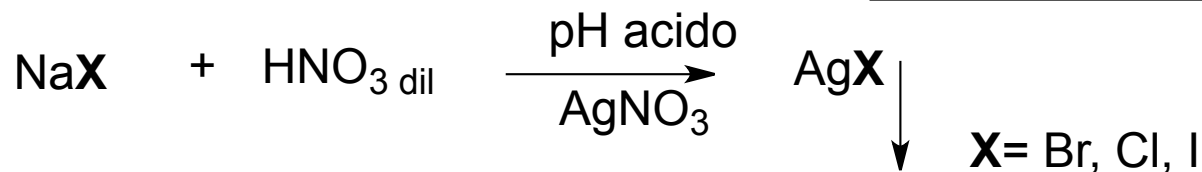


A questo punto alla soluzione acida si aggiungono 2-3 *gc.* di AgNO_3 e si nota la formazione di un precipitato di alogenuro di argento (escluso il AgF che è solubile). AgCl è bianco spumoso; AgBr è bianco-giallino e AgI risulta di colore giallo. Per identificarli singolarmente ci sono 2 possibilità:

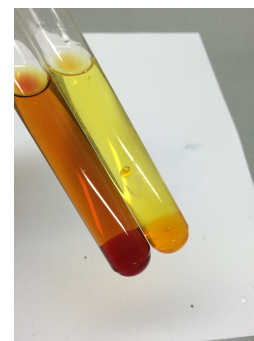
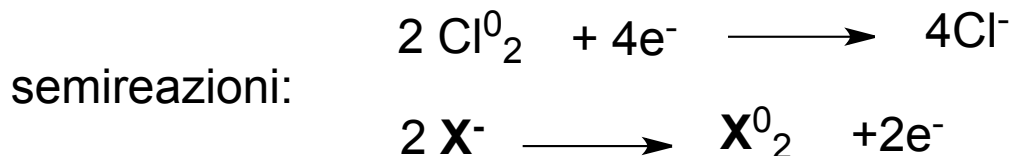
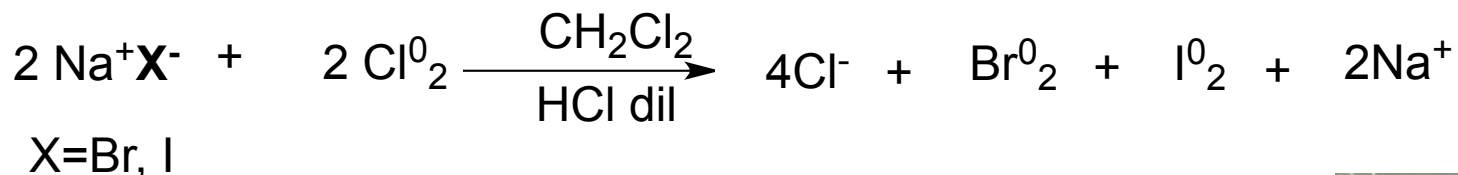
- A. Una sfrutta la diversa solubilità in soluzioni ammoniacali;
- B. L'altra l'ossidazione di Br^- ed I^- a Br_2 ed I_2 con la successiva colorazione impartita a soluzioni di CH_2Cl_2 (o CHCl_3 che però non si usa più).
- C. Metodo specifico per F^- .

A.

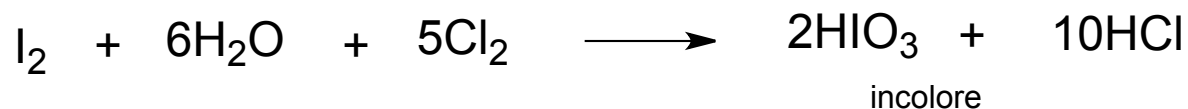
In F.U. NON esistono sostanze con Br e I contemporaneamente!!!



B. Si utilizza un agente ossidante clorurato quale l'acqua di cloro o la Cloramina T in ambiente acido e poi si estrae la colorazione con solvente organico immiscibile con l'acqua.



Nel caso fossero presenti entrambi, il colore viola dello iodio coprirebbe quello giallo del bromo, quindi si opera aggiungendo altra acqua di cloro in modo che lo I_2 si ossidi ad ac. iodico incolore e se:

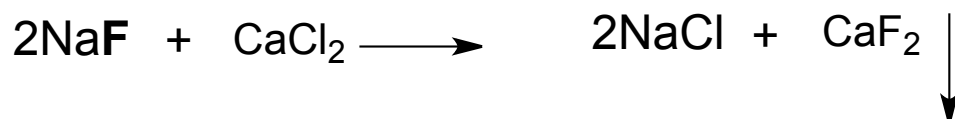


- ✓ la soluzione restante risulta giallina, il bromo è presente;
- ✓ La soluzione rimane bianca, il bromo è assente.

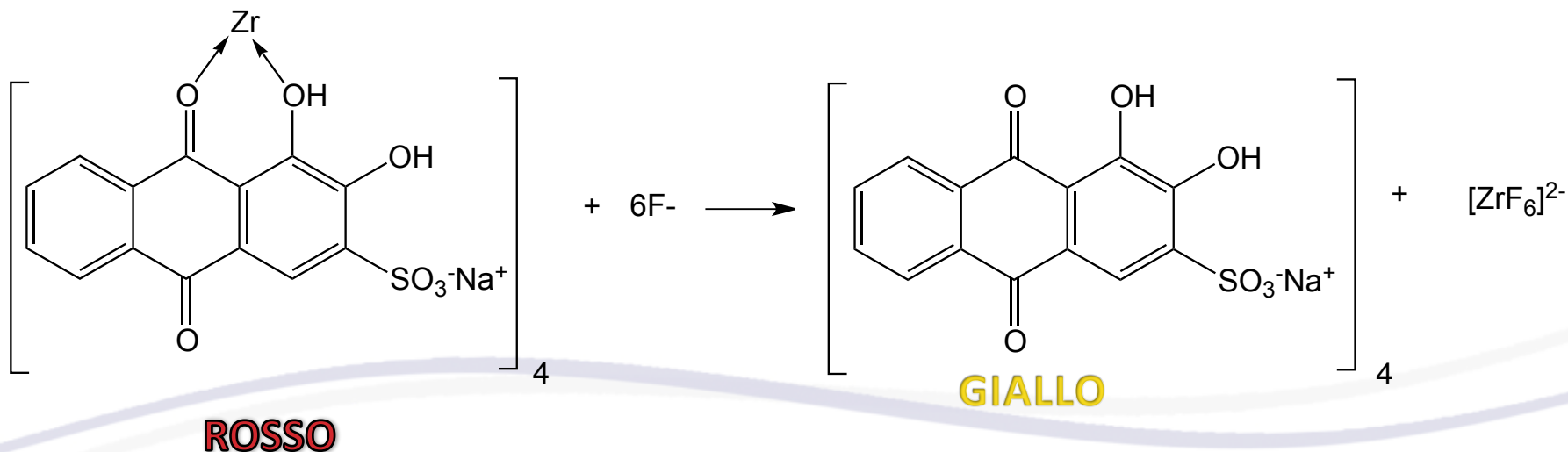
C. Determinazione del FLUORO (F⁻)

Essendo AgF alquanto solubile, la presenza di questo alogeno si verifica in due modi:

- a) La soluzione alcalina di Lassaigne (1 ml) si acidifica con ac. acetico scaldando e poi trattandola con cloruro di Ca²⁺ che forma un precipitato gelatinoso di CaF₂:



- b) La soluzione alcalina di Lassaigne (1 ml) si acidifica con ac. acetico scaldando per ridurre di volume. Si versa 1 *gc.* su carta da filtro imbevuta di una soluzione di Zirconio di Alizarina. La soluzione vira dal rosso al giallo se presenza di F⁻.

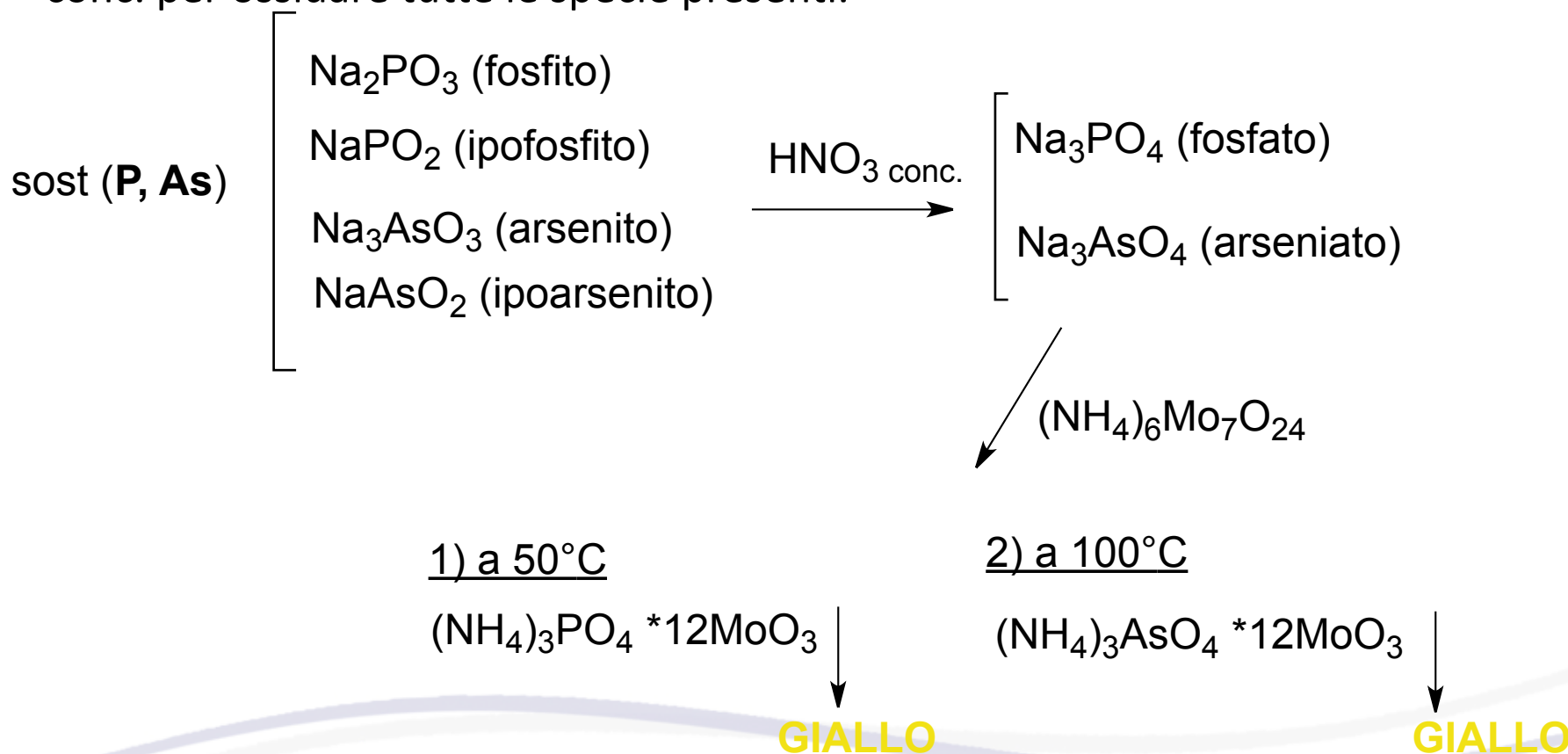


- Determinazione di **FOSFORO** e **ARSENICO**:

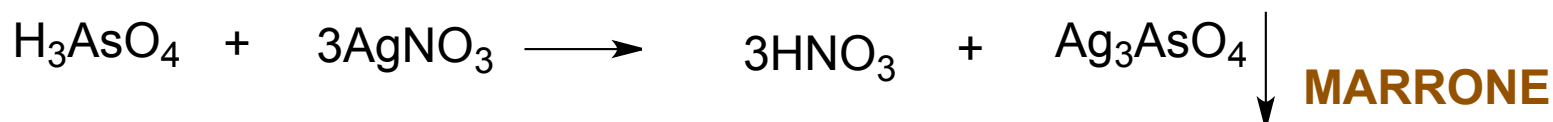
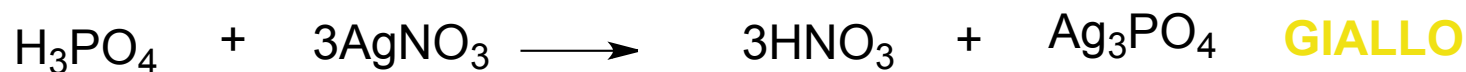
(ARSENICO: NON FAREMO IN LABORATORIO !!)

Per la loro ricerca si usa lo stesso reattivo con la differenza della temperatura alla quale precipita il composto di colore **GIALLO**.

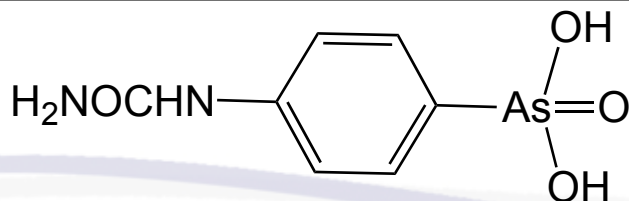
Si utilizza 1 ml di soluzione alcalina che viene acidificata con 1 ml di HNO_3 conc. per ossidare tutte le specie presenti.



Un ulteriore saggio può esser fatto sempre sulla soluzione di Lassaigne acidificata per ac. nitrico scaldata per 20' a b.m.; raffreddata, neutralizzata con NH_4OH al 10% e trattata con alcune gc. di AgNO_3 . Un precipitato **GIALLO** indica presenza di fosfati (scarsa differenza dai bromuri...), mentre uno **MARRONE** quella di arsenico!



In F.U.. NON ci sono sostanze che contengono contemporaneamente P ed As. L'unica sostanza che contiene arsenico organico è il **Carbasone** (antiprotozario).



D. SAGGI DI SOLUBILITA':

A questo punto si può procedere con i saggi di solubilità della nostra molecola.

Il processo di solubilizzazione consiste nella demolizione della struttura del solido ad opera del solvente. Le forze che tengono insieme il solido sono di natura debole (Van der Waals e/o coulombiane) e, quindi, vengono ad instaurarsi nuove forze di interazione di forza almeno uguale o superiore a quelle che tengono insieme il solido. Ciò spiega perchè il solvente deve avere caratteristiche chimico-fisiche simili al soluto ed è per questo che sostanze polari si sciolgono in acqua (interazioni dipolo-dipolo e legami idrogeno), mentre sostanze lipofile si sciolgono in solventi apolari (forze di van der Waals).

Come solvente di elezione per soluti polari (idrofilo) è l'**acqua**;
Per soluti apolari (lipofili) è l'**etere etilico**.

Un'ulteriore informazione sulla natura del composto è la solubilità in acqua, che fornisce indicazione sulla natura **acida**, **basica** o **neutra** del composto. Basta infatti misurare il pH con una semplice cartina tornasole per differenziare la natura acida, neutra o basica:

$0 > \text{pH} < 7$	ACIDA
$\text{pH} \approx 7$	NEUTRA
$7 < \text{pH} < 14$	BASICA



Generalmente l'acqua solubilizza molecole a basso peso molecolare oppure cariche (composti ionici) anche ad alto PM.

Per composti che presentano sia funzioni idrofile che lipofile, la solubilità in H₂O o in solventi apolari, dipenderà della predominanza di una delle due funzioni. Infatti, ad es. in una serie omologa di ac. Monocarbossilici, i termini con 4 o 5 atomi di C saranno idrosolubili, quelli superiori lo saranno di meno. Mentre i corrispondenti ac. Bicarbossilici saranno maggiormente idrosolubili a causa del doppio gruppo idrofilico COOH.

Momento dipolare: μ

DIPOLO: Cariche di stesso valore assoluto ma di segno contrario poste ad una distanza d , tra di loro.

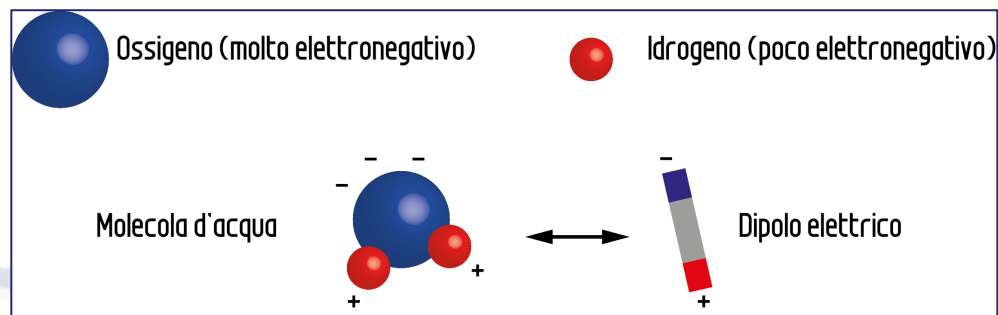
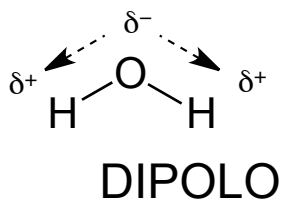
Per quanto concerne l'idrosolubilità si deve considerare il momento dipolare (μ) delle molecole coinvolte nel meccanismo di solvatazione.

Precisamente ci sono solventi POLARI che hanno un μ permanente, come l' H_2O , appunto.

E' misurato in Debye (D) ed è il prodotto della carica q (in Coulomb: C) per la distanza, d dei due baricentri delle cariche (in Angstrom: Å):

$$\mu = q \times d$$

Quando il baricentro delle cariche negative NON coincide con quello delle cariche positive, allora una molecola possiede un momento dipolare $\neq 0$ e sarà polare! L' H_2O ha un $\mu = 1.84 \text{ D}$



Poi ci sono solventi completamente APOLARI , dove non c'è un momento dipolare nelle molecole ($\mu = 0$)! E si tratta di solventi alifatici e/o aromatici con caratteristiche strutturali tali da annullare un eventuale μ presente (es. simmetria). I solventi più comuni sono:

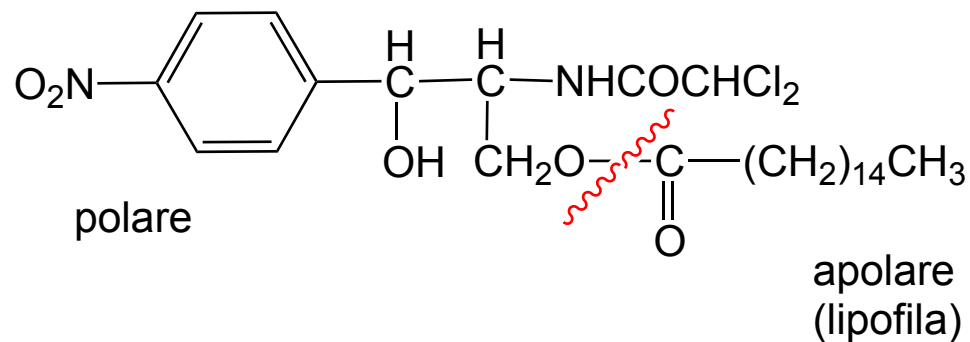
- N-esano
- Cicloesano
- ~~Benzene~~
- ~~Tetracloruro di carbonio~~



Si può quindi affermare, in modo approssimativo, che i solventi polari (H_2O , alcoli inferiori, acetato di etile...) sciolgono soluti con caratteristiche prevalentemente polari; solventi apolari (benzene, esano, ecc..) sciolgono molecole prevalentemente lipofile!

Ci sono poi i casi intermedi, cioè quando una molecola (in chimica organica è, forse, la situazione più diffusa!) presenta entrambi i contributi di idrofilicità e lipofilità in misura pressoché uguale e, quindi, verrà solubilizzata da solventi a polarità intermedia (AcOEt, CH₂Cl₂, ecc..), ma sarà insolubile sia in acqua che in solventi totalmente apolari.

Un esempio, il CAF (Cloramfenicolo-palmitato):

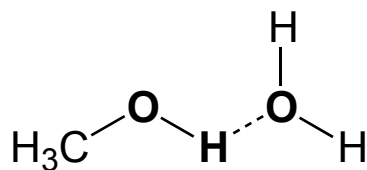


A. FATTORI CHE INFLUENZANO LA SOLUBILITA' DI UNA SOSTANZA

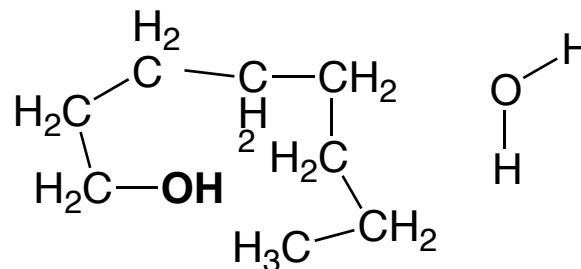
1. LEGAME IDROGENO (Legame H):

I solventi capaci di dare leg. H e si dicono : PROTICI, cioè dotati di atomi di H che formano interazioni con altri eteroatomi (O in prevalenza) di tipo debole, ma che possono influenzare notevolmente la solubilità di una molecola. Tipici gli H legati all'ossidrilico.

Un esempio sono gli alcoli alifatici: quelli minori (metilico, etilico) sono completamente miscibili con l'H₂O per l'instaurarsi di leg.H, mentre gli alcoli superiori (es. ottanolo; CH₃(CH₂)₇OH) data la loro elevata mobilità conformazionale non consentono l'instaurarsi di leg. H e risultano completamente immiscibili con l'acqua (a parità di μ !!).



PROTICO, dà leg. H
 $\mu = 1.69$



APROTICO, non dà leg. H
 $\mu = 1.68$

2. POTERE DISSOCIANTE:

I composti a carattere ionico risultano altamente solubili in H₂O. Quindi quasi tutti i sali inorganici ed alcuni sali organici essendo in forma dissociata quando si trovano in soluzione acquosa, risultano solubilizzati.

Entra in gioco la COSTANTE DIELETTRICA del mezzo, ϵ (=1 per l'aria). Quando questa costante è elevata, come nel caso dell' H₂O (ϵ = 78.5), viene favorita la dissociazione delle cariche e, quindi, la solubilizzazione dei composti.

Formula di Coulomb:

COSTANTE DIELETTRICA:
Capacità delle molecole di venir polarizzate dal campo e.m.

