



Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche
Corso di Analisi Chimico Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)
Anno Accademico 2021/2022

Prof. Giuseppe La Regina

Saggio al tubicino

Premessa

Il saggio al tubicino permette di esaminare il comportamento delle sostanze al riscaldamento 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.

Alcuni dei 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.

| Ossido | Colore temperatura ambiente | Colore alta temperatura |
|---|-----------------------------|-------------------------|
| Zinco(II) ossido, ZnO | Bianco | Giallo intenso |
| Ferro(III) ossido, Fe ₂ O ₃ | Rosso scuro | Nero |
| Cromo(III) ossido, Cr ₂ O ₃ | Verde bottiglia | Grigio |

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.

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.

Gli alogenuri di ammonio (es., ammonio(I) cloruro, NH_4Cl) danno luogo senza fondere a sublimati bianchi solubili in acqua fredda.

4. Decomposizione con sviluppo di prodotti gassosi

Molte sostanze, portate al calor rosso, si decompongono con sviluppo di vapori infiammabili di odore caratteristico, lasciando generalmente un residuo nero di carbonio elementare. Questo processo (carbonizzazione) si accompagna di solito a una fusione più o meno completa, oppure ad un rigonfiamento.

I sali idrati, riscaldati in tubicino al calor rosso, perdono l'acqua di cristallizzazione, che condensa in goccioline sulle pareti fredde. Resta un residuo di sale anidro, spesso di colore assai differente da quello del sale idrato. Per successivo riscaldamento può aver luogo la decomposizione del sale anidro a ossido.

Ad esempio, il rame(II) solfato pentaidrato, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, di colore azzurro, si trasforma per riscaldamento nel solfato anidro incolore. Un successivo riscaldamento porta alla formazione del rame(II) ossido, CuO , che è di colore nero.

Analogamente, il ferro(II) solfato eptaidrato, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, di colore verde pallido, si trasforma nel solfato anidro incolore, FeSO_4 ; per ulteriore riscaldamento si ottiene il ferro(II) ossido, Fe_2O_3 , nero a caldo e rosso scuro a freddo.

Molti nitrati, portati al calor rosso, decompongono con formazione di ipoazotide, NO_2 , gas di colore bruno rossastro e di odore sgradevole caratteristico. La decomposizione è particolarmente vivace per i nitrati dei metalli pesanti, mentre è molto meno evidente con i nitrati alcalino-terrosi (es., sodio(I) nitrato, NaNO_3).

Anche molti ioduri (es., potassio(I) ioduro, KI) decompongono al calor rosso, sviluppando i caratteristici vapori violetti dello iodio molecolare, I_2 .

I sali di ammonio, salvo quelli degli acidi alogenidrici, che, come già visto sublimano inalterati, sono tutti instabili al calore. In particolare, i sali di ammonio degli acidi ossigenati non ossidanti (es., ammonio(I) solfato, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) si decompongono in tubicino con sviluppo di ammoniaca, NH_3 , riconoscibile sia dall'odore, sia perché dà reazione basica alla cartina all'indicatore universale, qualora questa venga accostata alla bocca del tubicino.

II. Saggio con acido solforico concentrato

Il saggio con acido solforico concentrato, H_2SO_4 98%, riesce assai utile per il riconoscimento di vari anioni. Infatti, in opportune condizioni:

a) molti nitrati sviluppano ipoazotide, NO_2 , gas di colore bruno-rossastro e di odore caratteristico (es., sodio(I) nitrato, NaNO_3);

b) alcuni bromuri svolgono bromo molecolare, Br_2 (vapori di colore bruno-rossastro simile a quello dell'ipoazotide, aventi odore assai sgradevole) (es., potassio(I) bromuro, KBr);

c) gli ioduri svolgono iodio molecolare, I_2 (vapori violetti caratteristici) (es., potassio(I) ioduro, KI).

