Sapienza Università di Roma

Facoltà di Farmacia e Medicina

Anno Accademico 2018/2019

**Corso di Laurea in CTF**

**Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (A-L)**

**Dott. Sergio Valente**

Esercitazione di Laboratorio n.3 – 19 Novembre 2019

**Saggi al Tubicino**

*Premessa*

Il saggio al tubicino permette di esaminare il comportamento delle sostanze al calor rosso consentendo di ricavare in molti casi informazioni sulla presenza o meno di determinati elementi.

La sostanza viene riscaldata in un tubicino da saggio (da cui il nome) da sola o in presenza di altre sostanze.

I fenomeni che possono essere osservati sono di seguito riportati

*I. Esame del comportamento della sostanza al calor rosso*

**1. Cambiamento reversibile del colore**

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

Il cambiamento del colore può essere dovuto sia a transizioni ordine-disordine (ossia al passaggio da una fase solida a struttura ordinata ad un’altra fase solida a struttura parzialmente disordinata), sia a cambiamenti della geometria di coordinazione del metallo (anche questi di solito associati a cambiamento di fase). La presenza di impurezze può influire sensibilmente sulle variazioni di colore.

**2. Fusione**

La fusione del campione in esame durante il saggio al tubicino è di per sé poco diagnostica, in

quanto sono numerose le sostanze che fondono prima ancora di raggiungere il calor rosso. Si

possono citare, ad esempio, molti sali di metalli alcalini e moltissime sostanze organiche. Nel caso di queste ultime, la fusione è generalmente accompagnata da decomposizione, a causa dell’elevata temperatura che si raggiunge nel saggio.

**3. Formazione di sublimati**

Alcune sostanze, portate al calor rosso, vaporizzano indecomposte, con o senza fusione. I vapori che si formano condensano in cristalli minuti sulle pareti fredde del tubicino, dando luogo a sublimati spesso caratteristici.

Lo zolfo elementare (S) fonde con abbondante sviluppo di vapori, che sublimano sulle pareti

fredde del tubicino. Il colore della massa fusa passa dal giallo citrino al rosso cupo; per raffreddamento il colore ritorna lentamente giallo.

Gli alogenuri di ammonio (NH4Cl, NH4Br, NH4I) danno luogo senza fondere a sublimati bianchi solubili in acqua fredda.

L’anidride arseniosa As2O3 dà luogo ad un sublimato bianco praticamente insolubile in acqua

fredda, e che non sviluppa alcuna colorazione con ammoniaca o con soluzioni di idrossidi alcalini. Il cloruro mercuroso o calomelano (Hg2Cl2) sublima senza fondere; il sublimato è di colore bianco tendente al grigio. Il colore diventa, però, nero per aggiunta di ammoniaca diluita, in quanto il cloruro mercuroso disproporziona a cloruro amidomercurico e mercurio metallico (finemente suddiviso e quindi di colore nero):

Hg2Cl2 + 2NH3 → Hg(NH2)Cl + Hg + NH4Cl

Anche il trattamento con soluzioni di idrossidi alcalini dà luogo ad una analoga reazione, con

comparsa della stessa colorazione nera:

Hg2Cl2 + 2OH‾ → HgO + Hg + 2Cl‾ + H2O

Il cloruro mercurico HgCl2 fonde sviluppando abbondanti vapori, che condensano in un sublimato bianco. Questo non dà alcuna reazione con ammoniaca, ma si colora in giallo intenso con soluzioni di idrossidi alcalini poiché ha luogo la reazione:

HgCl2 + 2OH‾ → HgO + 2Cl‾ + H2O

che porta alla formazione di ossido di mercurio giallo.

Lo ioduro mercurico HgI2 è a temperatura ambiente una polvere rossa. Riscaldato in tubicino dà luogo ad un sublimato giallo, che a freddo diventa rapidamente rosso per sfregamento con una bacchettina di vetro. Il cambiamento di colore del sublimato, utile per l’identificazione, è dovuto ad una trasformazione di fase (la modificazione cristallina gialla, meno stabile a bassa temperatura, si trasforma in quella rossa più stabile), trasformazione che viene innescata dallo sfregamento o dal contatto con un germe della modificazione più stabile.

**4. Decomposizione con sviluppo di prodotti gassosi**

Il saggio con acido solforico concentrato riesce assai utile per il riconoscimento di vari anioni. Infatti:

1. Molti nitrati, portati al calor rosso, si decompongono con formazione di ipoazotide NO2, gas di colore bruno rossastro e di odore sgradevole caratteristico. La decomposizione è particolarmente vivace per i nitrati dei metalli pesanti.
2. Alcuni bromuri svolgono bromo elementare (vapori di colore bruno-rossastro simile a quello dell’ipoazotide, aventi odore assai sgradevole; è possibile distinguerli dall’ipoazotide accostando alla bocca del tubicino un dischetto di carta da filtro imbevuto di soluzione di fluoresceina, che per azione del bromo sviluppa una colorazione rosa).
3. Gli ioduri svolgono iodio elementare (vapori violetti assai caratteristici).

*Precauzioni e operazioni preliminari*

Indossare gli occhiali di sicurezza. Effettuare i saggi sotto cappa aspirante.

*Saggi al tubicino*

Introdurre una piccola quantità della sostanza in esame nel fondo di un tubicino pulito e ben

asciutto, evitando che qualche particella resti aderente alle pareti. Si aggiunge una goccia di acido solforico concentrato per i campioni contenenti ioduri, bromuri e nitrati.

Portare gradualmente al calor rosso il fondo del tubicino, tenendolo mediante l’uso delle pinze di legno obliquamente sulla fiamma del becco Bunsen e rivolto verso la parete della cappa.

Fare attenzione a scaldare soltanto il fondo del tubicino, in modo che i vapori eventualmente

sviluppati possano condensare sulle pareti fredde.

Eseguire i saggi relativi a: ZnO, Cr2O3, NH4Cl, Hg2Cl2, HgCl2, HgI2, KI, KBr, Pb(NO3)2.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Campioni**  **(ossidi termocromici)** | **Colore a temperatura ambiente** | **Colore ad alta temperatura** |
| ZnO | bianco | giallo intenso |
| Cr2O3 | verde bottiglia | grigio |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Campioni**  **(sviluppo di sublimati)** | **Colore del sublimato** | **Proprietà** |
| NH4Cl | bianco | Solubile in H2O fredda |
| Hg2Cl2 | bianco | Insolubile in H2O fredda  Diventa nero con NH3  Diventa nero con NaOH |
| HgCl2 | bianco | Insolubile in H2O fredda  Non si colora con NH3  Diventa giallo con NaOH |
| HgI2 | giallo | Diventa rosso per sfregamento |

|  |  |
| --- | --- |
| **Campioni**  **(reazione con H2SO4)** | **Comportamento a caldo** |
| KI | Sviluppo di vapori violetti |
| KBr | Sviluppi di vapori bruno-rossastri |
| Pb(NO3)2 | Sviluppo di ipoazotide (NO2), gas di colore bruno-rossastro e di odore caratteristico |