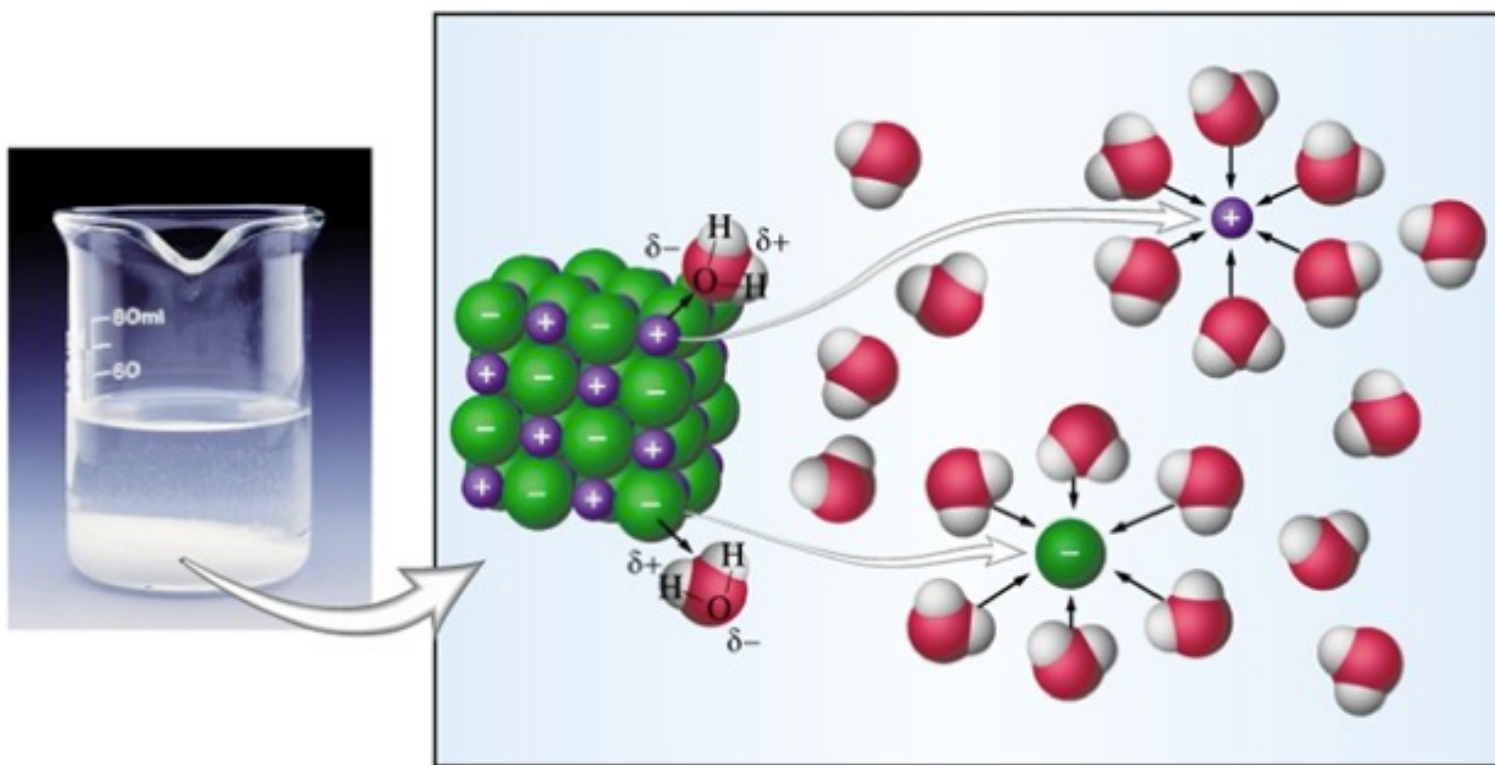
$$F = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{q - q'}{r^2}$$

Solvente	ϵ
H ₂ O	78.5
Etanolo	24.3
Etere etilico	4.3
<i>n</i> -esano	2.0

In sostanza, maggiore è la ϵ del solvente, minore risulta la forza di separazione delle cariche degli ioni e, quindi, la molecola risulta maggiormente solvatabile (idratata se H₂O).

In pratica l'interazione tra gli ioni in soluzione risulta molto minore rispetto lo stato solido perché la presenza dell' H_2O diminuisce l'interazione coulombiana tra le cariche.

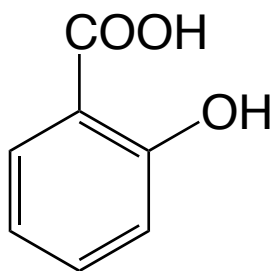
Processo di solvatazione ionica (idratazione)



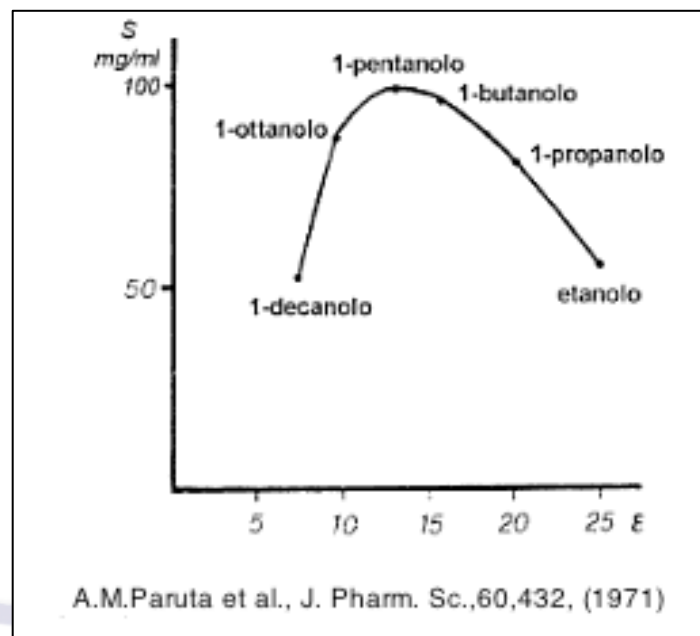
In sostanza, solventi con ϵ **elevata**, sono in grado di indebolire le forze di attrazione elettrostatiche in modo che gli ioni vengano separati.

In solventi con ϵ **bassa** (alcoli a catena lunga) sono in grado solo di formare coppie ioniche solvatate, praticamente senza ioni indipendenti.

Infine in solventi a ϵ intermedia, si trovano coppie ioniche e ioni liberi in proporzione al tipo di solvente utilizzato. Ad es. nello studio di solubilità del Na-Salicilato, si può notare come la solubilità maggiore si ha nel 1-pentanolio che ha una $\epsilon \approx 14$, simile a quella dell'Acido Salicilico ($\epsilon \approx 15$). Ciò suggerisce che il salicilato di Na è praticamente indissociato (coppia ionica) in questo solvente e si comporta come una molecola neutra.



$\epsilon \approx 15$



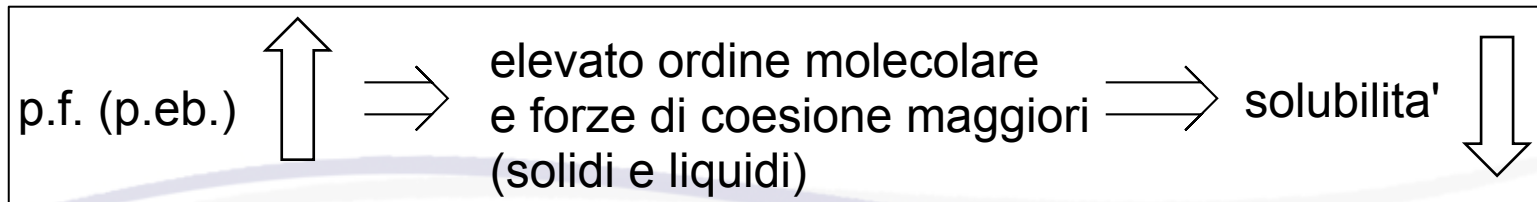
B. RELAZIONI STRUTTURA-SOLUBILITA'

Bisogna tenere in considerazione anche quelle che sono le forze intermolecolari delle molecole da solubilizzare ed alcune caratteristiche chimico-fisiche di carattere generale.

a) ORDINE MOLECOLARE

In particolare, estrema importanza risultano il punto di fusione (p.f.) per i solidi ed il punto di ebollizione (p.eb.) per i liquidi.

Infatti, in generale, un aumento del p.f (o del p.eb.) corrisponde una diminuzione di solubilità, e viceversa. Normalmente ciò accade in quanto p.f. elevati appartengono a strutture altamente ordinate (e p.eb. alti sono dovuti a forze di coesione maggiori nei liquidi), tipiche dei cristalli, per cui la loro disgregazione ad opera dei solventi risulta più difficile.



b) PESO MOLECOLARE

Di solito un aumento del PM corrisponde ad una diminuzione di solubilità! Ciò è dovuto all'aumento di forze di coesione interne nelle molecole di dimensioni maggiori e, quindi, ad una maggior difficoltà nel “disgregare” l'impaccamento molecolare al fine di solubilizzare il composto.

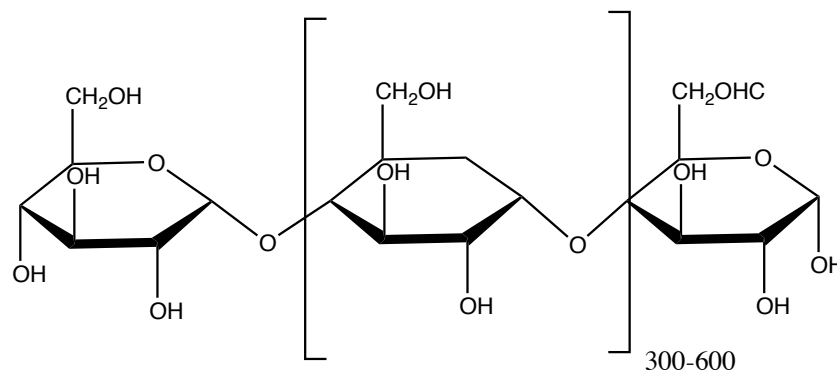
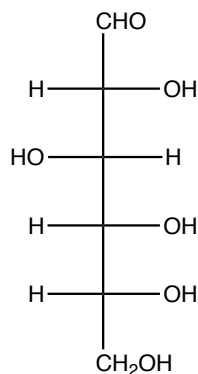
Così, ad es. in una serie omogenea, di norma, la solubilità decresce all'aumento del PM:

Cl-CH₂-CH₂-CH₂-OH	PM= 94.5	sol. 50 (g/100 ml)
---	----------	---------------------------

Br-CH₂-CH₂-CH₂-OH	PM= 139	sol. 17 (g/100 ml)
---	---------	---------------------------

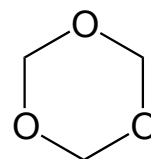
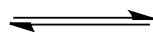
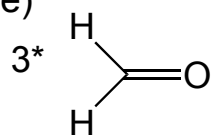
Fanno eccezione alcuni composti, come gli ac. Bicarbossilici, nei quali la stabilità del reticolo cristallino è minore nella serie ad atomi di C dispari rispetto all'omologo inferiore pari (miglior simmetria e stabilità cristallina), nonostante il PM aumenti.

Altro es. sono i polimeri che, rispetto ai loro monomeri presentano una minor solubilità:



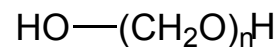
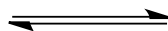
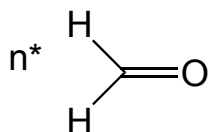
GLUCOSIO
(monomero idrosolubile)

AMIDO (polimero insolubile in acqua)



FORMALDEIDE
(idrosolubile)

TRIOSSIMETILENE
(ins. in acqua)



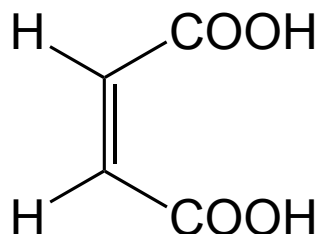
FORMALDEIDE
(idrosolubile)

PARAFORMALDEIDE
(ins. in acqua)

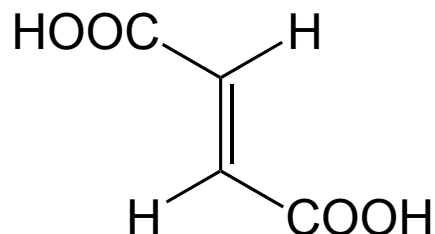
c) ISOMERIA GEOMETRICA

Anche in questo caso un maggior ordine corrisponde ad una maggior stabilità molecolare e, quindi, ad una minor solubilità (e p.f. maggiore).

Un es. l'acido maleico (cis) è 100 volte più idrosolubile dell'isomero trans, ac. fumarico:



Ac. maleico (cis)
p.f.= 130°C
78.8 g/100 ml



Ac. fumarico (trans)
p.f.= 287°C
0.70 g/100 ml

d) ISOMERIA STRUTTURALE

Come prima, un maggior ordine corrisponde ad una maggior stabilità molecolare e, quindi, ad una minor solubilità (e p.f. o p.eb. maggiore).

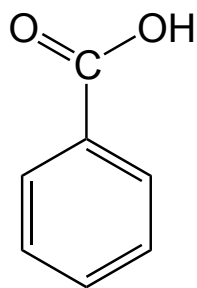
In questo caso la ramificazione porta ad un minor ordine molecolare e quindi ad una minor stabilità (e <p.eb.) e ad una maggior solubilità:

ISOMERO	P. eb. (°C)	Sol. In H ₂ O (g/l)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	138	2.36
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	132	2.85
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	113	6.07

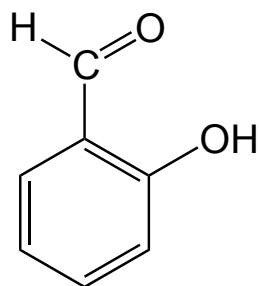
e) LEGAME IDROGENO

Il leg. H gioca un ruolo fondamentale sulla solubilità in H_2O (o in solventi protici). Infatti molecole che hanno possibilità di fare leg. H con le molecole di solvente (inter-molecolari) saranno dotate di una maggior solubilità rispetto ad altre. C'è da evidenziare che alcune molecole, a causa della presenza simultanea di entrambi gli atomi di H ed O (su gruppi differenti), daranno prevalentemente leg. H di tipo intra-molecolare, riducendo così la possibilità di venir solvatate.

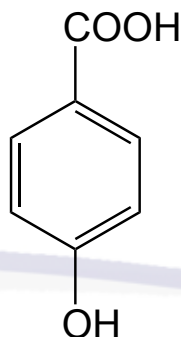
Es. Ac. benzoico, ac. *p*-idrossibenzoico e ac. *o*-idrossibenzoico:



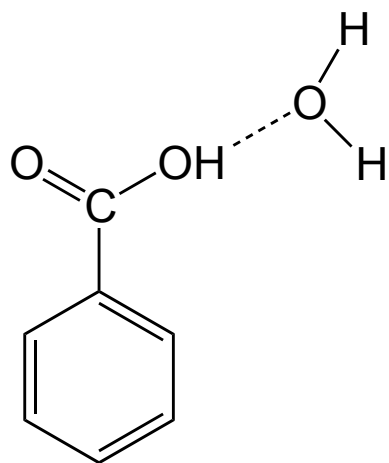
ACIDO BENZOICO
p.f. 120°C
poco idrosolubile



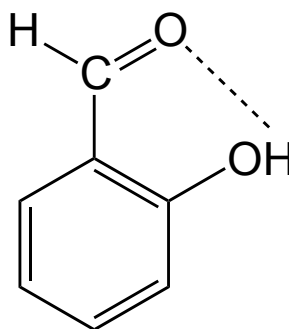
ACIDO *o*-IDROSSIBENZOICO
p.f. 158°C
poco idrosolubile (0.2g/100 ml)



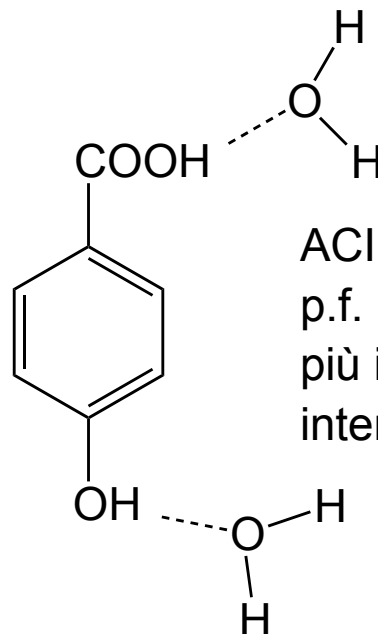
ACIDO *p*-IDROSSIBENZOICO
p.f. 213°C
moderatamente idrosolubile (1g/100 ml)



ACIDO BENZOICO
p.f. 120°C
poco idrosolubile

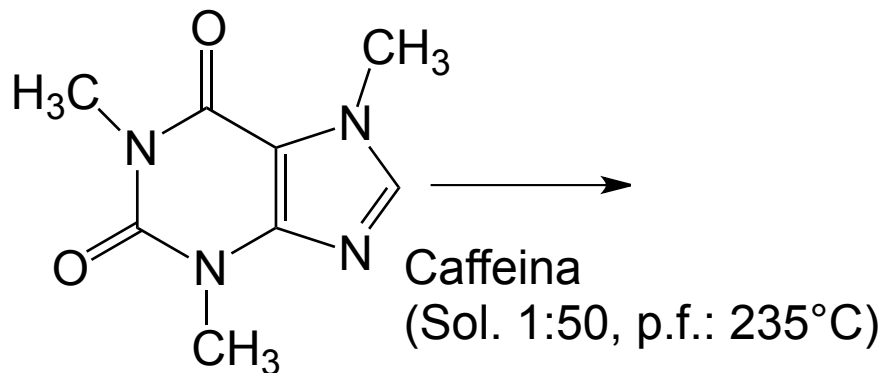


ACIDO *o*-IDROSSIBENZOICO
p.f. maggiore dell'ac. benzoico
poco idrosolubile per la capacità di leg.H
intra-molecolari

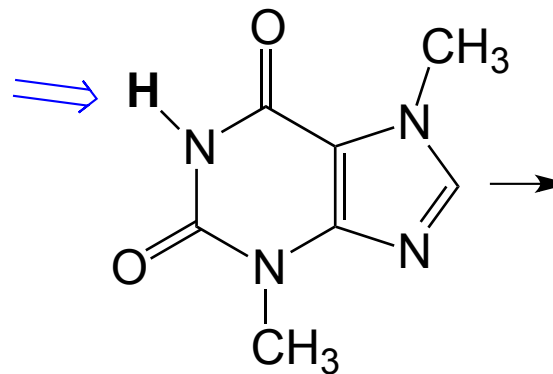
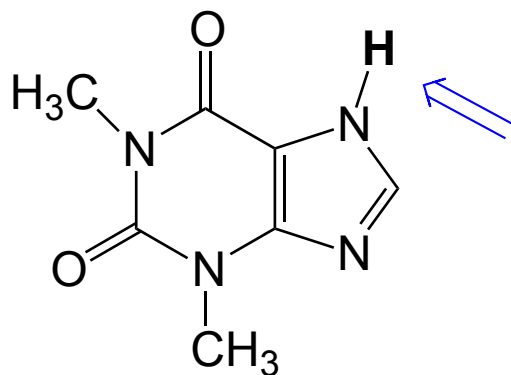


ACIDO *p*-IDROSSIBENZOICO
p.f. maggiore dell'ac. *o*-idrossibenzoico
più idrosolubile per la capacità di leg.H
inter-molecolari maggiori con l'H₂O.

Altro esempio la differente idrosolubilità tra le xantine dove, in questo caso, subentrano legami idrogeno inter-molecolari tra le stesse molecole, piuttosto che con le molecole d'acqua:



La più solubile delle 3 in quanto tutti e tre gli N sono alchilati e non ci sono legami intermolecolari che stabilizzano la molecola. Esiste come monomero!




Meno solubili in quanto un N è coinvolto nella formazione di legami-H intermolecolari che stabilizzano la molecola! I legami-H della teobromina sono più forti di quelli che instaura NH dell'imidazolo della teofillina (più solubile). Esistono come dimeri!

SOSTANZE SOLUBILI IN ACQUA

In laboratorio considereremo, in particolare, la solubilità in acqua delle varie sostanze. Quindi, si suddivideranno in:

1. Sostanze ioniche
 2. Sostanze con gruppi polari
- Bisogna SEMPRE controllare il pH!! Di seguito l'indicazione della F.U.. per la solubilità in acqua delle sostanze espressa in termini di “millilitri di solvente per grammo di sostanza” ad una temperatura compresa tra i 15 °C e 25 °C.

Indicazione	Volume di solvente in ml/gr di sostanza
Solubilissimo	Meno di 1
Molto solubile	Da 1 a 10
Solubile	Da 10 a 30
Moderatamente solubile	Da 30 a 100
Poco solubile	Da 100 a 1000
Molto poco solubile	Da 1000 a 10000
Praticamente solubile	Più di 10000

pH	SOSTANZE
Nettamente ACIDO 	Ac. Carbossilici idrofili (ac. Citrico, ac. Tartarico, ac. Ascorbico)
Moderatamente ACIDO	Sali (cloridrati, bromidrati, nitrati e solfati) di basi organiche azotate
NEUTRO (o quasi)	Sostanze con gruppi polari (leg.H soluto-solvente). MANNITOLO, ZUCCHERI, ISONIAZIDE, NICOTINAMMIDE
Moderatamente BASICO	Sali metallici di acidi organici (Na-citrato, Na-benzoato)
Nettamente BASICO	Basi organiche idrofile (Efedrina, piperazina idrata)

SOSTANZE INSOLUBILI IN ACQUA neutra

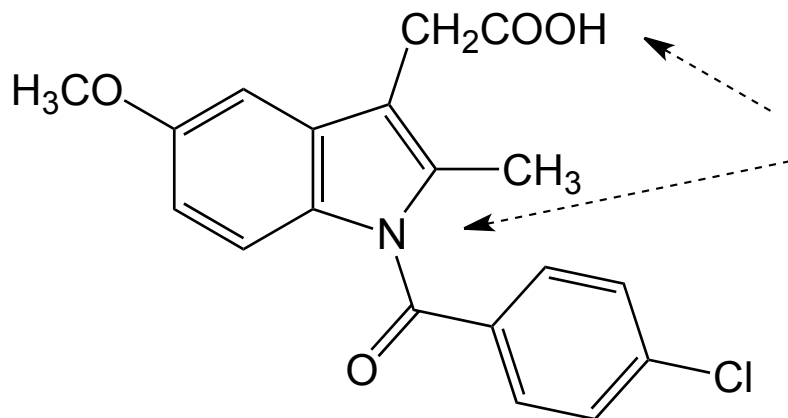
- Sostanze solubili in acidi (HCl) diluiti: alcaloidi, basi azotate di sintesi (hanno poca rilevanza per noi!!).
- Sostanze solubili in basi (NaOH) diluite: varie a natura acida
- Sostanze anfotere (si sciolgono sia in acidi che in basi diluite): sulfamidici

In questi casi sopra descritti si tratta di una solubilizzazione “attiva”, infatti le molecole reagiscono con il solvente e vengono trasformate in derivati solubili di tipo salino.