III. Saggio con tiosolfato sodico



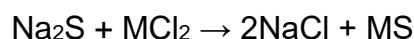
Il sodio(I) tiosolfato pentaidrato, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, riscaldato in tubicino fonde nella sua acqua di cristallizzazione; successivamente, persa l'acqua di cristallizzazione, si decompone in sodio(I) solfato, Na_2SO_4 , e sodio(I) pentasolfuro, Na_2S_5 :



Per ulteriore riscaldamento il sodio(I) pentasolfuro, Na_2S_5 , si decompone a sua volta in sodio(I) solfuro, Na_2S , e zolfo elementare, S:



Il sodio(I) solfuro, Na_2S , così formatosi reagisce con i sali e con gli ossidi di molti elementi, dando i rispettivi solfuri, spesso sublimali e colorati in maniera caratteristica:



Le indicazioni analitiche ottenibili sono le seguenti:

a) sublimato di colore arancione scuro (es., potassio(I) piroantimoniato(V), $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$): indica la presenza di antimonio (antimonio(III) solfuro, Sb_2S_3);

b) altri metalli pesanti, i cui solfuri sono neri ma non volatili (es., rame(II) solfato pentaidrato, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) colorano la massa fusa nel fondo del tubicino, senza però dare alcun sublimato.

Si faccia molta attenzione a non confondere con un sublimato di solfuri la massa di colore giallo-arancio (polisolfuro sodico) che sempre rimane sul fondo del tubicino, o, l'anello giallo pallido di zolfo sublimato che spesso si forma appena più in alto. E' consigliabile eseguire sempre una prova in bianco, che consiste nel riscaldare il solo sodio(I) tiosolfato pentaidrato, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nel tubicino ed osservarne il comportamento.

Precauzioni e operazioni preliminari

Indossare camice, occhiali di protezione e guanti monouso. Eseguire tutte le operazioni descritte sotto cappa aspirante, incluso il prelievo delle polveri e dei liquidi quando necessario. Quando richiesto, indossare la maschera filtrante.

Saggio al tubicino

Introdurre una piccola quantità della sostanza in esame ($\approx 2\text{-}3$ mg) nel fondo di un tubicino pulito e ben asciutto, evitando che qualche particella resti aderente alle pareti.

Portare gradualmente al calor rosso il fondo del tubicino, tenendolo (mediante l'uso delle pinze di legno) a 45° sulla fiamma della lampada Bunsen.

Fare attenzione a scaldare soltanto il fondo del tubicino, in modo che i vapori eventualmente sviluppati possano condensare sulle pareti fredde. Durante il riscaldamento del tubicino rivolgere l'estremità superiore dello stesso in direzione opposta all'operatore. Alla fine del saggio, posizionare il tubicino ancora caldo sul portatubicini in legno, attendere il raffreddamento del tubicino e gettarlo via senza lavarlo nel contenitore dei vetri o nel becher presente sottocappa.



Saggio con acido solforico concentrato

Introdurre una piccola quantità della sostanza ($\approx 2-3$ mg) in esame nel fondo di un tubicino pulito e ben asciutto, evitando che qualche particella resti aderente alle pareti. Far cadere all'interno del tubicino 1 goccia di acido solforico concentrato, H_2SO_4 98%.

Riscaldare il tubicino gradualmente tenendolo, mediante l'uso delle pinze di legno, a 45° sulla fiamma della lampada Bunsen.

Fare attenzione a scaldare soltanto il fondo del tubicino, in modo da poter apprezzare l'eventuale sviluppo di vapori. Durante il riscaldamento del tubicino rivolgere l'estremità superiore dello stesso in direzione opposta all'operatore. Alla fine del saggio, posizionare il tubicino ancora caldo sul portatubicini in legno, attendere il raffreddamento del tubicino e gettarlo via senza lavarlo nel contenitore dei vetri o nel becher presente sottocappa.

Saggio con tiosolfato sodico

Mescolare con cura all'interno di un tubicino una piccola quantità della sostanza in esame ed alcuni cristalli di sodio(I) tiosolfato pentaidrato, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Portare al calor rosso il fondo del tubicino e tenerlo sulla fiamma per circa 1 minuto.