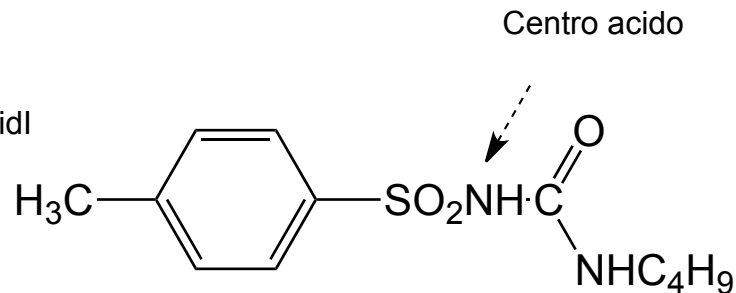
- Altre sostanze che si sciolgono solo in condizioni più drastiche; In realtà più che una solubilizzazione è una degradazione.
- Sostanze solubili solo in solventi organici (capitolo a parte).

Esempi di sostanze F.U.. insolubili in acqua neutra

- Solubili in basi diluite:

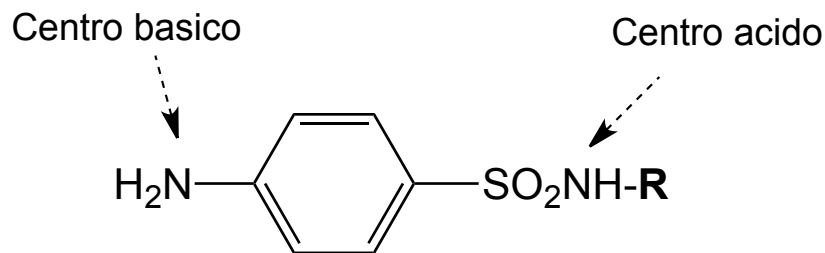


INDOMETACINA



TOLBUTAMIDE

- Solubili sia in acidi che in basi diluite (anfotere):



SULFAMIDICO

RIASSUMENDO

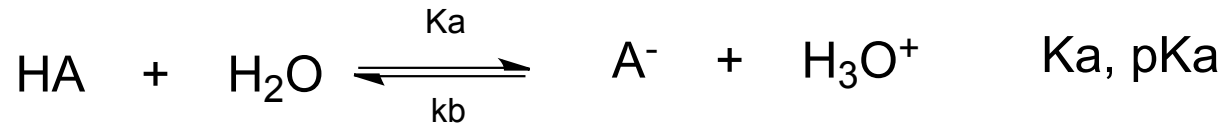
Importanza della solubilità:

- Le prove di solubilità sono una delle basi dell'analisi qualitativa
- Forniscono le informazioni sulla natura della sostanza e delle forze inter-intramolecolari che subentrano
- E' possibile prevedere le caratteristiche di solubilità in base alla struttura della sostanza (gruppi funzionali, scheletro principale, gruppi ionici, ecc..)
- Gli studi di solubilità danno informazioni sulla purezza della sostanza
- I criteri di solubilità sono fondamentali per la scelta dei migliori sistemi di formulazione dei farmaci (soli o in associazione)
- E' fondamentale nell'azione biologica di un farmaco (assorbimento, distribuzione, metabolismo, escrezione)

ACIDITA' E BASICITA' IN ACQUA

Non riguarda solo l'aspetto analitico, ma ha riflessi importanti sull'attività biologica, l'assorbimento, la distribuzione nei tessuti , nonché la formulazione farmaceutica.

ACIDO DEBOLE:



BASE DEBOLE:



$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]} = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \left[K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} \right]$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]} = -\log K_a - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

cioè:

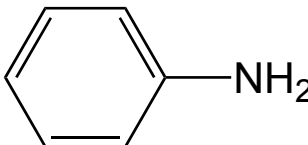
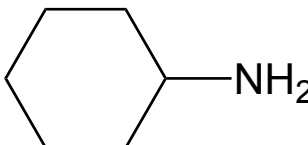
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad pK_b = 14 - pK_a$$

Equazione di
Henderson-Hasselbalch

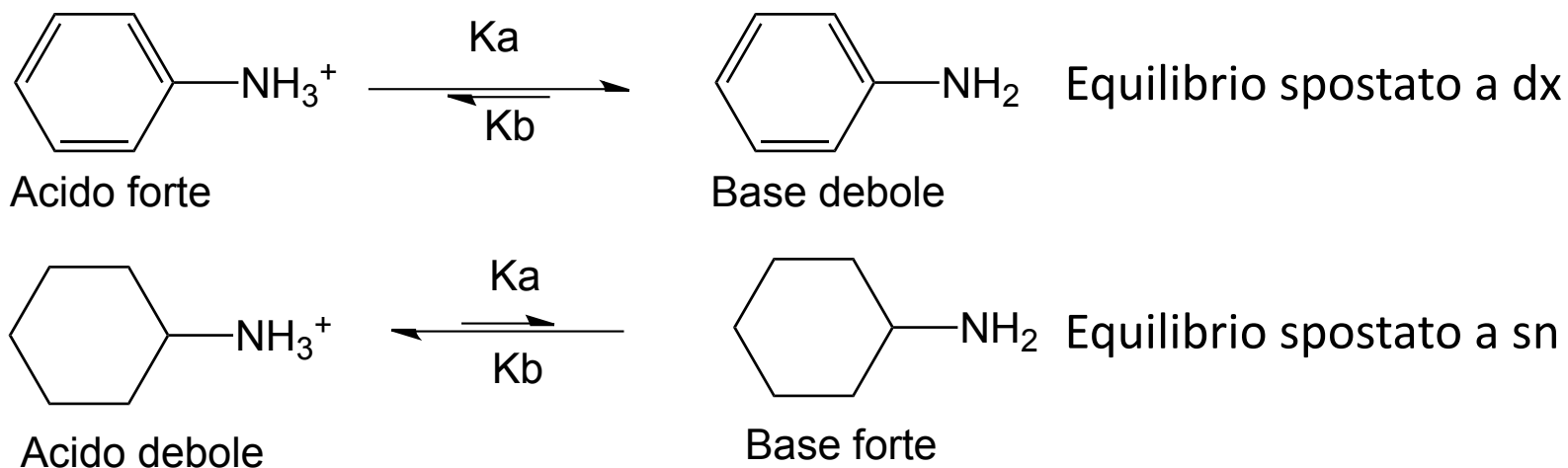
Acido (organico: HA) forte: $\uparrow K_a$ e $\downarrow pK_a$

Base (coniugata: A^-) debole: $\downarrow K_b$ e $\uparrow pK_b$

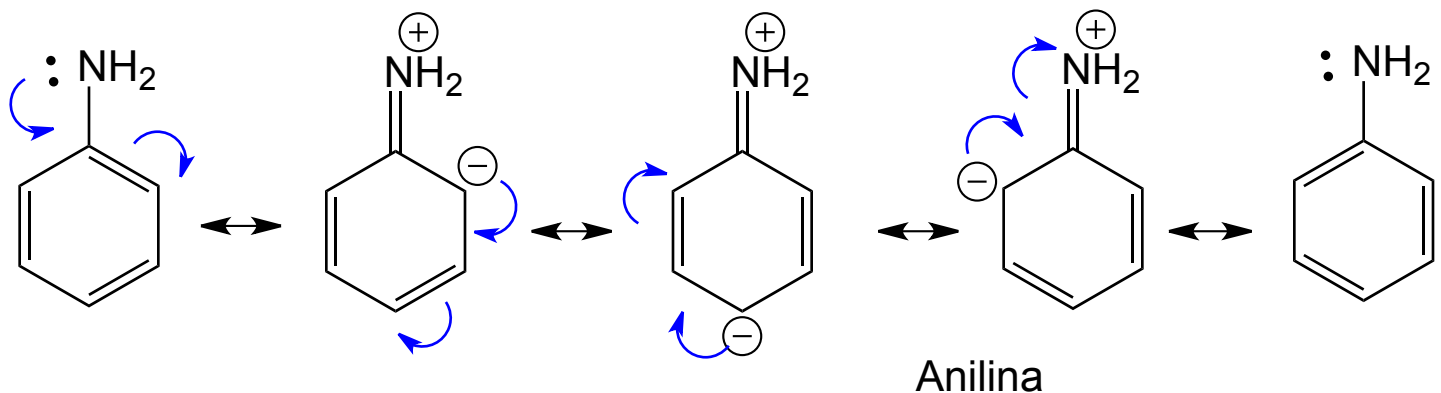
Es. di scala di basicità:

		pKa		pKb	
ANILINA		4.62	Acido forte	9.38	Base debole
AMMONIACA	NH_3	9.25		4.75	
METILAMMINA	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	10.54		3.46	
CICLOESILAMMINA		10.68	Acido debole	3.32	Base forte

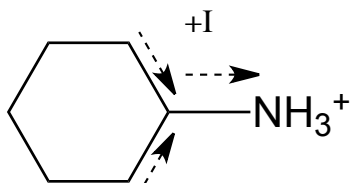
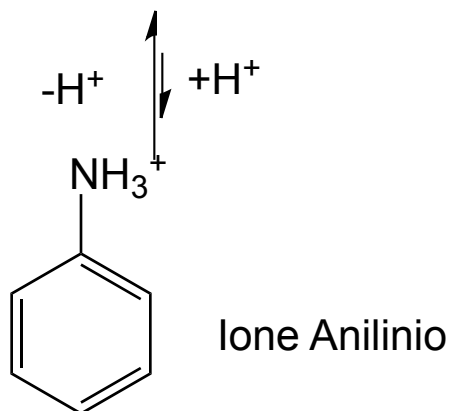
Un acido forte avrà una base coniugata debole, mentre un acido debole avrà una base coniugata forte!



Nel caso dell'anilina, è stabilizzata la forma deprotonata (base debole) per effetto di risonanza, mentre il catione anilinio, non presenta più il doppietto elettronico libero, per cui non c'è più stabilizzazione e prevale la forma della base libera (debole).



Le forme di risonanza della base libera stabilizzano la forma non protonata (base debole)

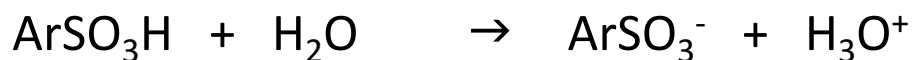


Se invece sono presenti sostituenti alchilici (metile, etile, cicloesile, etc), il loro effetto elettron-repulsore (+I) stabilizza la carica positiva e, quindi, la forma protonata (acido debole)

Più interessante è prendere in esame l'acidità relativa dei composti organici.

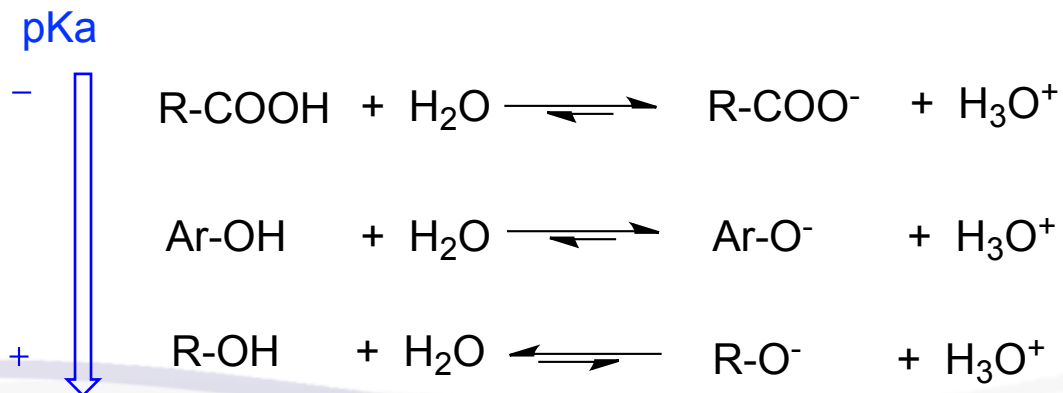
- Acidi arilsolfonici

Sono completamente dissociati in H₂O al pari degli acidi minerali forti (HCl, HNO₃, etc.), pertanto sono completamente solubili in acqua.

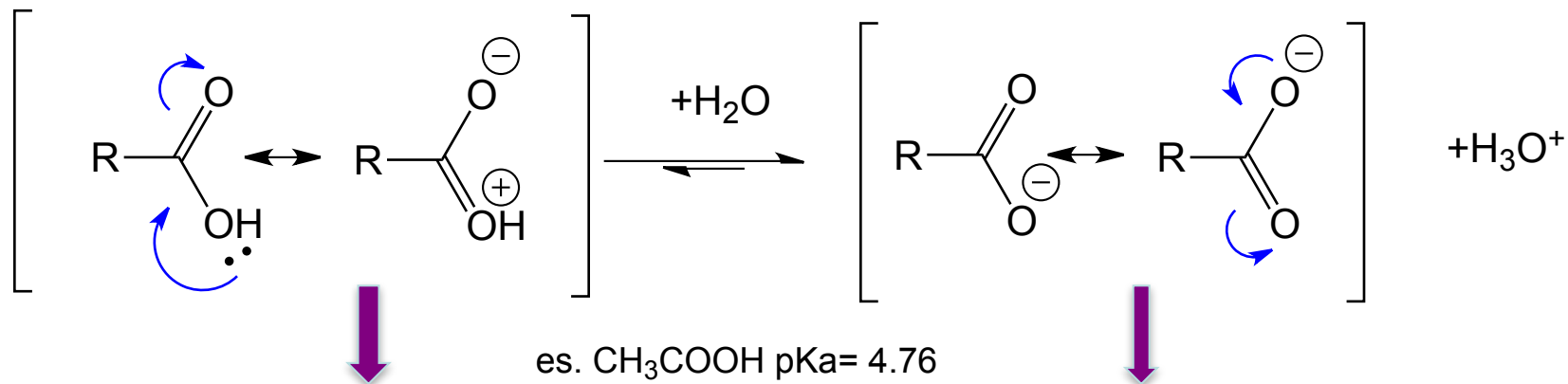


- Acidi carbossilici

Sono più acidi (↓pKa) dei fenoli e degli alcoli con progressiva diminuzione di acidità relativa e conseguente aumento del valore del pKa.



Intervengono fattori elettronici, che stabilizzano l'anione rispetto l'acido indissociato. La presenza del gruppo C=O adiacente stabilizza la forma dissociata con delocalizzazione della sola carica negativa!



Separazione di carica: (opposte su due atomi identici): instabile!

Delocalizzazione di carica (uguali su due atomi identici): stabile per risonanza!

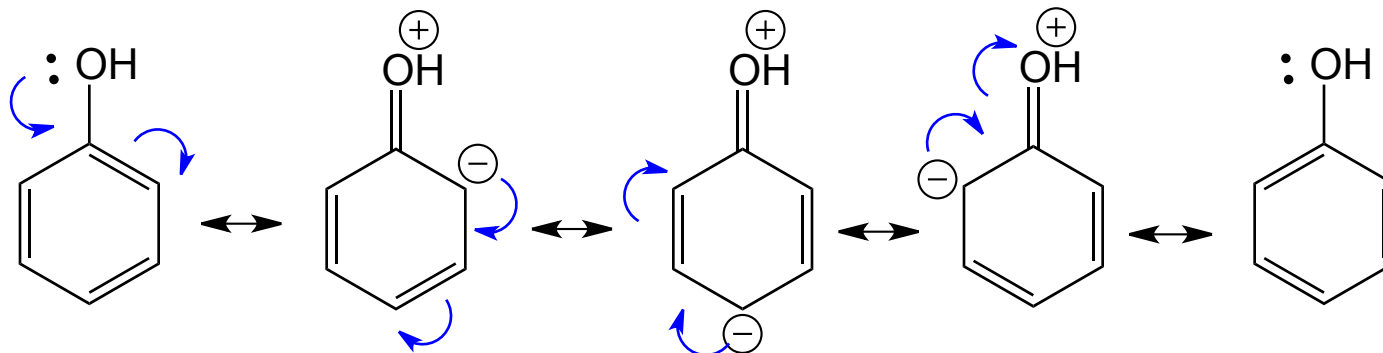
Alcoli aromatici (Ar-OH) ed alifatici (R-OH) non hanno alcun elemento strutturale che consente la stabilizzazione dell'anione, pertanto sono acidi deboli.

$\text{Ph-CH}_2\text{-OH}$ $\text{pK}_a = 15.4$

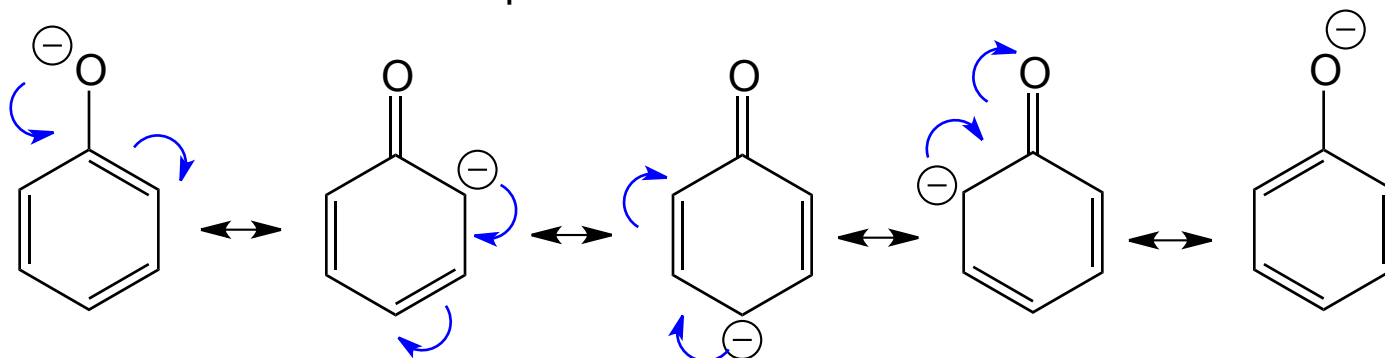
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ $\text{pK}_a = 16$

- Fenoli

Sono acidi deboli ($\downarrow pK_a$) per stabilizzazione di risonanza dell'anione fenato:



Fenolo ($pK_a = 10$)
separazione di cariche: DESTABILIZZATO



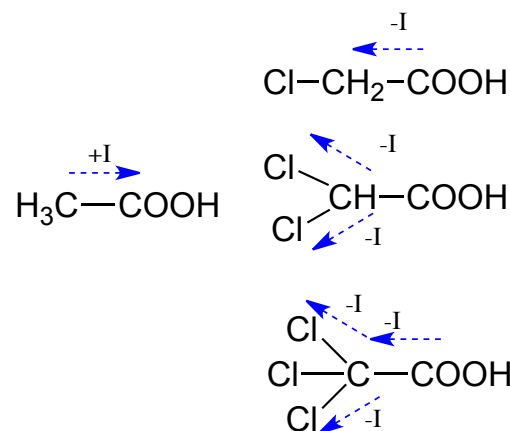
Fenato
delocalizzazione di cariche: STABILIZZATO

La forza degli acidi carbossilici, benzoici e dei fenoli è influenzata dalla natura dei sostituenti, per cui:

- Sostituenti elettronattrattori (-I) stabilizzano la forma anionica (dissociata), aumentando la caratteristica acida della sostanza ($\downarrow pK_a$):

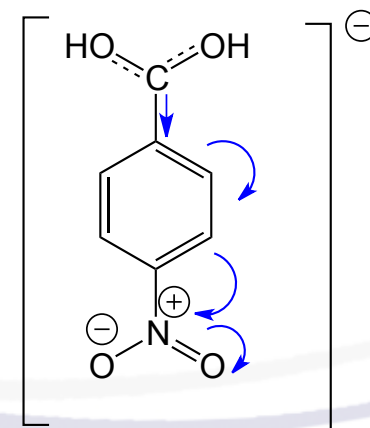
Acidi carbossilici sostituiti:

$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$pK_a = 4.7$
$\text{ClCH}_2\text{-COOH}$	$pK_a = 2.8$
$\text{Cl}_2\text{CH-COOH}$	$pK_a = 1.3$
$\text{Cl}_3\text{C-COOH}$	$pK_a = 0.9$

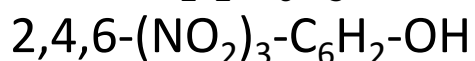
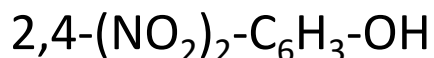
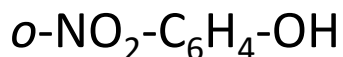
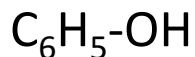


Acidi benzoici sostituiti:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	$pK_a = 4.22$
$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	$pK_a = 3.43$
$3,5\text{-(NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-COOH}$	$pK_a = 2.83$



Fenoli sostituiti:

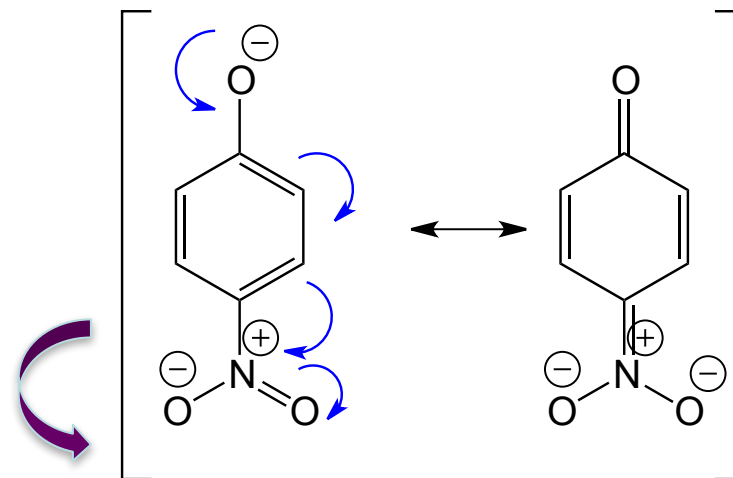


$\text{pK}_a = 9.95$

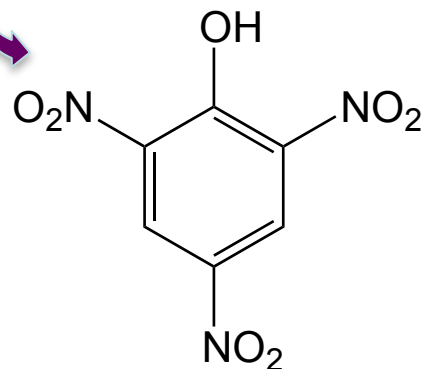
$\text{pK}_a = 7.2$

$\text{pK}_a = 4.01$

$\text{pK}_a = 1.02$



Elevata delocalizzazione carica negativa dell'anione



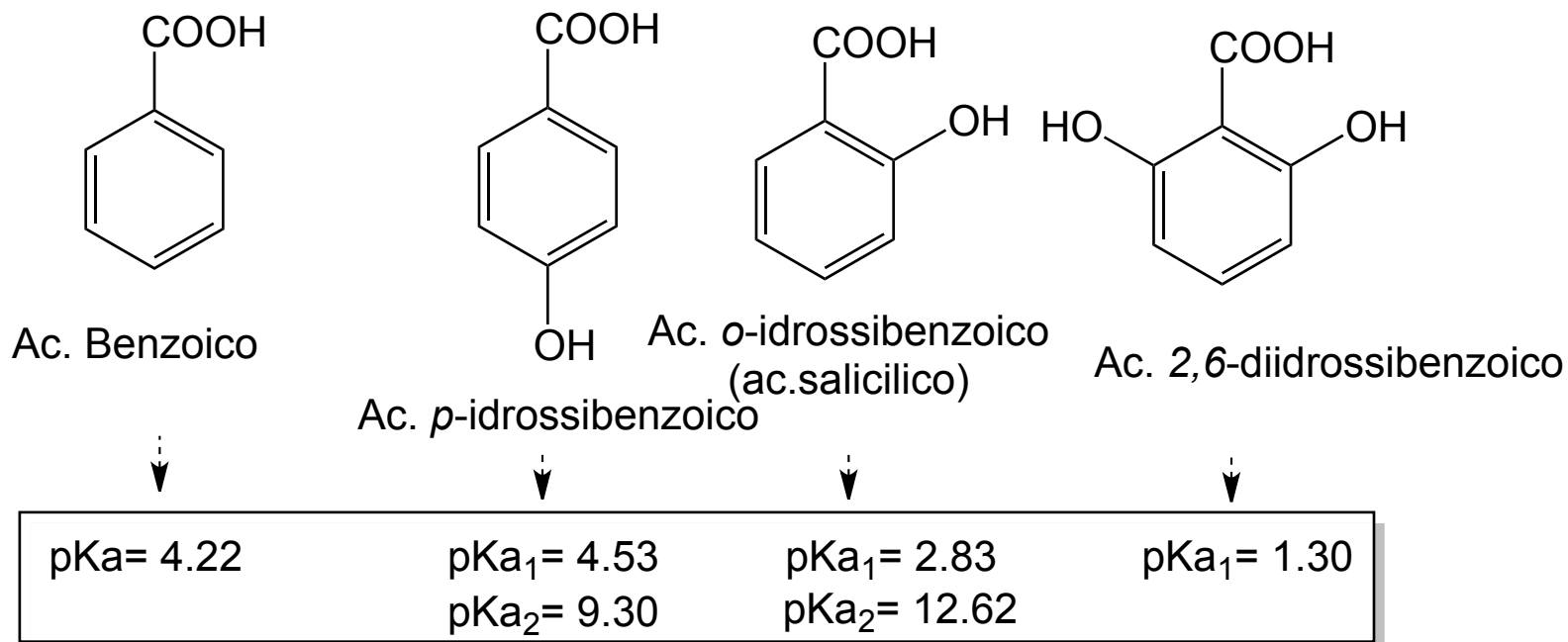
ACIDO PICRICO



Usato per formare "PICRATI", quali sali di ammine (terziarie, in particolare), data la sua notevole acidità (quindi potere salificante verso basi)

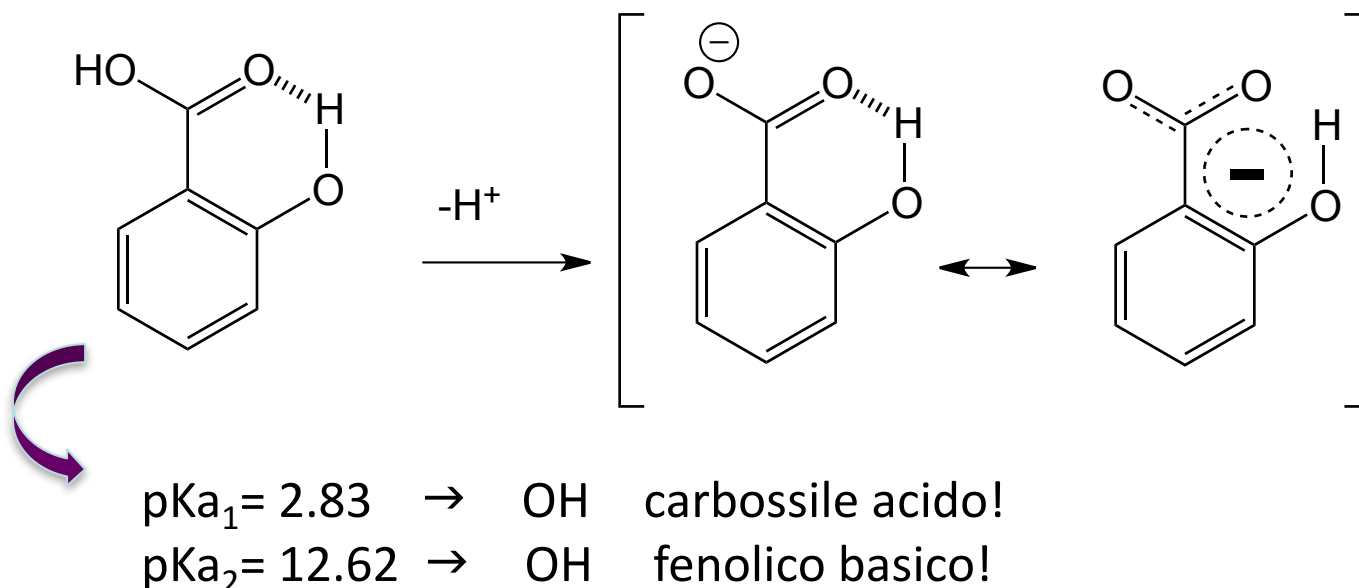
Effetto del legame-H sull'acidità

E' interessante confrontare tra di loro l'acidità di alcuni acidi idrossi-benzoici.



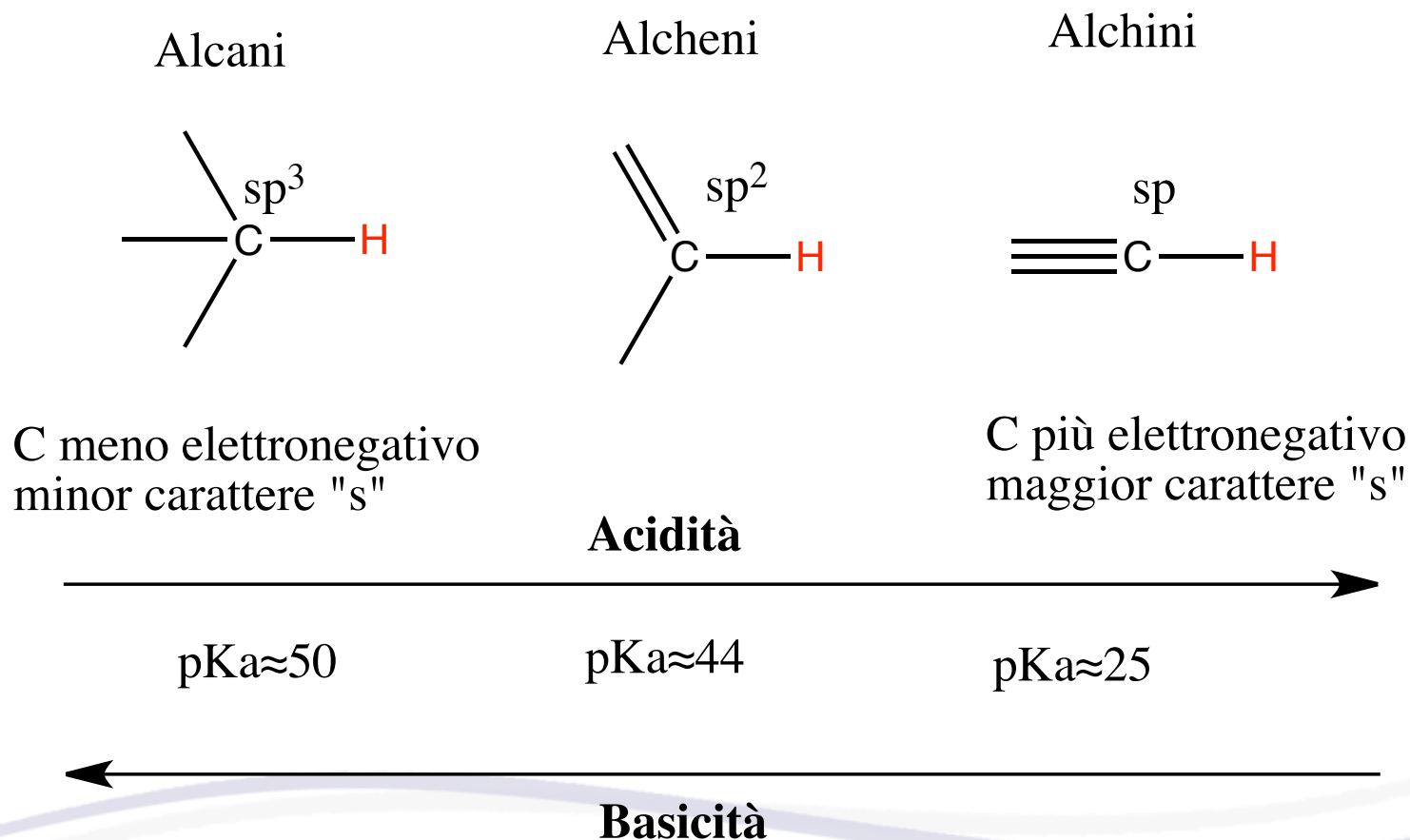
Il pKa₁ è relativo all'acidità del carbossile, mentre il pKa₂ è riferito all'acidità dell'-OH fenolico.

Se confrontiamo l'acido salicilico, con l'isostere Ac.*p*-OH-benzoico, si può notare come la base coniugata (forma dissociata) del primo sia stabilizzata dal leg.-H dell'OH fenolico con il carbossile, per cui risulta più acido ($\downarrow pK_a$); tuttavia, proprio tale legame H, "rinforza" la forma indissociata del -OH fenolico rendendolo meno acido ($pK_{a_2} = 12.62$) del corrispondente -OH dell'ac. *p*-OH-benzoico ($pK_{a_2} = 9.30$).



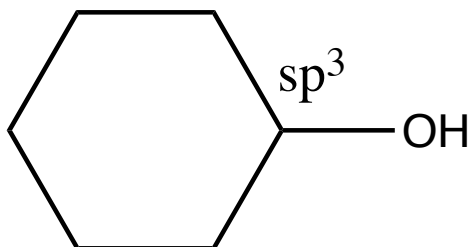
Effetto dell'ibridazione sull'acidità (o basicità)

Passando dall'ibridazione sp^3 a sp^2 a sp dell'atomo di C, ci sarà una maggior % di orbitale "s" (quello più elettropositivo in quanto più vicino al nucleo) rispetto a un C ibridato sp^3 , per cui nel caso di ibridazione "sp", il C sarà più elettronegativo e risulterà più acido!!.



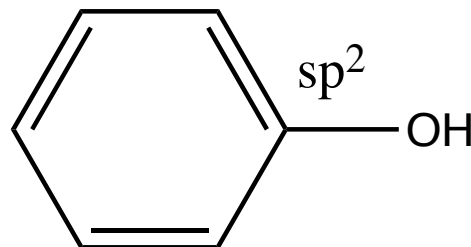
Ad esempio:

Cicloesanololo



C meno elettronegativo
minor carattere "s"

Fenolo



C più elettronegativo
maggior carattere "s"



Per il fenolo inoltre subentra la stabilizzazione per risonanza dell'anione fenato già vista.

SAGGI DI SOLUBILITA'

Sono saggi molto utili soprattutto perché permettono una grande distinzione tra categorie di sostanze. Cioè sostanze solubili e insolubili in acqua neutra, sostanze solubili in acidi o basi diluite e sostanze solubili o insolubili in solventi organici (etere etilico).

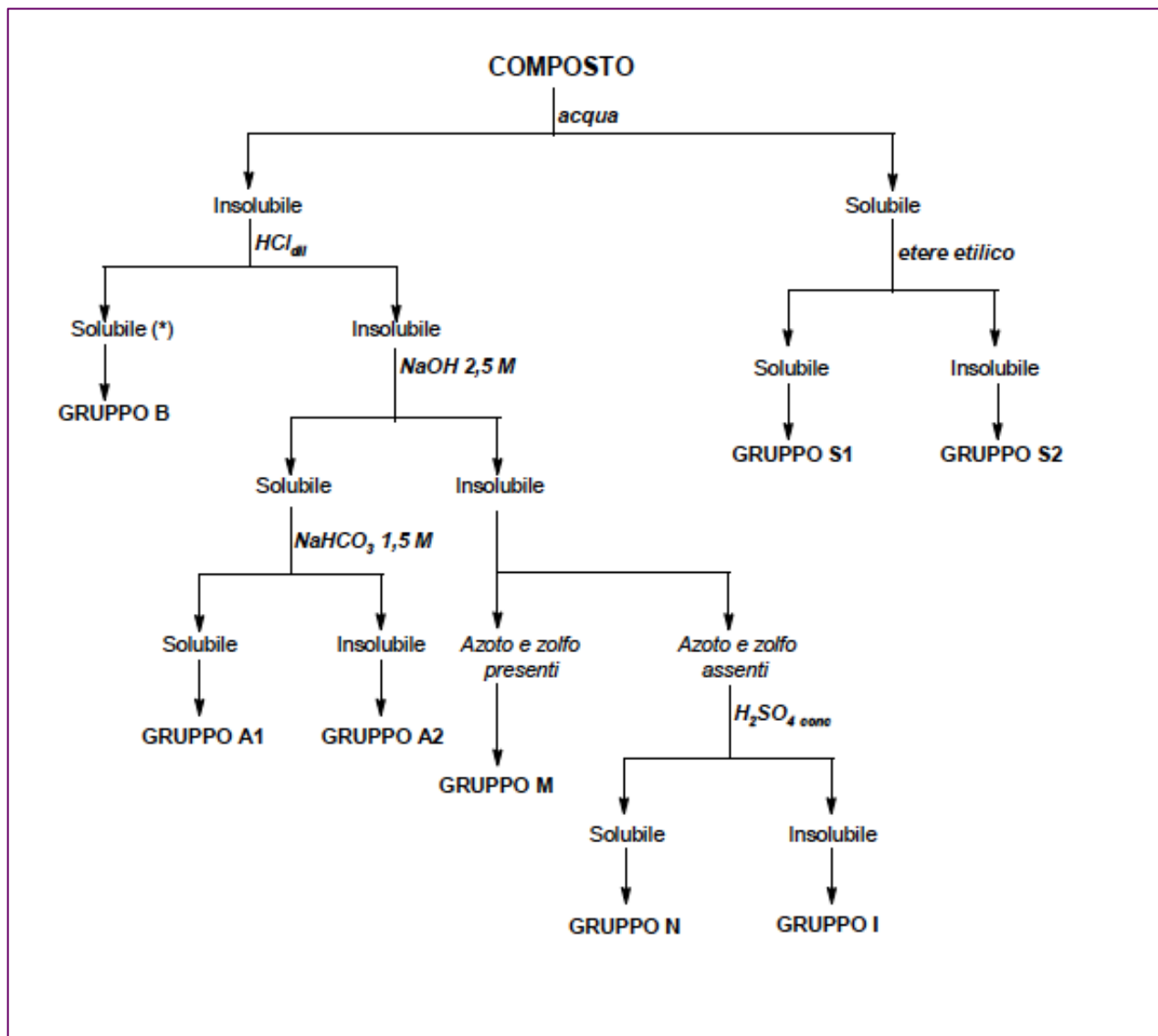
Si procede iniziando a saggiare una modesta quantità di sostanza in H₂O neutra (distillata) a freddo e si osserva. Se:

1. Se la sostanza è solubile si controlla il *pH* (rosso al tornasole: ACIDO; blu al tornasole: BASICO), quindi si procede con la solubilità in etere etilico differenziando in sostanze solubili (gruppo S1) ed insolubili in etere etilico (gruppo S2).
2. Se la sostanza non si scioglie si prova la solubilità a caldo (a b.m.) e se la sostanza si scioglie si prosegue come al punto 1. Se la sostanza è insolubile si prova a scioglierla in HCl procedendo in due modi a seconda della solubilità (a e b).



- a) Se la sostanza si scioglie in HCl apparterrà al gruppo B (basi e anfoteri).
- a) Se la sostanza è insolubile in acido dil. si procede con la prova di solubilità in NaOH dil. e successivamente in NaHCO_3 se solubile per differenziare in due gruppi le sostanze acide (forti: A1 e deboli: A2). Se insolubile in NaOH si procederà, a seconda che NON contengano azoto e/o zolfo (da Lassaigne) con prove di solubilità in ambiente acido forte per H_2SO_4 conc. per differenziare le sostanze del gruppo N (solubili) ed I (insolubili). Se contengono azoto e zolfo allora apparterranno al gruppo M .

Schematicamente (vedi tabella):



E. PUNTO DI FUSIONE (solo per sostanze organiche!!!)

Il punto di fusione (p.f.) di una sostanza è definito come la temperatura in cui, a pressione atmosferica, coesistono la fase solida e fase liquida. Per un composto puro, rappresenta un valore netto e si realizza a temperatura costante! Se il liquido viene raffreddato, sempre a questa T° , allora solidificherà; pertanto il p.f. coinciderà con il punto di congelamento!

Essendo una misura effettuata dall'esterno del sistema, si registrerà un intervallo di fusione di alcuni gradi $^\circ\text{C}$ (goccioline iniziali fino a completa liquefazione) e rappresenterà una caratteristica chimico-fisica di ciascuna molecola essendo, inoltre, indicativo della sua **purezza!**

N.B.: NON CONFONDERE FUSIONE CON SOLUBILIZZAZIONE!!

Si utilizzano strumenti dedicati nei quali viene introdotto il campione inserito in un microcapillare a fondo chiuso e, generalmente tramite metodo visivo, si determinerà il p.f. caratteristico di ciascuna molecola.

Molte sostanze fondono con decomposizione, che si manifesta con imbrunimenti, colorazioni, evoluzione di fumi, etc.. In questo caso il p.f. sarà indicato con una “(d)” dopo il valore di range di temperatura registrato ; es: Tiamina cloridrato: 245 (d).



NON determineremo il p.f. di inorganici e metallo-organici in quanto sono necessarie temperature molto alte per la fusione; solitamente $>>300^{\circ}\text{C}$.

Fattori che influenzano il punto di fusione:

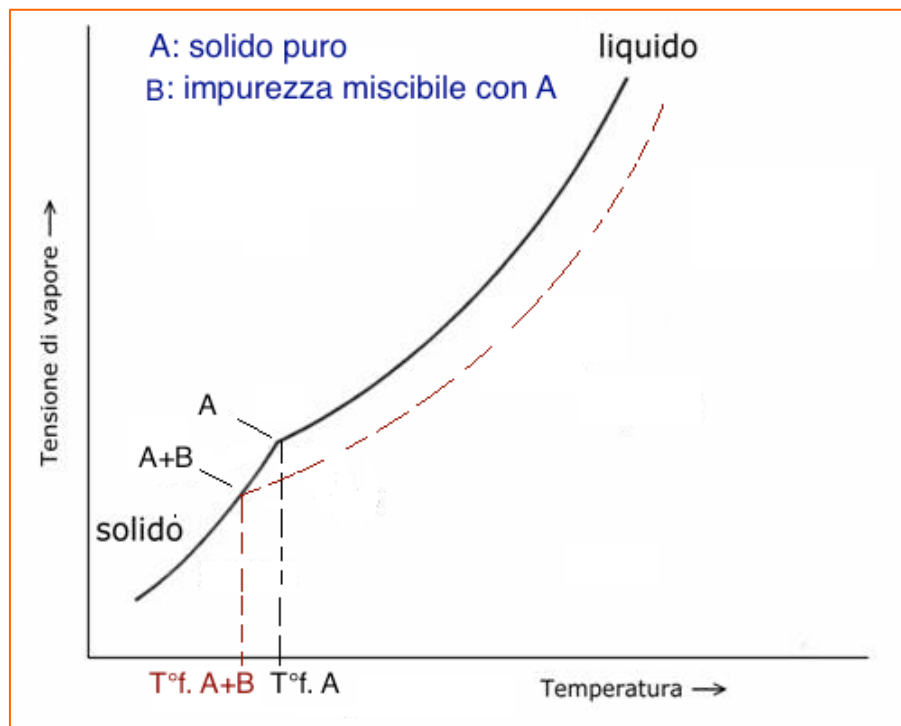
- **Stato solido:** I composti solidi possono essere *amorfi* o *cristallini*. I primi possiedono strutture casuali delle particelle elementari che li costituiscono (come avviene nei liquidi), quindi, più disordinata e con forze intermolecolari più deboli. Lo stato cristallino rappresenta la forma più stabile e ordinata, dove le energie intermolecolari sono maggiori. Ne risulta un punto di fusione più netto per i cristalli e un range più ampio per gli amorfi!
- **Tipo di legami chimici:** In generale, nei composti organici in cui ci sono legami intermolecolari (di coesione) deboli, ad es. il legame-H, si rilevano p.f. piuttosto bassi se raffrontati a quelli dei composti ionici in cui prevalgono intense forze di attrazione elettrostatica (legami ionici).
- **Isomeria strutturale:** Nei composti di una serie omologa, le strutture più simmetriche ed ordinate, come ad es. isomeri strutturali più ramificati, fondono a T° relativamente più elevate degli isomeri a struttura lineare (comportamento inverso per lo stato liquido e il p.eb; gli isomeri lineari possono instaurare più interazioni intermolecolari innalzando così il p.eb. rispetto gli omologhi ramificati).

Effetto delle impurezze sul p.f.:

In generale le impurezze abbassano il p.f.!

Considerando la **tensione di vapore**, essa è una funzione di stato che dipende dalla temperatura e varia maggiormente per i solidi che per i liquidi.

Se si osserva il diagramma della tensione di vapore della forma solida e liquida si nota come la presenza di un'impurezza (B), fa diminuire la T° di fusione (il p.f.)



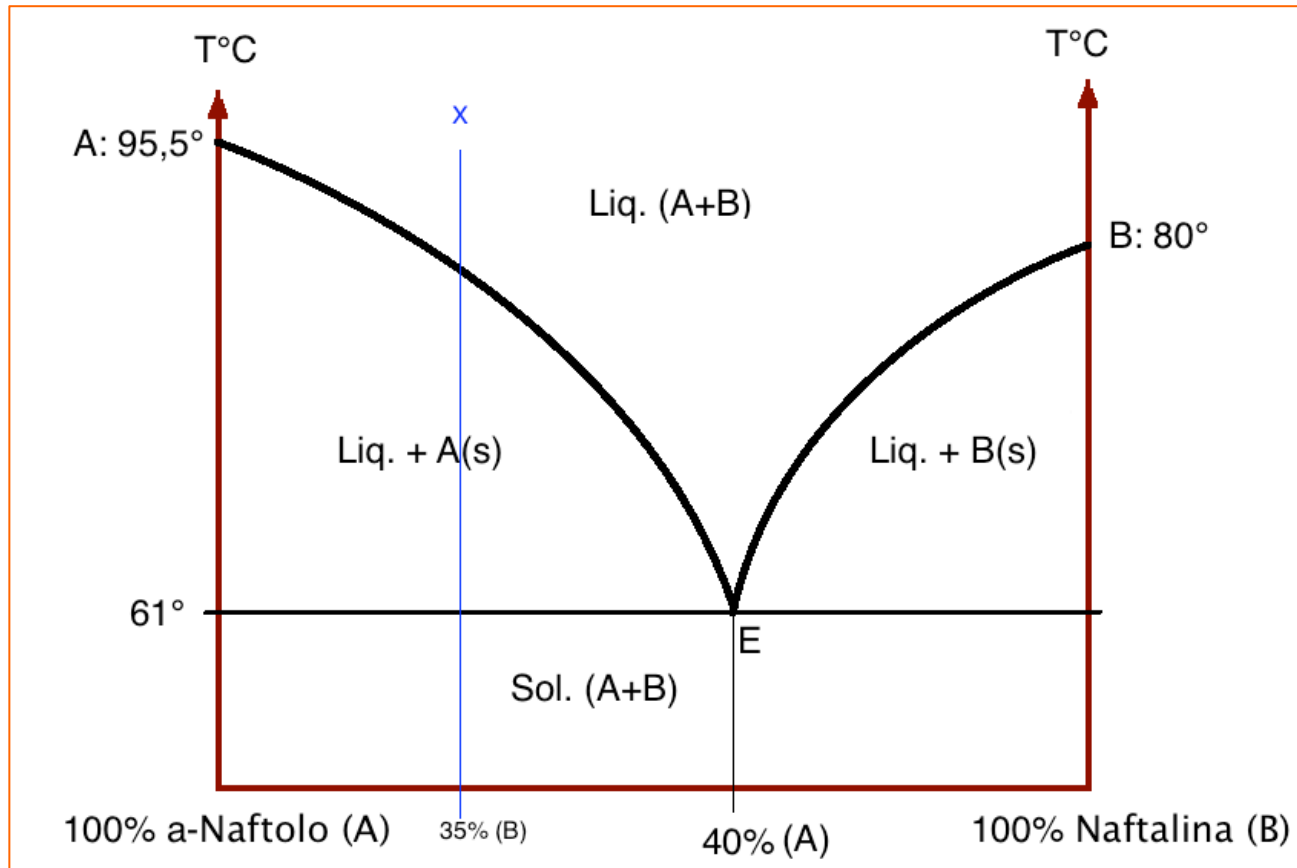
Legge di Raoult: $P_A = P_A^\circ \chi_A$ e $P_B = P_B^\circ \chi_B \dots$
($\chi_A = n_a/n_{tot}$; ($\chi_B = n_B/n_{tot}$);

Legge di Dalton: $P_{TOT} = P_A + P_B + \dots$

Se A puro: $\chi=1$, $\chi = \chi_A=1$ e $P_{TOT}=P_A$

Per aggiunta di una quantità B, sarà:
 $\chi = \chi_A + \chi_B = 1$ e quindi $\chi_A < 1$

Il tutto risulta più chiaro se si considera il diagramma di stato temperatura-composizione di una miscela di due solidi come l' α -Naftolo (A: p.f. 95.5°) e la Naftalina (B: p.f. 80°) .



L'eutettico (E) rappresenta la composizione della miscela a p.f. più basso rispetto i singoli componenti.

F. **COMPORTAMENTO CHIMICO** (saggio di aromaticità, doppi legami, ecc..)

Si utilizzano una serie di test per risalire alle caratteristiche generali della molecola in esame valutando alcuni aspetti chimici che aiutano ad orientarsi verso alcune classi di sostanze escludendo altre.

Tali saggi si suddividono in:

- A. **Saggi di aromaticità** che verificano l'aromaticità della sostanza;
- B. **Saggi di ossidabilità** che verificano la capacità riducente della molecola;
- C. **Comportamento verso alcuni reattivi** particolari (es. FeCl_3 , KOH , ecc.).

ELETTROFILI E NUCLEOFILI, ACIDI E BASI DI LEWIS

ELETTROFILO (affine agli elettroni): specie chimica che può essere:

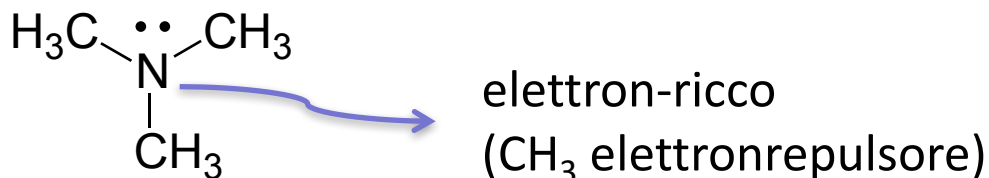
- neutra con doppietti elettronici non condivisi (BH_3);
- cationi (inorganici come NO^+ , oppure organici: carbocationi)
- molecole organiche neutre con atomi di C con carenza elettronica come ad es. i composti carbonilici (aldeidi, chetoni, anidridi, alogenuri alchilici, ecc..)

NUCLEOFILO: (affine al nucleo): specie chimica che può essere:

- Molecole organiche neutre con doppietti elettronici non condivisi (ammine, eteri, etc.);
- Molecole inorganiche neutre con doppietti elettronici non condivisi (H_2O , NH_3)
- Anioni inorganici (OH^- , CO_3^{2-} , etc..)
- Carboanioni organici (R-CH_2^-)

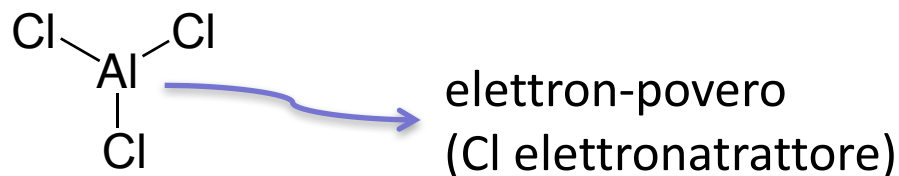
BASE DI LEWIS

Si definiscono **basi di Lewis** le specie chimiche capaci di donare una coppia di elettroni ad un'altra specie chimica, detto acido di Lewis, contenente quest'ultimo un orbitale vuoto, in grado di accettarli. Es:



ACIDO DI LEWIS

Si definiscono **acidi di Lewis** le specie chimiche con orbitali elettronici (una coppia) disponibili ad accettare una coppia di elettroni da un'altra specie chimica, detta base di Lewis. Es:



Gli acidi/basi di Lowry-Bronsted rientrano anche nella categoria di quelli di Lewis.

Comunemente, però, la terminologia di Lewis è riservata a quegli acidi/basi che non rientrano nella categoria di Lowry-Bronsted.

ACIDO DI LEWIS = ELETTROFILO

BASE DI LEWIS = NUCLEOFILO

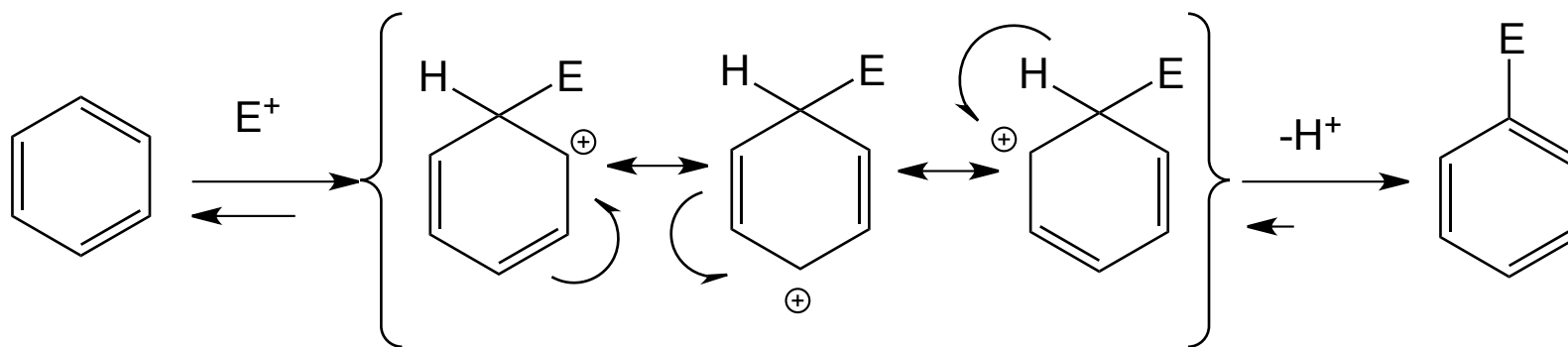


TERMINI CORRELATI MA **NON** SINONIMI !!!!


ACIDO/BASE di LEWIS: Tendenza a reagire all'equilibrio (concetto termodinamico) indipendente dalla velocità!;
ELETTROFILO/NUCLEOFILO: dipende dalla "velocità" con cui reagiscono uno con l'altro (concetto cinetico)!.

A. SAGGI DI AROMATICITA' (SOLO ALCUNI IN LABORATORIO!)



Si consideri la reattività dell'anello benzenico verso gli elettrofili. Più precisamente le **reazioni di sostituzione elettrofila aromatica (SE)**; genericamente così riassunta:



Le reazioni di SE aromatica più comuni sono:

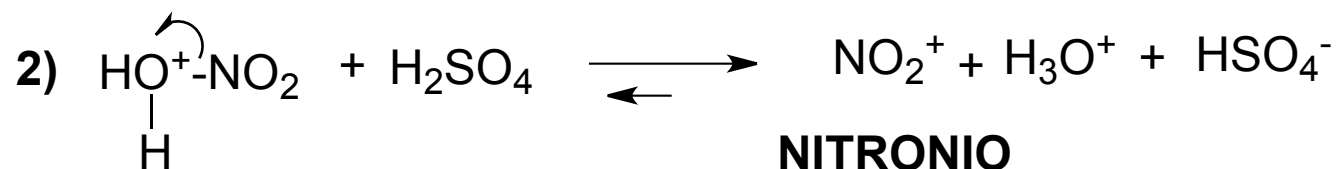
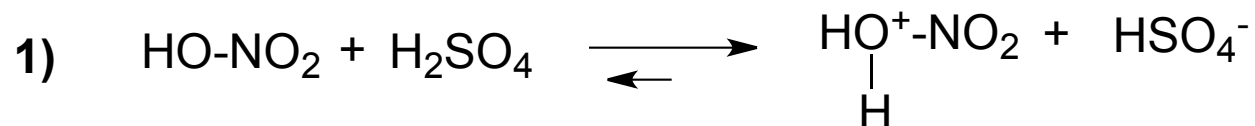
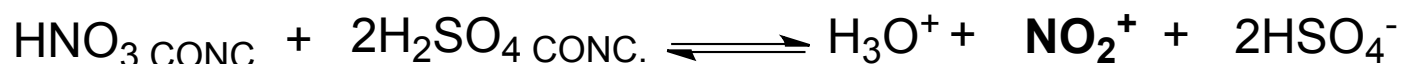
- Nitrazione $[NO_2]^+$ e nitrosazione $[NO]^+$
- Alogenazione $[X]^+$ usando acidi di Lewis come catalizzatori
- Reazione di Le-Rosen
- Reazione di Friedel-Crafts (alchilazione $[R]^+$ e acilazione $[RCO]^+$)
- Reazione di diazocopulazione $[ArN_2]^+$ (sali di diazonio).

Sostituenti più comuni e loro effetto attivante sulle SE aromatiche

	Forza	Gruppo	Orientazione
<div>  </div> Attivanti Elettron-donatori (EDG)	Forti	$-\text{O}^-$ $-\text{OH}$ $-\text{NH}_2$ $-\text{NHR}$ $-\text{NR}_2$	orto-para
	Medi	$-\text{OCH}_3$ $-\text{OR}$ $-\text{NHCOCH}_3$ $-\text{NHCOR}$	orto-para
	Deboli	$-\text{CH}_3$ $-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{R}$ $-\text{C}_6\text{H}_5$ $-\text{CH}=\text{CR}_2$	orto-para
Riferimento	Neutro	$-\text{H}$	
<div>  </div> Disattivanti Elettron-attrattori (EWG)	deboli	$-\text{F}$ $-\text{Cl}$ $-\text{Br}$ $-\text{I}$	orto-para
	Medi	$-\text{COH}$, $-\text{COR}$ $-\text{COOH}$, COOR $-\text{COX}$, $-\text{CONH}_2$ $-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{CN}$	meta
	Forti	$-\text{CF}_3$, CCl_3 ,.. $-\text{NH}_3^+$ $-\text{NR}_3^+$ $-\text{NO}_2$	meta

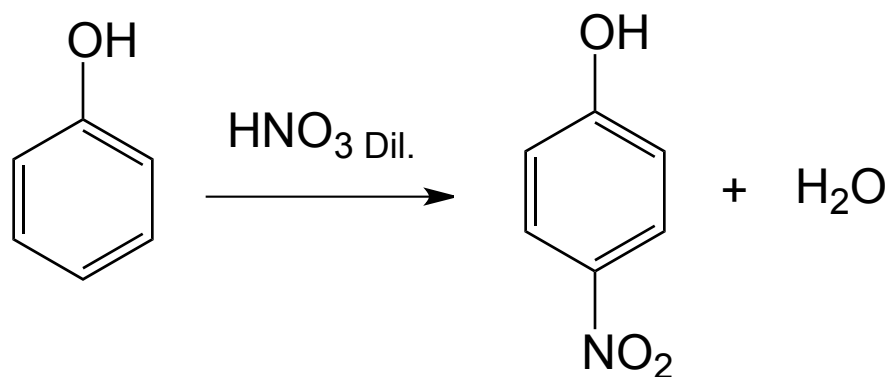
- **Nitrazione**

E' un processo lento! Viene accelerato utilizzando H_2SO_4 conc. in miscela ad HNO_3 fumante. Si forma il catione NITRONIO (NO_2^+).



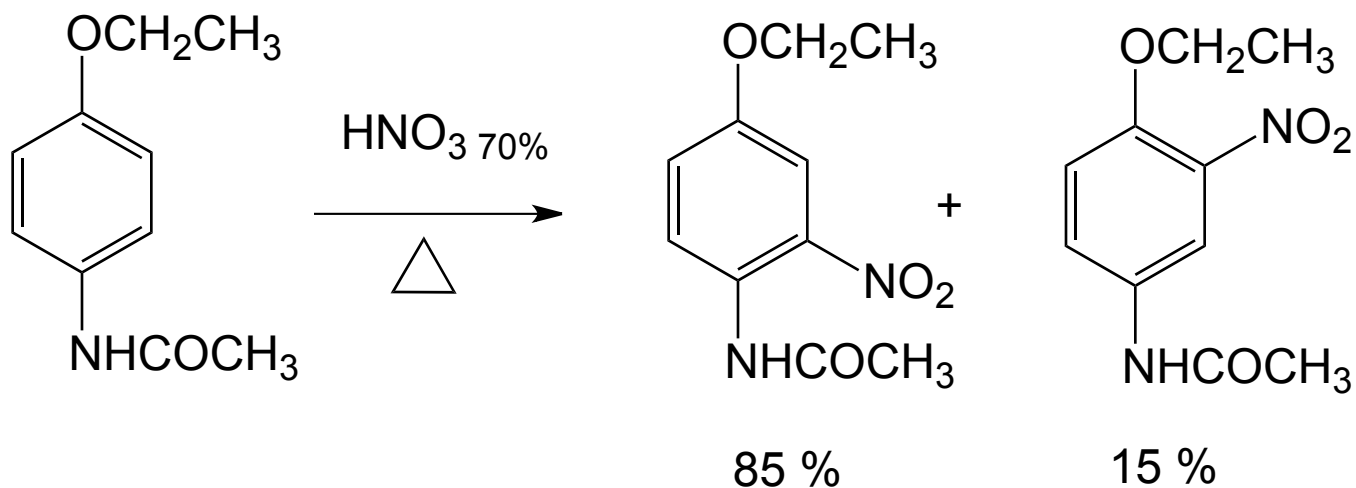
In laboratorio si usa anche $\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc}$

Essendo il catione nitronio un forte elettrofilo, l'attacco avviene in modo piuttosto indiscriminato su vari sistemi aromatici. Su nuclei attivati, come ad es. il fenolo, la reazione avviene in maniera più blanda:



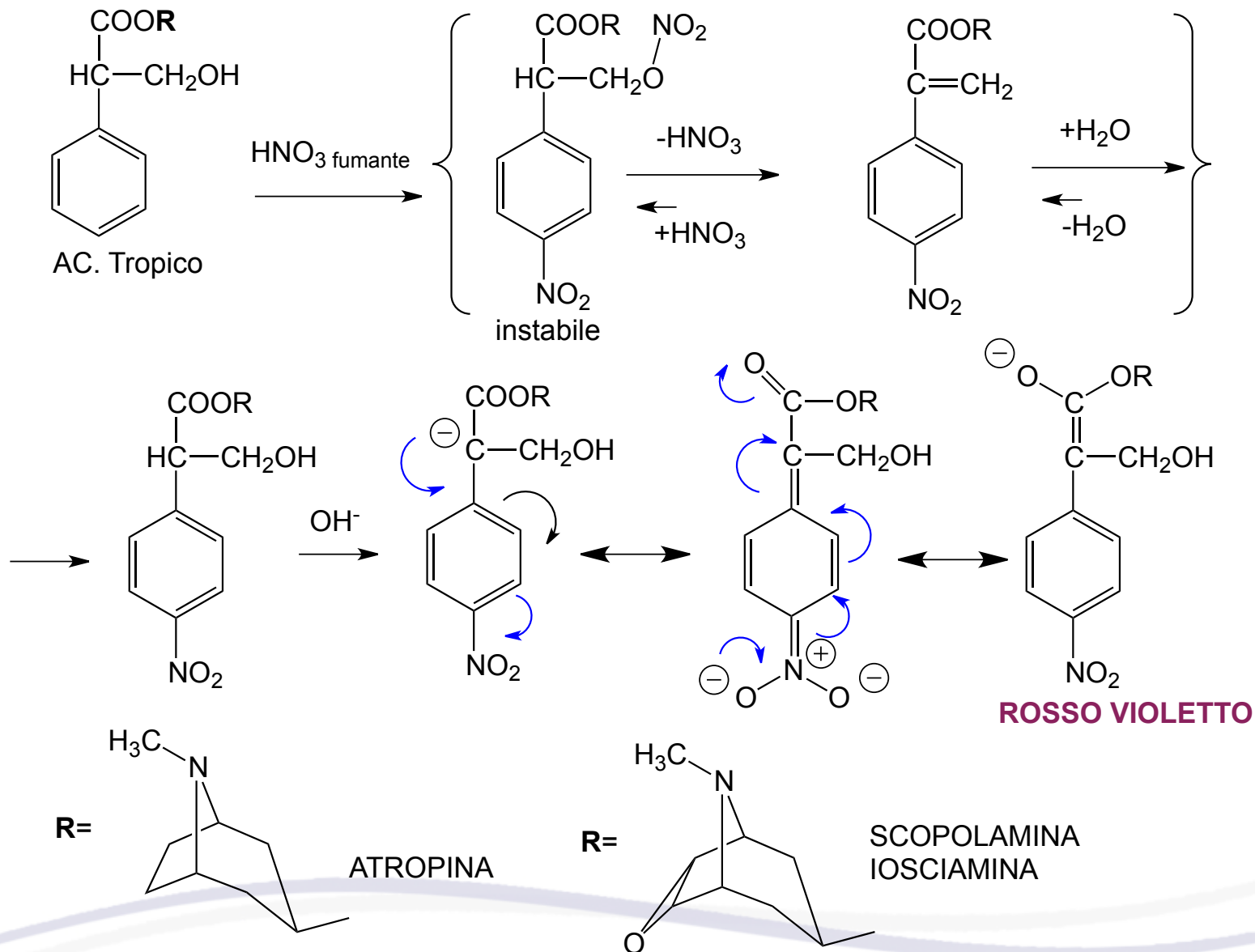
Le nitrazioni danno solitamente origine a composti di colorazione **GIALLO** persistente più o meno intenso a causa dell'aumento di coniugazione e spostamento nel visibile (λ maggiori, E minori).

Un esempio di nitratura è uno dei saggi di riconoscimento della FENACETINA (F.U.):



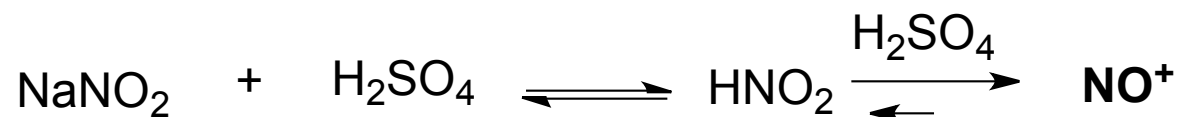
Cristallizza **GIALLO** (p.f.=102°C)

Altro es. è il riconoscimento F.U. dei nuclei tropanici (Atropina, Scopolamina, Omatropina). Reazione di VITALI-MORIN.



- **Nitrosazione**

E' una reazione che porta alla formazione del catione NITROSONIO (NO⁺) che si genera dall'HNO₂ ottenuto dalla reazione di un nitrito alcalino (NaNO₂) in presenza di un acido diluito come HCl, H₂SO₄ e anche HNO₃.



L'acido nitroso è estremamente instabile e tende a decomporre in NO₂. Non è isolabile allo stato puro, ma solamente in soluzione acquosa. E' utilizzato in alcune reazioni dei fenoli e nella reazione di diazocopolazione (vedremo più avanti).