Dopo raffreddamento esaminare il colore del sublimato eventualmente formatosi nella parte superiore del tubicino. Durante il riscaldamento del tubicino rivolgere l'estremità superiore dello stesso in direzione opposta all'operatore. Alla fine del saggio, posizionare il tubicino ancora caldo sul portatubicini in legno, attendere il raffreddamento del tubicino e gettarlo via senza lavarlo nel contenitore dei vetri o nel becher presente sottocappa.



Informazioni sulla sicurezza per le sostanze utilizzate durante l'esercitazione

Nella versione elettronica dell'esercitazione cliccando sulle voci sottolineate in azzurro si viene indirizzati ai corrispondenti dettagli. Per le schede di dati di sicurezza è necessaria una connessione internet.

| Sostanza (Formula) | CAS Registry Number | Pittogramma (Regolamento CLP 1272/2008) | Indicazione di pericolo | Consiglio di prudenza | Scheda di dati di sicurezza |
|---|------------------------|---|----------------------------|--|-----------------------------------|
| Acido solforico (H ₂ SO ₄) | 7664-93-9 | | H290 H314 | P280 P301 + P330 + P331 P303 + P361 + P353 P305 + P351 + P338 + P310 | Vai |
| Ammonio(I) cloruro (NH ₄ Cl) | 12125-02-9 | | H302 H319 | P301 + P312 + P330 P305 + P351 + P338 | Vai |
| Ammonio(I) solfato ((NH ₄) ₂ SO ₄) | 7783-20-2 | - | - | - | Vai |
| Cromo(III) ossido (Cr ₂ O ₃) | 1308-38-9 | - | - | - | Vai |
| Ferro(II) solfato eptaidrato (FeSO ₄ ·7H ₂ O) | 7782-63-0 | | H302 H315 H319 | P301 + P312 + P330 P305 + P351 + P338 | Vai |
| Ferro(III) ossido (Fe ₂ O ₃) | 1309-37-1 | - | - | - | Vai |
| Potassio(I) bromuro (KBr) | 7758-02-3 | | H319 | P280 P305 + P351 + P338 P337 + P313 | Vai |
| Potassio(I) piroantimoniato(V) (K[Sb(OH) ₆]) | 12208-13-8 | | H302 + H332 H411 | P273 | Vai |
| Potassio(I) ioduro (KI) | 7681-11-0 | | H372 | P260 P264 P270 P314 P501 | Vai |



| | | | | | |
|--|------------|---|------------------------------|---|---------------------|
| Rame(II) solfato pentaidrato (CuSO ₄ ·5H ₂ O) | 7758-99-8 | | H302 H315 H319 H410 | P273 P301 + P312 + P330 P302 + P352 P305 + P351 + P338 | Vai |
| Sodio(I) nitrato (NaNO ₃) | 7631-99-4 | | H272 H319 | P210 P305 + P351 + P338 | Vai |
| Sodio(I) tiosolfato pentaidrato (Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O) | 10102-17-7 | - | - | - | Vai |
| Zinco(II) ossido | 1314-13-2 | | H400 H410 | P273 P391 P501 | Vai |



Elenco delle sostanze, delle soluzioni, delle attrezzature e del materiale da mettere a disposizione degli studenti

Sostanze solide: ammonio(I) cloruro x6, ammonio(I) solfato x6, cromo(III) ossido x6, ferro(II) solfato eptaidrato x6, ferro(III) ossido x6 potassio(I) bromuro x6, potassio(I) ioduro x6, potassio(I) piroantimoniato(V) x6, rame(II) solfato pentaidrato x6, sodio(I) nitrato x6, sodio(I) tiosolfato pentaidrato x6, zinco(II) ossido x6.

Sostanze liquide e soluzioni: acido solforico 98% x6.

Attrezzature e materiale laboratorio: becher tubicini esausti x6, lampada Bunsen x30, pipette Pasteur x6, tubicini da saggio x6.