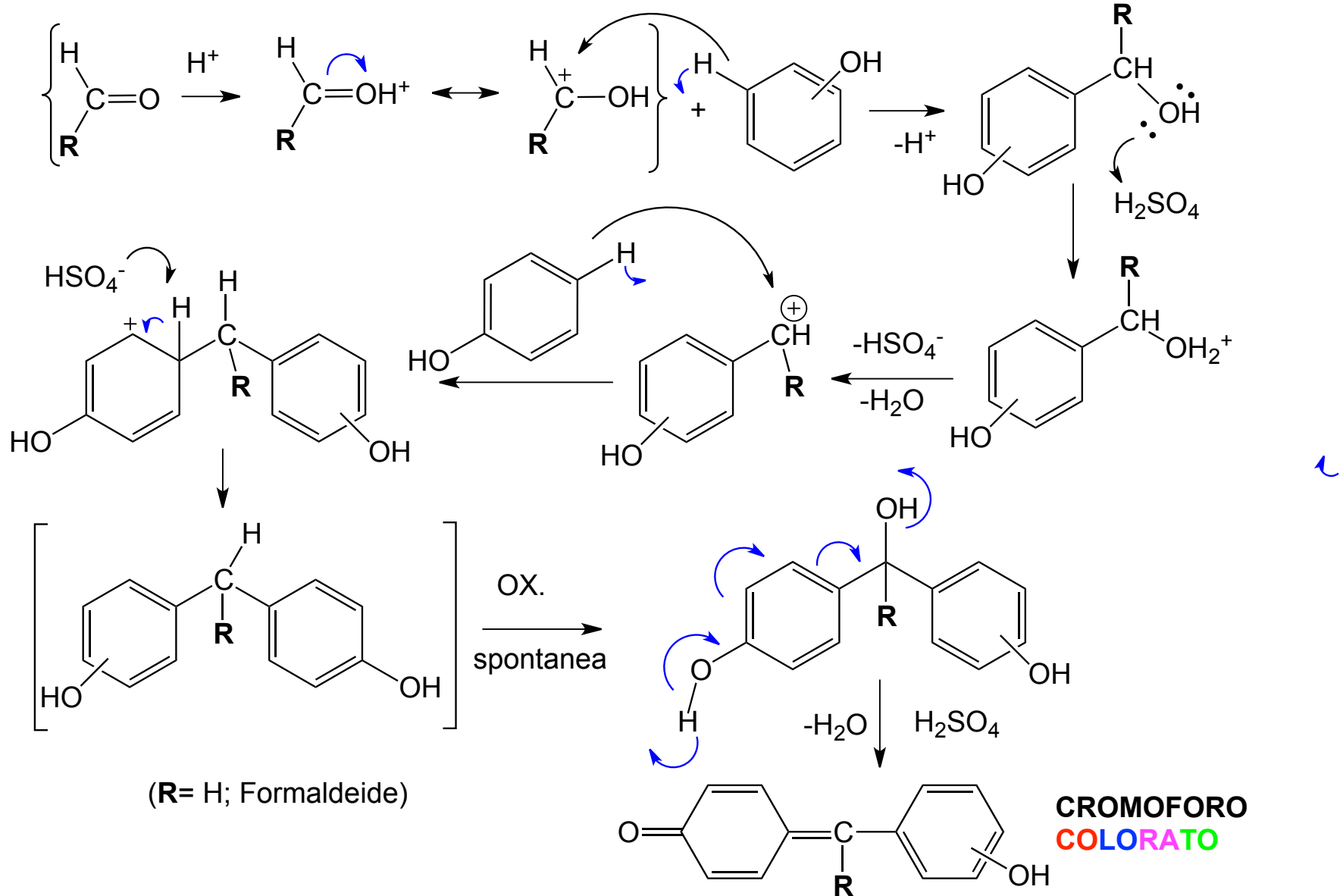
- **Saggio di LE ROSEN** (saggio di riconoscimento per aldeidi e fenoli)

**MECCANISMO IMPORTANTE PERCHE' SFRUTTATO DA NUMEROSE REAZIONI
CHE VEDREMO IN LABORATORIO!!**

I composti che si formano sono derivati del **DIFENILMETANO** e possono anche essere molto complessi (es. i polifenoli) e deve essere presente uno o più gruppi elettron-donatore (R: OH, NH₂, alchili, ecc.) con posizione *orto* o *para* libera! Si usa formaldeide+H₂SO₄; quest'ultimo agisce da catalizzatore acido per formare il carbocatione per disidratazione e come ossidante a formare strutture chimoidi!

Non è un test "assoluto", nel senso che la sua negatività non può escludere l'aromaticità, infatti il saggio è negativo nel caso di:

- Molecole con gruppi elettroattrattori (NO₂, CN, aldeidi, chetoni, ecc.);
- Molecole con posizioni *orto* e *para* sostituite e che quindi non possono legare la formaldeide;
- Molecole aromatiche che vengono demolite dall'ac. Solforico.



Benzene, toluene, benzaldeide: **ROSSO**

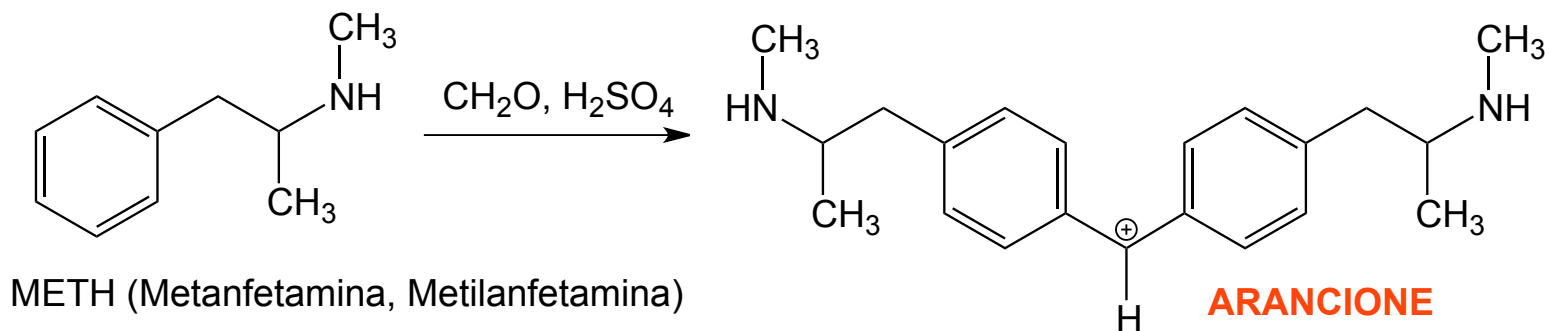
Fenolo, Resorcina: **VIOLA**

Naftaline, fenantrene, carbazolo: **VERDE**

Iidrochinone: **NERO**

Tale saggio prende il nome di “test di Marquis” quando viene sfruttato nel riconoscimento di sostanze stupefacenti (ecstasy, METH, oppiacei, ecc..) utilizzando un kit che sfrutta i 2 reagenti di Le Rosen e, in base ai colori che si formano, si risale allo stupefacente corrispondente.

Es.



Marquis Reagent

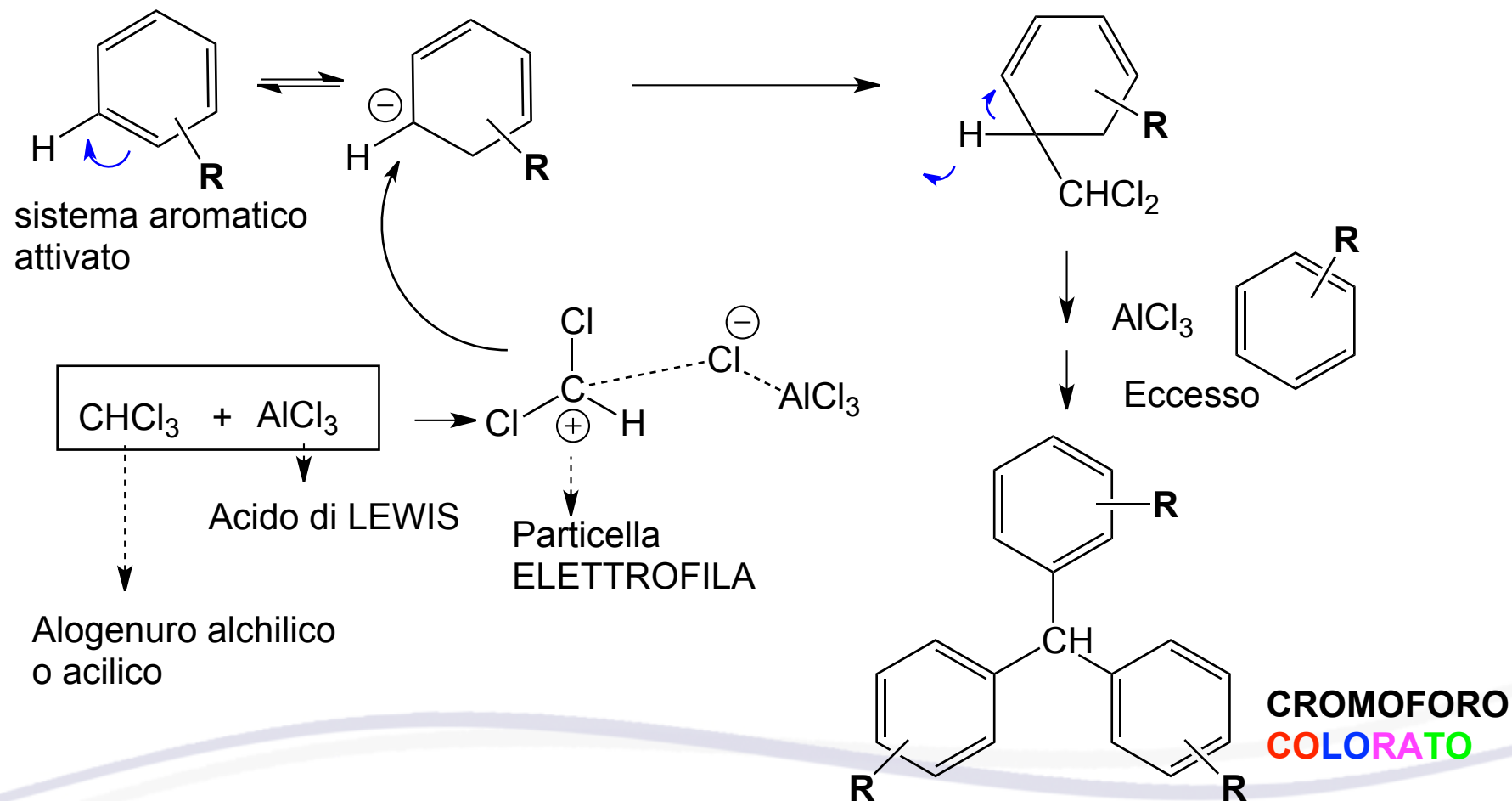
ECSTASY (MDMA, MDE, MDA, MBDB)	(METH)AMPHETAMINE
2C-B, 2C-C, 2C-I, DOB, DOI	METHYLONE, BUTYLONE, NAPHYRONE, MDPV, MDPVP
OPIATES	NO COLORISATION - LOOK OUT!

- **Saggio di FRIEDEL-CRAFTS: (NO IN LAB.)**

E' un saggio molto meno sensibile del precedente.

Si sviluppa una colorazione più o meno intensa (es. giallo, arancio, verde, viola, ecc..). Anche per tale saggio i gruppi elettron-donatori (OH, NH₂, alchilici) attivano la reazione.

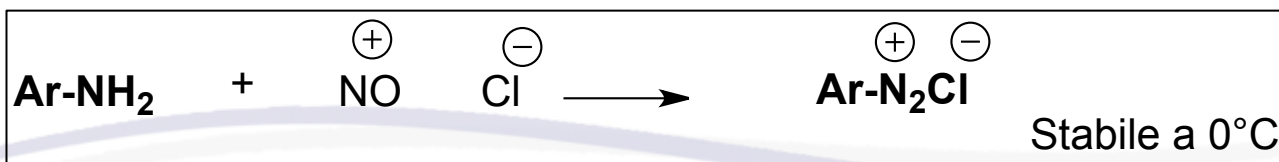
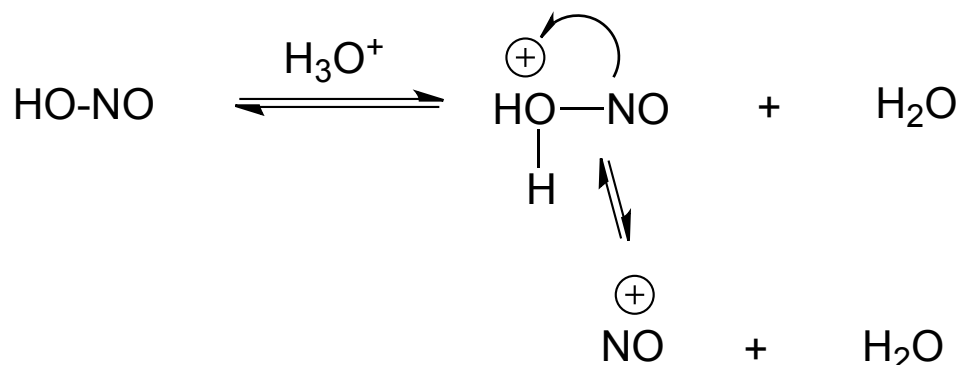
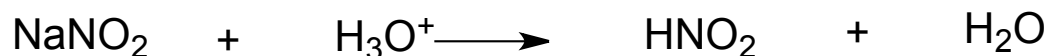
Negativo per tutti i composti che, pur essendo aromatici, presentano un sostituito disattivante verso sostituzioni elettrofile (COOH, CN, NO₂).

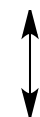
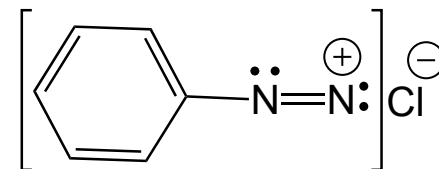
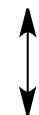
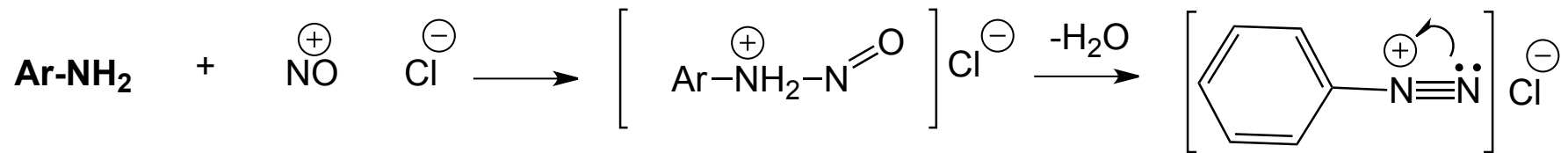


- **Reazione di copulazione dei sali di diazonio**

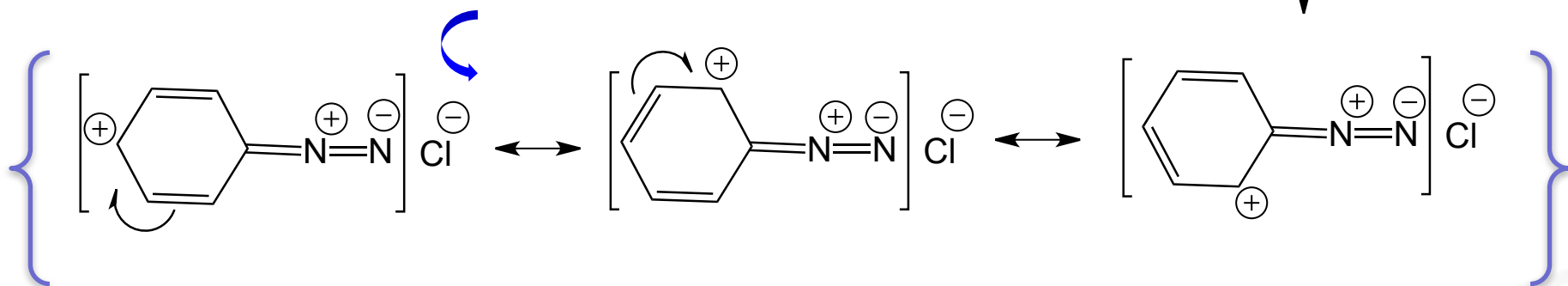
Viene eseguita prevalentemente per il riconoscimento delle ammine aromatiche primarie. Si tratta di formare il sale di diazonio dall'ammina primaria tramite lo ione nitrosonio (debole E^+) e poi di farlo reagire "copulandolo" con un fenolo attivato (β -Naftolo) o un'ammina aromatica attivata (Naftiletildiammina).

1. Formazione del sale di diazonio. Si usa Sodio Nitrito in ambiente acido (HCl).

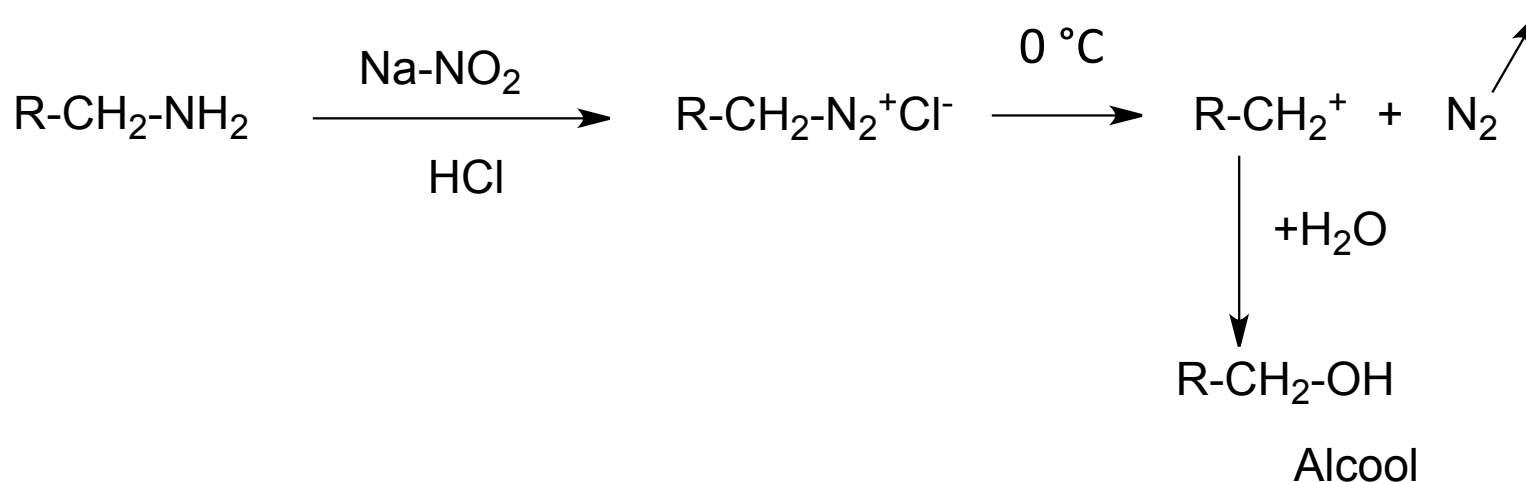




Sono stabilizzati per effetto di risonanza che si estende anche ai C dell'anello!!



Se invece si considerano ammine alifatiche primarie, queste sono instabili anche a 0°C e formano alcoli liberando azoto riconoscibile dall'effervescenza prodotta (prova poco discriminante):

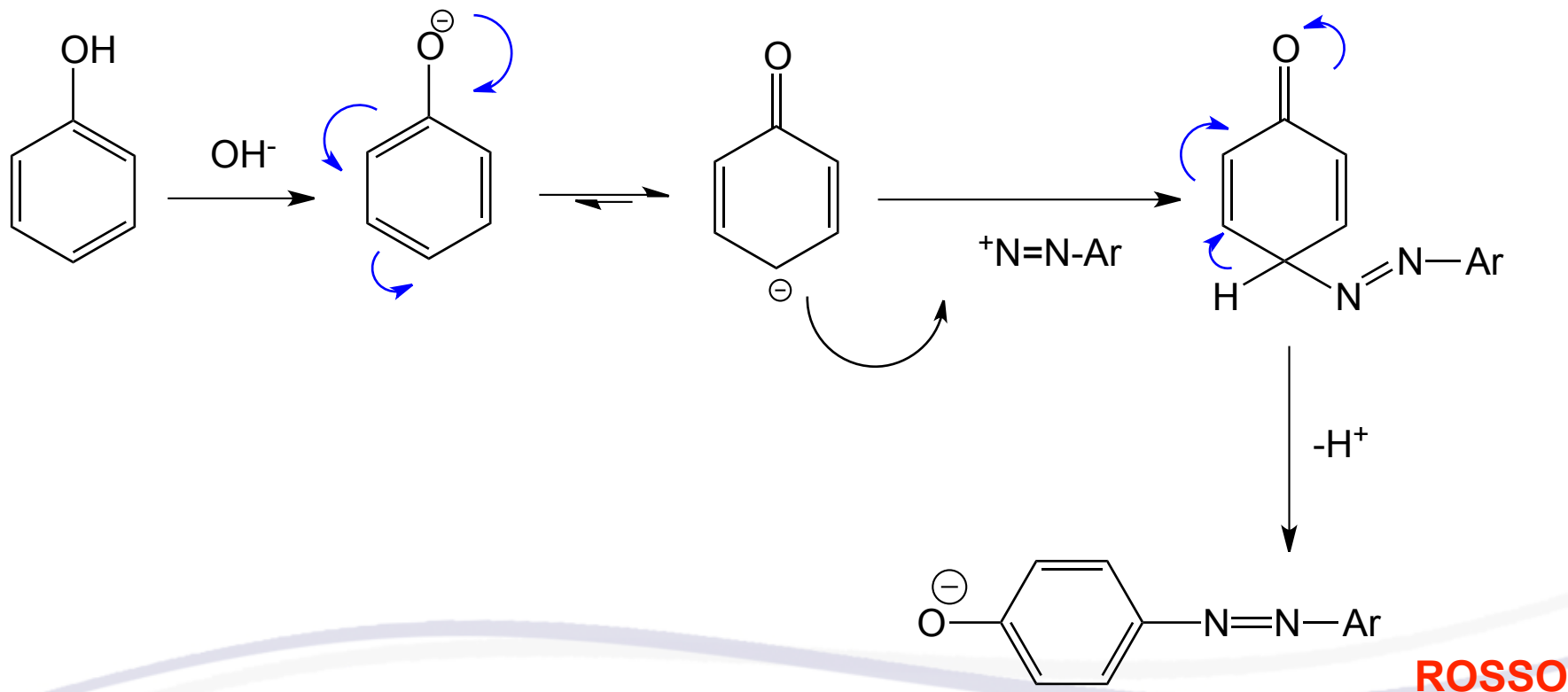


2. Reazione di copulazione.

E' una reazione di sostituzione elettrofila (SE) su sistemi aromatici attivati (fenoli ed ammine). Si ottengono composti colorati di **ROSSO**.

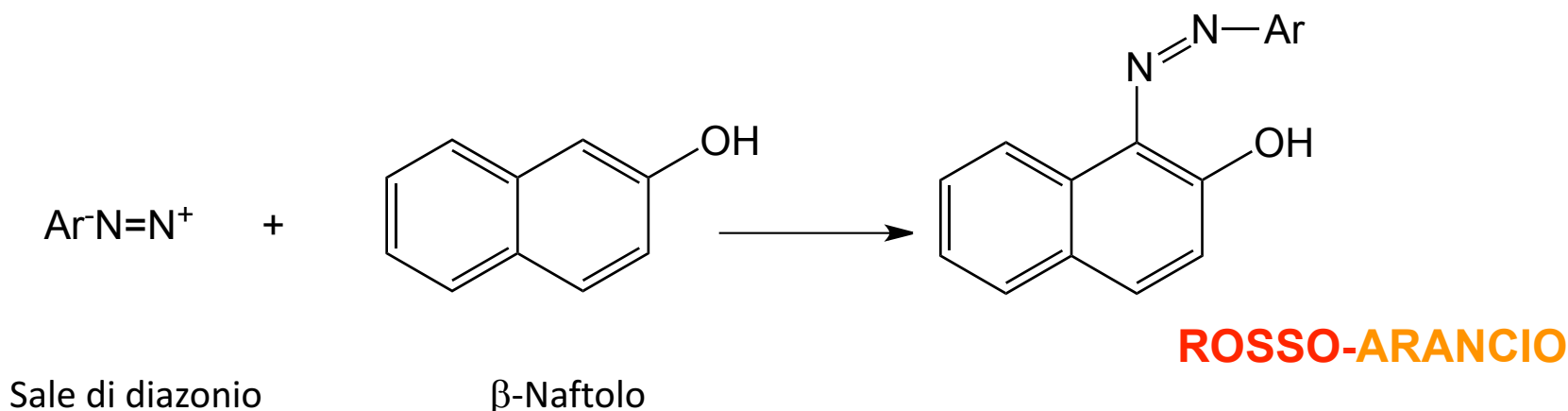
Il rosso è il colore meno "energetico", cioè spostato a λ maggiori (verso gli 800 nm), dovuto proprio per l'elevata coniugazione che si viene a formare durante questa reazione.

La reazione avviene ad un pH leggermente alcalino per permettere la formazione dell'anione fenato, o meglio, del tautomero chinonico:



Si chiamano “derivati azoici” e sono colorati di arancione o rosso. Una volta alcuni venivano anche utilizzati nell’industria alimentare come coloranti, ad es. nel burro (ora eliminati perché tossici).

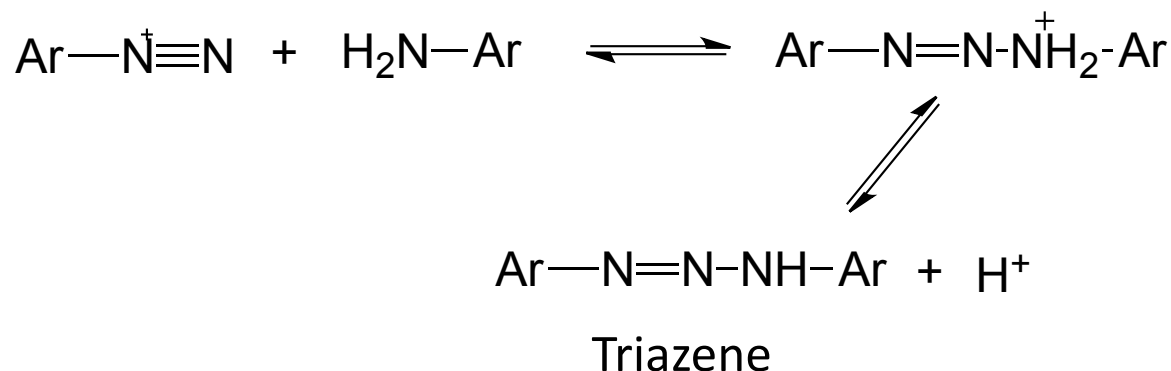
In laboratorio usiamo il β -Naftolo che dà luogo ad un derivato azoico **ROSSO-ARANCIONE**.



Importante il **pH**, in quanto se :

- Troppo basico: si formano diazoidrossidi (Ar-N=N-OH) e quindi inattivazione dei sali di diazonio.
- Troppo acido: protonazione dell'ammina con riduzione dell'elettrofilia.

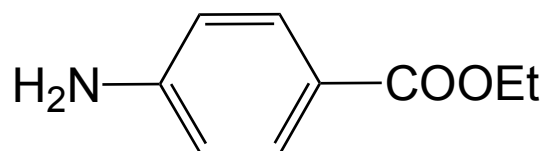
Il pH leggermente acido per formare l' HNO_2 è, comunque necessario per evitare la formazione del triazene dalla eventuale reazione crociata tra l'ammina primaria (non totalmente diazotata) e il sale di diazonio formatosi:



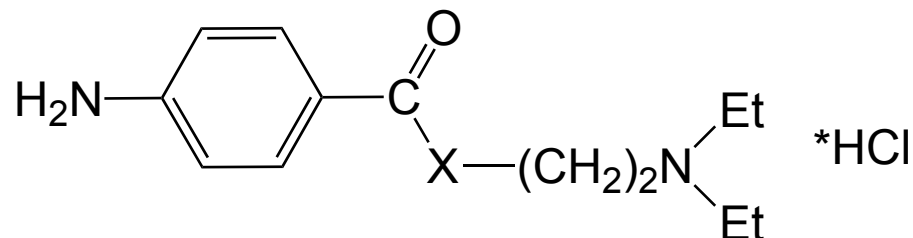
In laboratorio si esegue in questo modo:

1. Si aggiunge un pò della sostanza (ammina aromatica primaria) ad una soluzione (10% p/v) di NaNO_2 acidificando con HCl dil.
2. A parte il β -Naftolo viene trattato con poco NaOH dil. (soluz. già pronta)
3. Si aggiunge questa soluzione a quella del sale di diazonio (punto 1) e si ottiene immediatamente una colorazione **ROSSO-ARANCIONE**.

Alcune sostanze F.U.. positive a questo saggio sono:



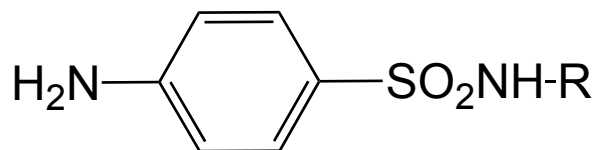
BENZOCAINA



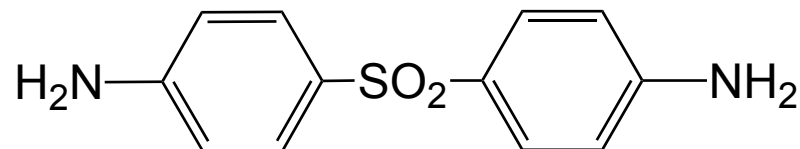
*HCl

X=O PROCAINA Cloridrato

X=NH PROCAINAMMIDE Cloridrato

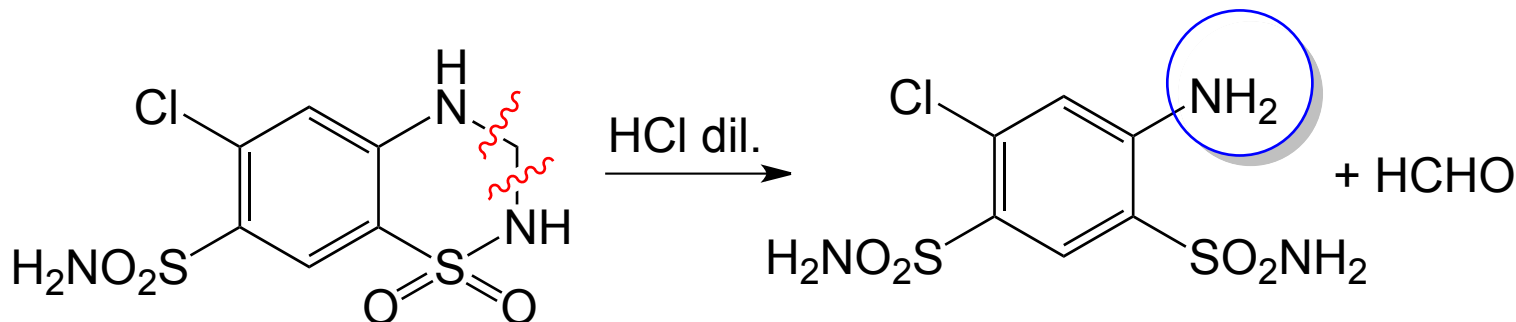
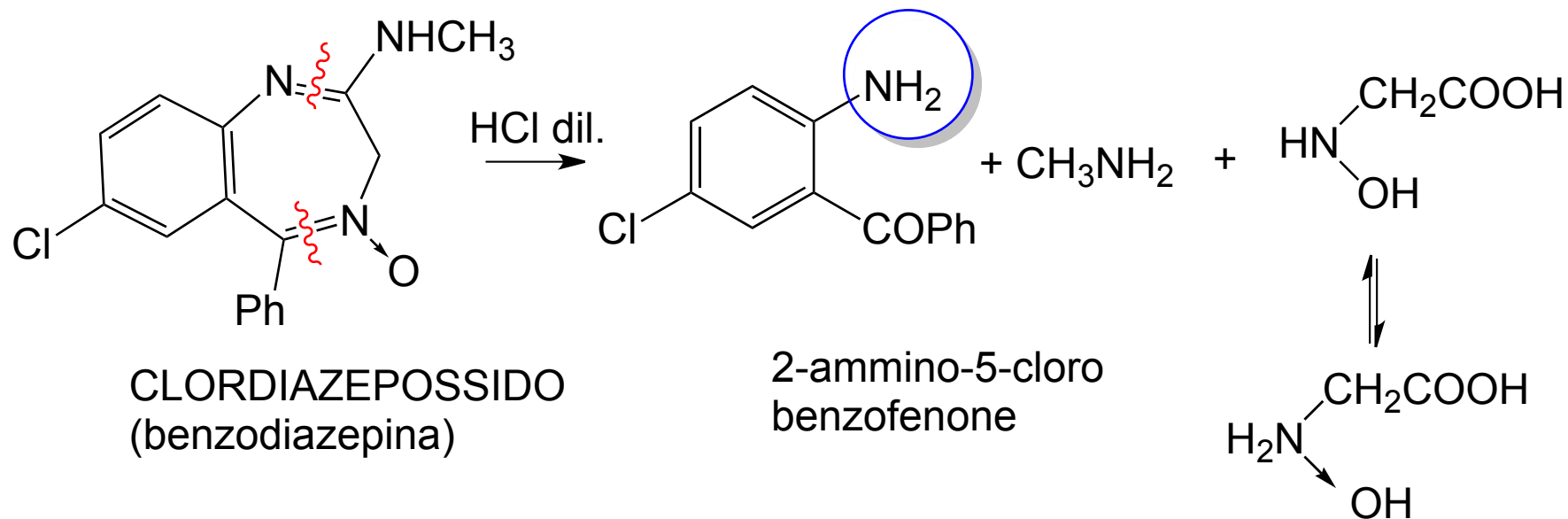


SULFAMIDICI



DAPSONE

La reazione di diazo-copulazione avviene anche in sostanze derivate da processi di degradazione di altre come ad es. con derivati delle benzodiazepine e di solfonammidi cicliche:

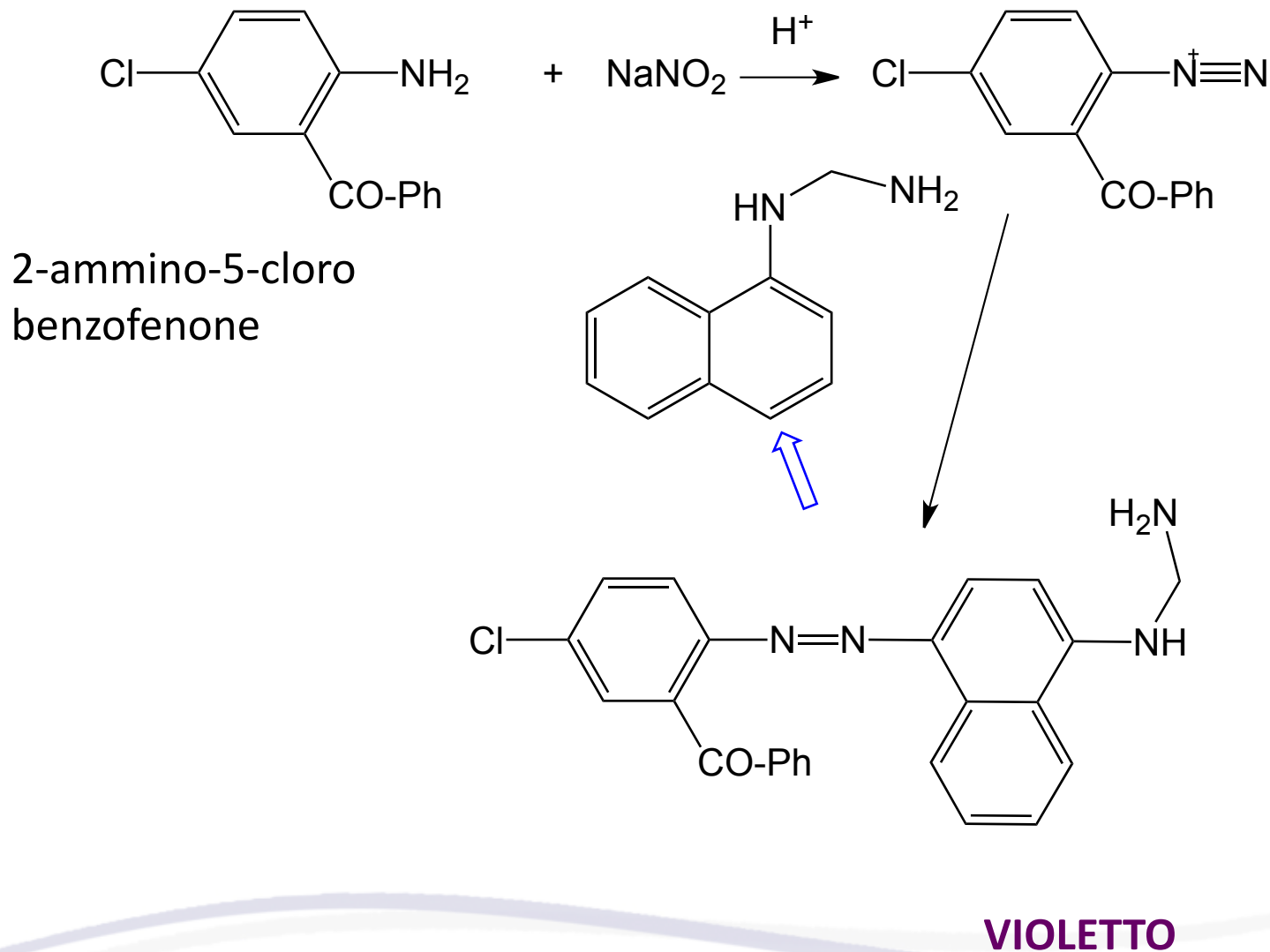


IDROCLOROTIAZIDE

(diuretico solfonammidico)

Solfonilammide

Se fatti reagire con NAFTILETILENDIAMMINA dopo formazione del sale di diazonio, si ottiene un derivato copulato di colore **VIOLETTO**



B. SAGGI DI OSSIDABILITA'

Si utilizzano diversi ossidanti al fine di valutare la forza riducente. Così, mentre un forte ossidante come il KMnO_4 ossida tutte le funzioni riducenti e quindi meno selettivo, un blando ossidante agisce solo su alcuni gruppi, permettendone il riconoscimento.

Si utilizzano:



- HNO_3 e HIO_4 (forti!);
- KMnO_4 (forte!);
- Acqua di Bromo, (medio), usato per le insaturazioni;
- Cloramina T (medio), usato per ossidare alogeni;
- Reattivo di Fehling: Cu^{2+} (blando);
- Reattivo di Tollens: Ag^+ (blando).
- Ferricianuro di potassio: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (blando).

○ KMnO_4 : Saggio di Bayer

Ad una aliquota di 10-50 mg di sostanza sciolta in acqua, si aggiunge 1 *gc.* di una soluzione di KMnO_4 all'1%. Il saggio è positivo se si ha decolorazione della soluzione violetta di permanganato, oppure se diventa marroncina.

È una reazione quasi istantanea, se la decolorazione avviene molto lentamente la reazione è da considerarsi negativa. Il pH acido facilita una decolorazione più evidente in quanto il MnO_4^- si riduce fino ad Mn^{2+} incolore.

È un saggio poco discriminante, infatti reagiscono positivamente:

Olefine  Glicoli (pH=10) *cis*  Acidi (pH= 3)

Aldeidi  Acidi

Alcoli primari  Aldeidi

Alcoli secondari  Chetoni

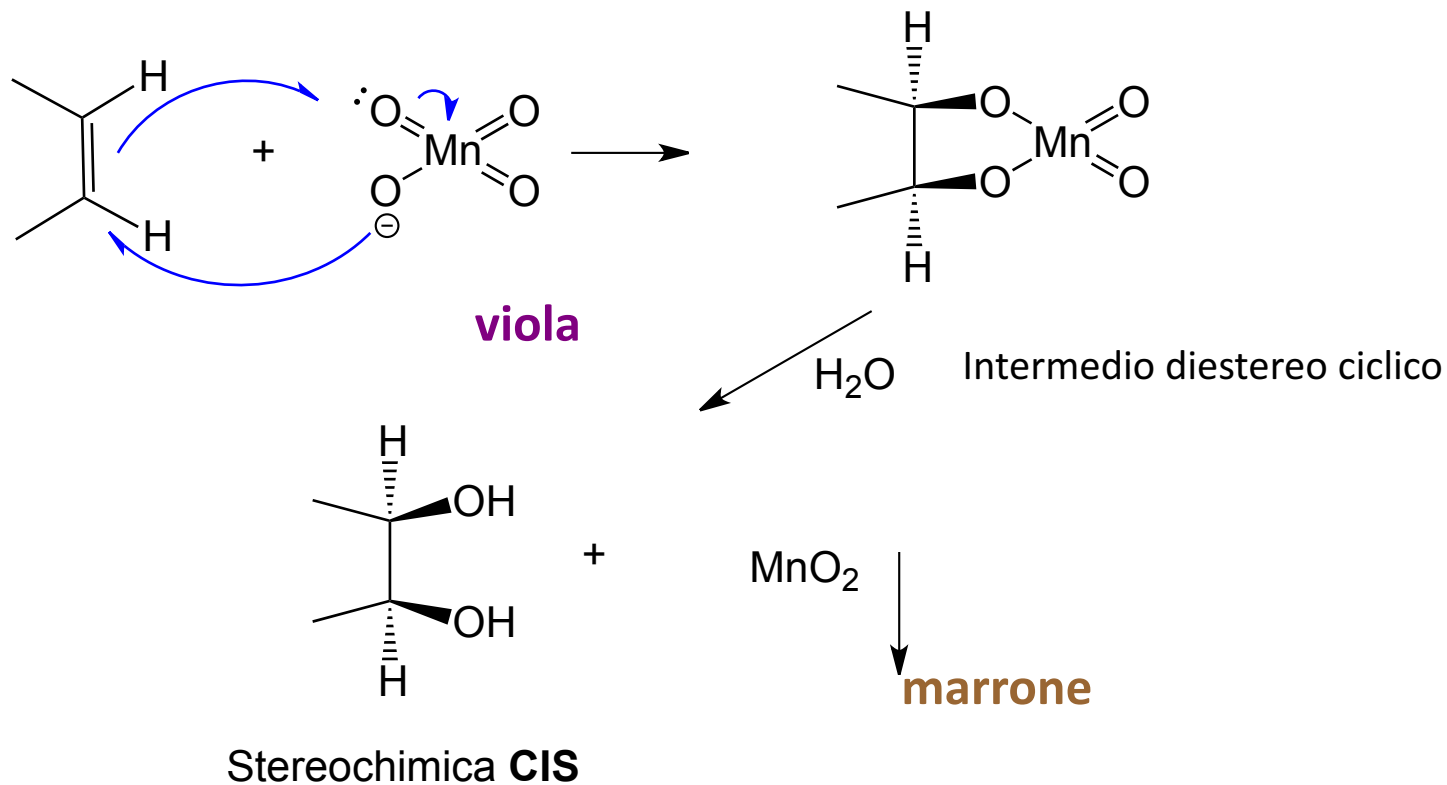
Fenoli  Acidi

Ammine primarie  Nitroderivati

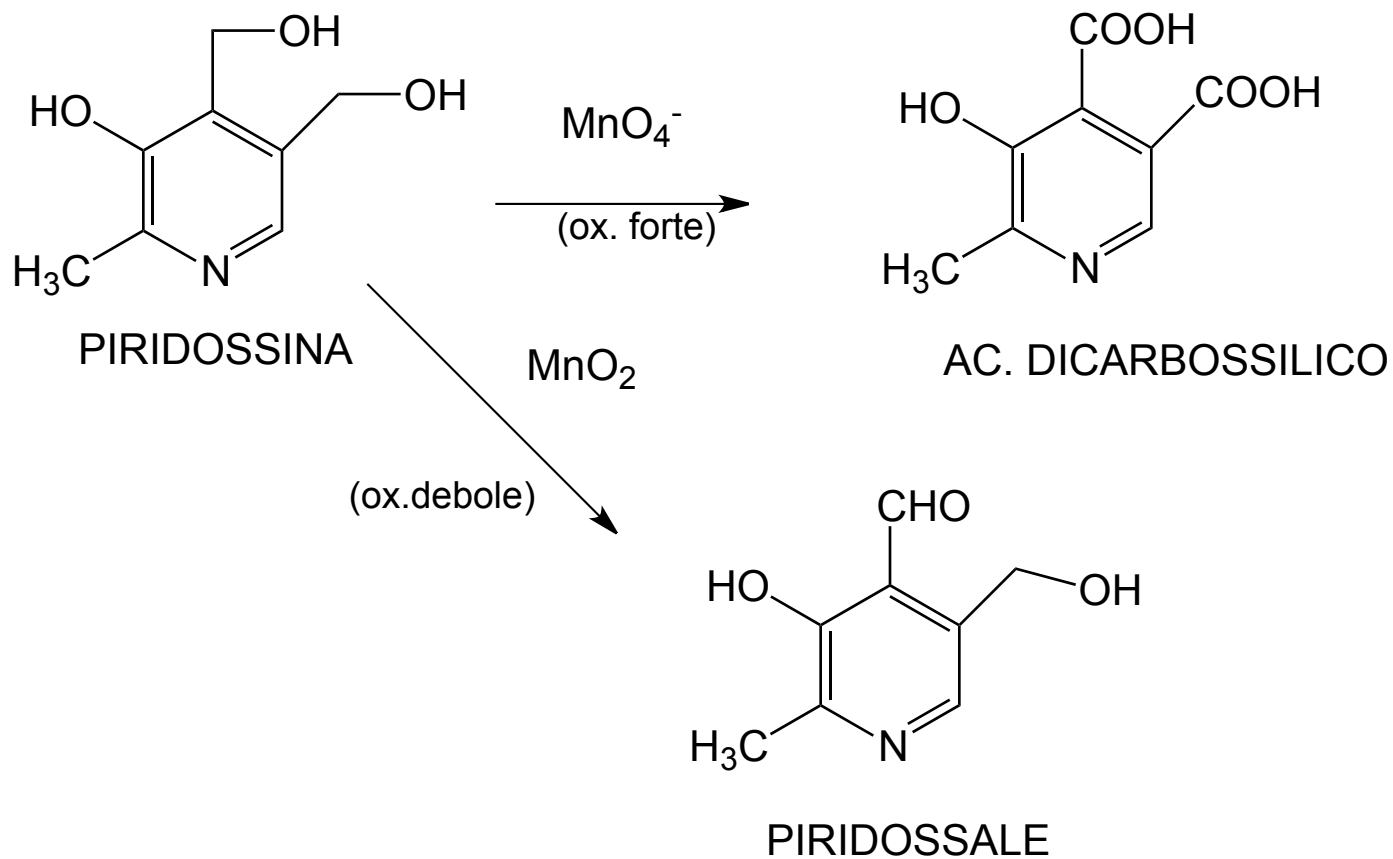
Ammine sec.rie  Ossime

Idrazine, zuccheri, ecc....

Un *esempio* del saggio di Bayer su un alchene a pH basico (10) si compone del seguente meccanismo, con (eventuale) formazione di un precipitato **marrone di MnO_2** e la decolorazione della soluzione violetta.



Altro esempio F.U.. la PIRIDOSSINA (Vit. B6) che ha 2 funzioni ossidriliche ossidabili:



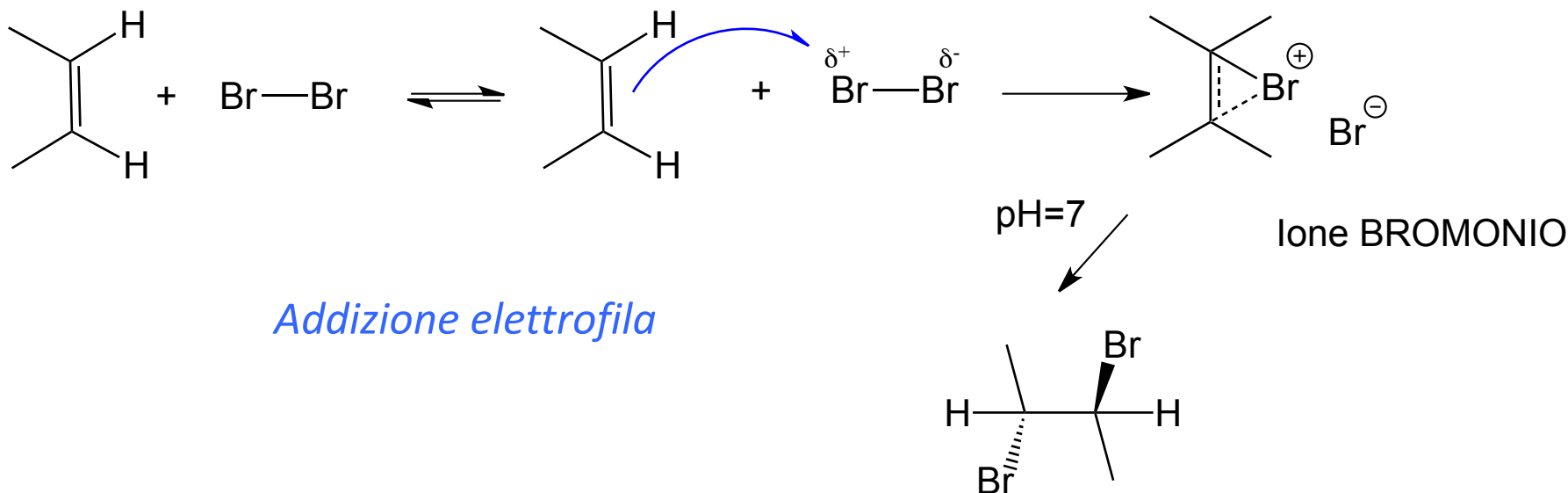
○ Saggio con acqua di bromo ($\text{H}_2\text{O}/\text{Br}_2$): Rodillon

Anche in questo caso l'effetto "visivo" è una decolorazione che da arancio-pallido della soluzione di $\text{H}_2\text{O}/\text{Br}_2$ in CH_2Cl_2 diventa incolore, appunto.

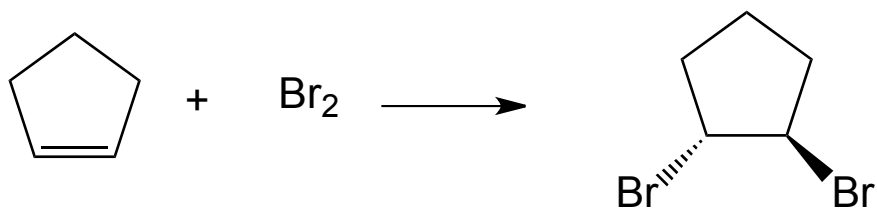
E' un saggio di riconoscimento delle insaturazioni; si tratta di un'addizione del Br_2 sul doppio (o triplo) legame nel caso di composti alifatici e di una sostituzione nel caso di composti aromatici attivati.

Nel primo caso si evidenzia la decolorazione del reattivo, mentre nel secondo caso, oltre alla decolorazione, anche lo sviluppo di HBr evidenziabile alla cartina tornasole.

a) Composti alifatici:

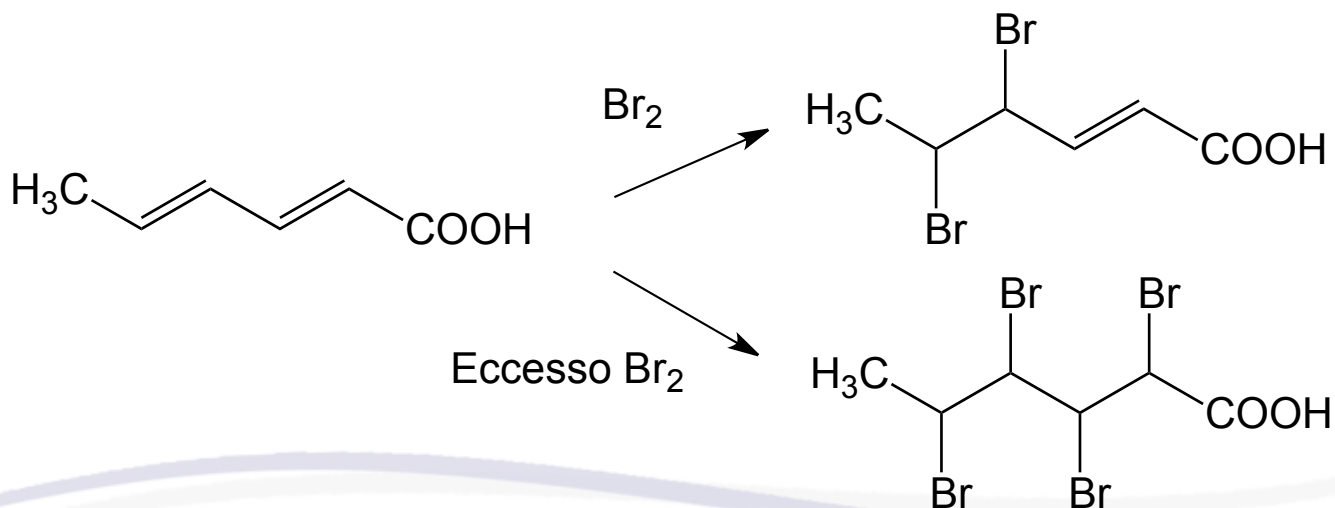


Analogamente per composti ciclici come ad es. il 1,2-ciclopentene:

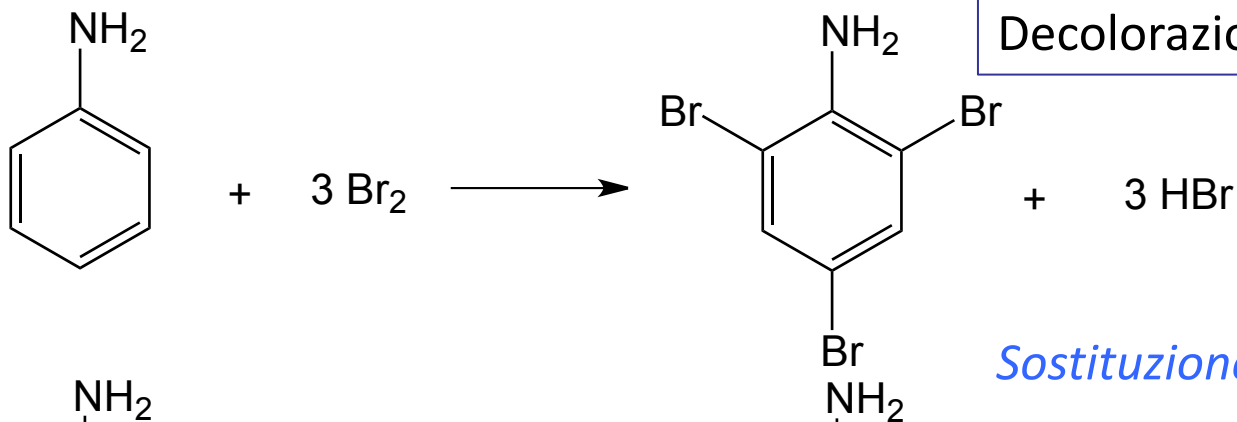
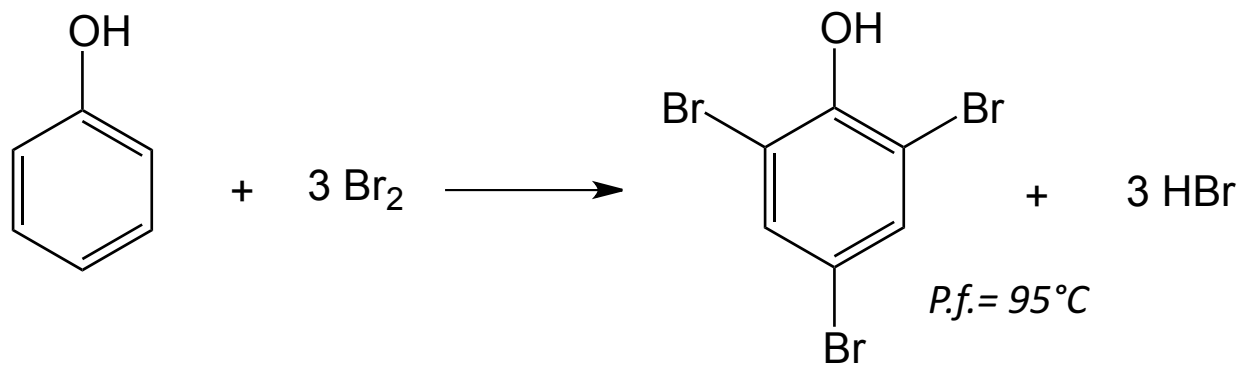


TRANS 1,2-dibromociclopentano

Anche per doppi legami coniugati: es. Ac. Sorbico (sale di K sostanza F.U..)

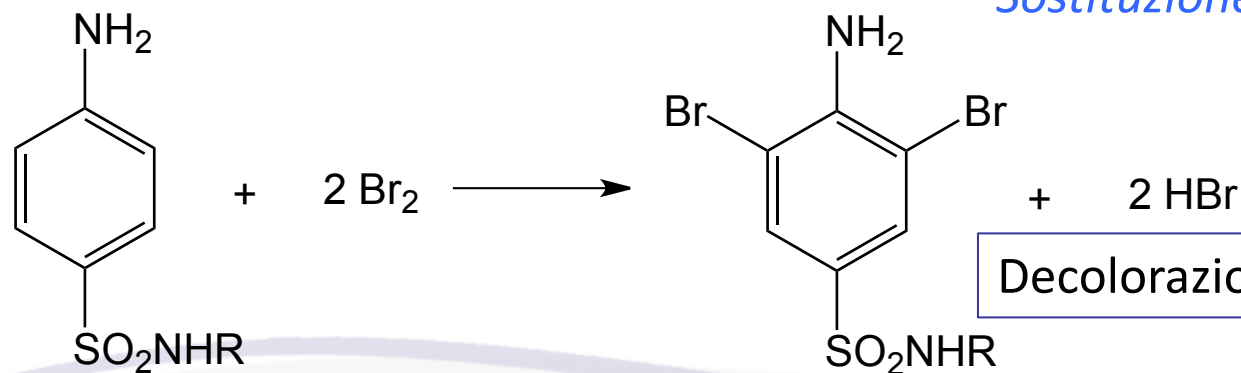


b) Composti aromatici (Fenoli , Ammine e Sulfamidici):



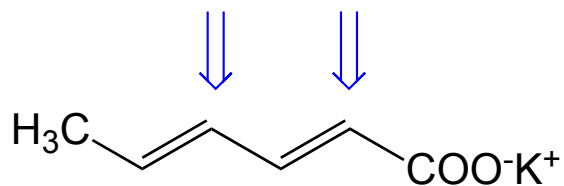
Decolorazione e *pH* acido

Sostituzione elettrofila

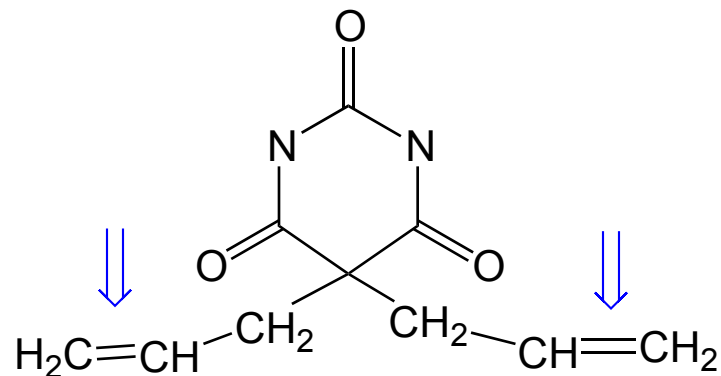


Decolorazione e *pH* acido

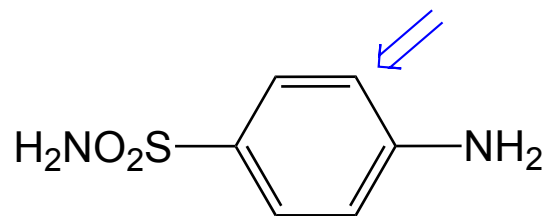
Alcune sostanze F.U. positive al saggio dell'acqua di bromo:



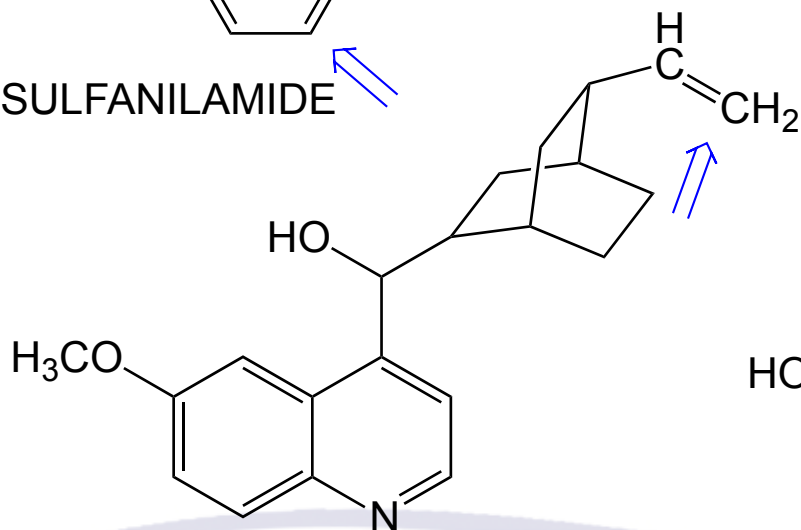
SORBATO di K



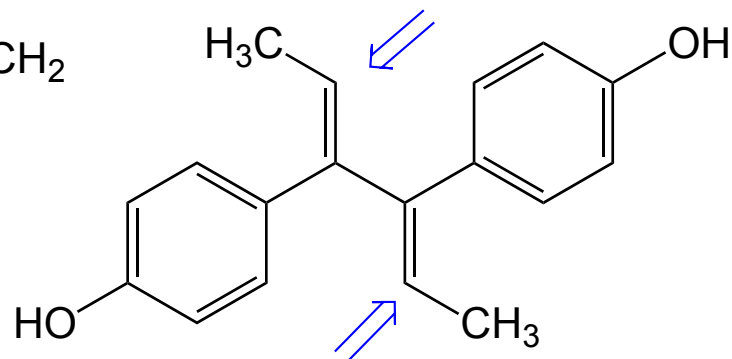
ALLOBARBITALE
(NO in analisi)



SULFANILAMIDE

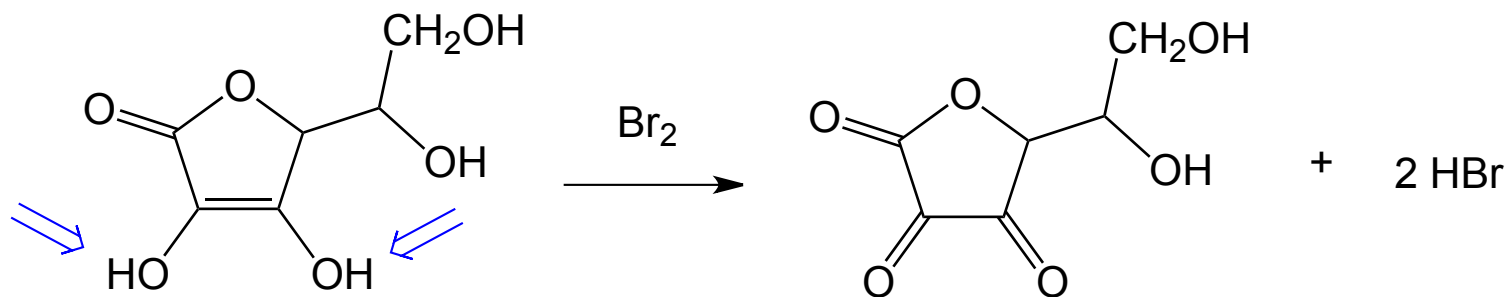


CHININA



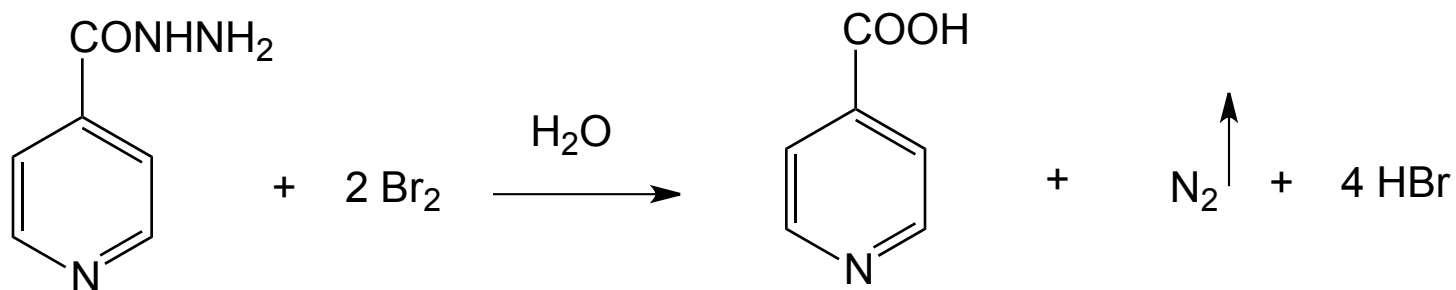
DIENESTROLO

La decolorazione dell'acqua di Br_2 può avvenire anche per sostanze facilmente ossidabili come ad es.:



ACIDO ASCORBICO o Vit. C (F.U.)

Ac. deidroascorbico



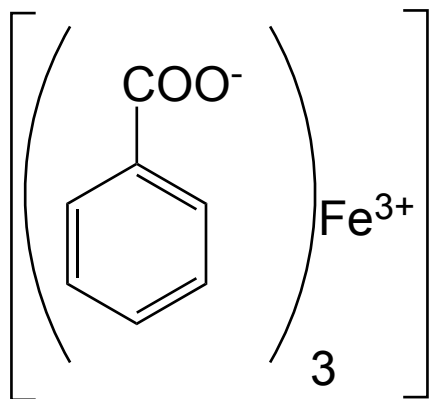
ISONIAZIDE (Anti-TBC F.U.)

Ac. isonicotinico

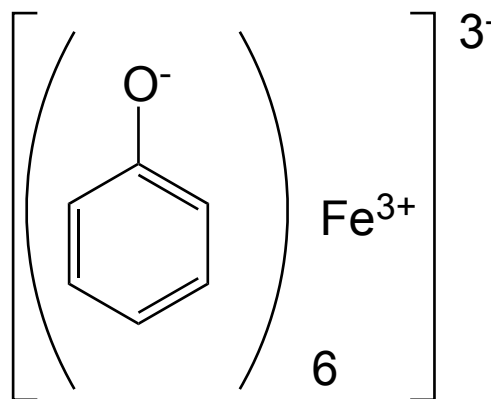
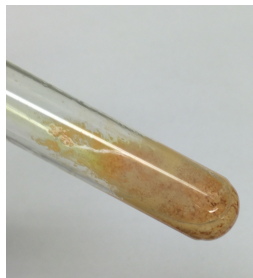
C. REATTIVI PARTICOLARI

- Il FeCl_3 è un reattivo complessante usato per verificare la presenza di gruppi idrossilici vari, generando colorazioni diverse.

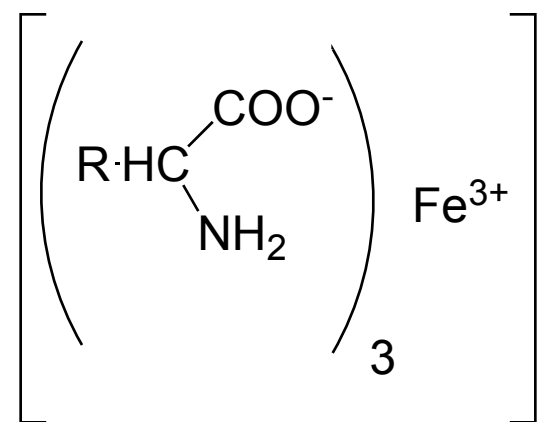
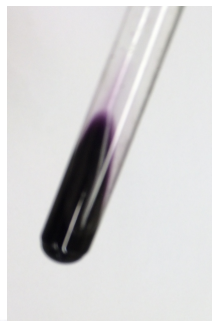
Ad es. fenoli, acidi carbossilici, acidi idrossammici, α -amminoacidi.



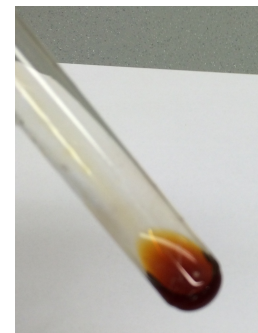
ppt **rosa-arancione**



violetto



rosso scuro



- Il KOH viene utilizzato in forma solida facendolo fondere con la sostanza bruciando di seguito i vapori che si formano (NON IN LAB). A seconda del tipo di fumi che si liberano si possono riconoscere varie sostanze, in base all'odore ed al colore della fiamma:

Ammine alifatiche: vapori dall'odore ammoniacale fino a 8-10 atomi di C;

Ammine aromatiche: vapori dall'odore di anilina con fiamma gialla;

Ammidi: odore di ammoniaca se primarie, di pesce se secondarie o terziarie;

Acidi: decarbossilano e formano sublimati;

Ecc..