

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

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche
Facoltà di Farmacia e Medicina
Anno Accademico 2014/2015*

Dott. Giuseppe La Regina



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

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

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- 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.
- Per l'esecuzione del saggio, si introduce una piccola quantità della sostanza in esame nel fondo di un tubicino pulito e ben asciutto, evitando che qualche particella resti aderente alle pareti.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- Si porta gradualmente al calor rosso il fondo del tubicino, tenendolo mediante l'uso delle pinze di legno obliquamente sulla fiamma del becco Bunsen.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- Il saggio al tubicino comprende:
 - esame del comportamento della sostanza al calor rosso (cambiamento reversibile del colore, fusione, formazione di sublimati, decomposizione con sviluppo di prodotti gassosi);
 - saggio con acido solforico concentrato;
 - saggio con acidi solforico e nitrico concentrati;
 - saggio con tiosolfato sodico.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- *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.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- Il cambiamento reversibile del colore può essere dovuto:
 - a transizioni ordine-disordine (ossia al passaggio da una fase solida a struttura ordinata ad un'altra fase solida a struttura parzialmente disordinata);
 - 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.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

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

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- *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.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- 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.

Saggi Preliminari

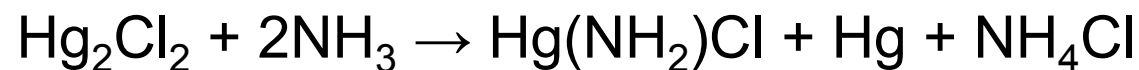
Saggi al tubicino

- Gli alogenuri di ammonio (NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I) danno luogo senza fondere a sublimati bianchi solubili in acqua fredda.
- L'anidride arseniosa As_2O_3 dà luogo ad un sublimato bianco praticamente insolubile in acqua fredda, e che non sviluppa alcuna colorazione con ammoniacca o con soluzioni di idrossidi alcalini.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- Il cloruro mercurioso o calomelano (Hg_2Cl_2) 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 mercurioso disproporziona a cloruro amidomercurico e mercurio metallico (finemente suddiviso e quindi di colore nero):



Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- Anche il trattamento con soluzioni di idrossidi alcalini dà luogo ad una analoga reazione, con comparsa della stessa colorazione nera:



- Il cloruro mercurico HgCl_2 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:

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino



che porta alla formazione di ossido di mercurio giallo.

- Lo ioduro mercurico HgI_2 è a temperatura ambiente una polvere rossa.
- Riscaldato in tubicino HgI_2 dà luogo ad un sublimato giallo, che a freddo diventa rapidamente rosso quando lo si fregghi con una bacchettina di vetro a spigolo vivo.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- 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).
- Questa trasformazione viene innescata dallo sfregamento o dal contatto con un germe della modificazione più stabile.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- 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 ad una fusione più o meno completa, oppure ad un rigonfiamento.
- L'annerimento ed il rigonfiamento del campione, nonché lo sviluppo di vapori infiammabili, non sono, tuttavia, prova certa della presenza di sostanze organiche.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- Numerosi sali inorganici, infatti, si decompongono al calor rosso lasciando un residuo nero di ossido.
- Nelle stesse condizioni il tiocianato mercurico, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, annerisce rigonfiandosi vistosamente, svolgendo contemporaneamente vapori infiammabili (il colore nero è dovuto in questo caso alla formazione di solfuro mercurico, HgS).
- I sali idrati, riscaldati in tubicino al calor rosso, perdono l'acqua di cristallizzazione, che condensa in goccioline sulle pareti fredde.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- Resta un residuo di sale anidro, spesso di colore assai differente da quello del sale idrato.
- Per ulteriore riscaldamento può aver luogo la decomposizione del sale anidro a ossido.
- Ad esempio, il solfato di rame(II) pentaidrato, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, di colore azzurro, si trasforma per riscaldamento nel solfato anidro incolore.
- Un ulteriore riscaldamento porta alla formazione dell'ossido CuO , che è di colore nero.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- Analogamente, il solfato di ferro(II) eptaidrato, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, di colore verde pallido, si trasforma nel solfato anidro incolore; per ulteriore riscaldamento si ottiene l'ossido di ferro(III), Fe_2O_3 , nero a caldo e rosso scuro a freddo.
- Molti nitrati, portati al calor rosso, si decompongono con formazione di ipoazotide NO_2 , gas di colore bruno rossastro e di odore sgradevole caratteristico.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- La decomposizione è particolarmente vivace per i nitrati dei metalli pesanti.
- Ad esempio, il nitrato di piombo sviluppa molto più velocemente ipoazotide rispetto allo stesso sale di sodio.
- Anche molti ioduri (es., KI) si decompongono al calor rosso, sviluppando i caratteristici vapori violetti dello iodio molecolare.
- I sali di ammonio, salvo quelli degli acidi alogenidrici, che, come già visto sublimano inalterati, sono tutti instabili al calore.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- In particolare, i sali di ammonio degli acidi ossigenati non ossidanti (es., carbonato, solfato, fosfato monoacido) si decompongono in tubicino con sviluppo di ammoniaca, riconoscibile sia dall'odore, sia perché colora basicamente una cartina all'indicatore universale accostata alla bocca del tubicino.
- La formazione di ammoniaca non ha luogo, invece, nella decomposizione termica dei sali degli acidi ossigenati ossidanti, nei quali l'anione ossida il catione NH_4^+ ad azoto elementare o ad altre specie.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- Ad esempio, il dicromato di ammonio, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, si decompone secondo l'equazione:



lasciando un residuo di ossido cromico, grigio a caldo e verde bottiglia a freddo.

- L'ossido di mercurio, HgO , riscaldato al calor rosso, si decompone rapidamente negli elementi.
- I vapori di mercurio che si sviluppano condensano in minutissime goccioline argentee, sulle pareti fredde del tubicino.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

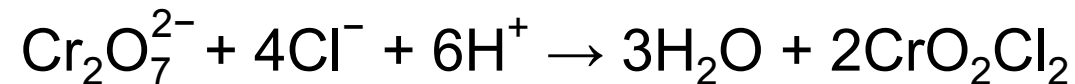
- *II. Saggio con acido solforico concentrato.* Il saggio con acido solforico concentrato riesce assai utile per il riconoscimento di vari anioni. Infatti, in opportune condizioni:
 - a) molti nitrati sviluppano ipoazotide, NO_2 , gas di colore bruno-rossastro e di odore caratteristico;
 - b) alcuni bromuri svolgono bromo molecolare con vapori di colore bruno-rossastro simile a quello di NO_2 , con odore assai sgradevole (a differenza di NO_2 , Br_2 decolora un pezzo di carta da filtro imbevuta di una soluzione di fluoresceina);

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

c) gli ioduri svolgono iodio molecolare (vapori violetti caratteristici);

d) i cloruri e i cromati, ove presenti simultaneamente, danno luogo alla formazione di cloruro di cromile, CrO_2Cl_2 , liquido di colore bruno-rossastro che sviluppa abbondanti vapori dello stesso colore:



Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- *III. Saggio con acidi solforico e nitrico concentrati.* L'ossidazione dei bromuri a bromo molecolare ha luogo assai più facilmente se nel tubicino viene introdotta, in aggiunta all'acido solforico, anche una goccia di acido nitrico concentrato.
- Si tenga presente che in questo caso si svilupperà comunque ipoazotide; la presenza del bromo nei vapori deve essere confermata mediante il saggio con fluoresceina.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- Dal momento che anche i vapori di iodio colorano in rosso la fluoresceina, è chiaro che questo saggio non potrà essere utilizzato per ricercare i bromuri in presenza di ioduri.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- *IV. Saggio con tiosolfato sodico.* Il tiosolfato sodico, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, riscaldato in tubicino fonde nella sua acqua di cristallizzazione; successivamente, persa l'acqua di cristallizzazione, si decompone in solfato e pentasolfuro:



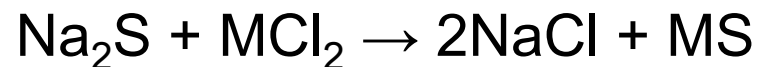
- Per ulteriore riscaldamento il pentasolfuro sodico si decompone a sua volta in solfuro e zolfo elementare:



Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- Il solfuro sodico 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 intensamente colorato in giallo: indica la presenza di arsenico (As_2S_3 e As_2S_5);
 - b) sublimato di colore arancione scuro: indica la presenza di antimonio (Sb_2S_3);

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- c) sublimato nero nettamente separato dalla massa fusa: indica la presenza di mercurio (HgS).
- Altri metalli pesanti, i cui solfuri sono neri ma non volatili (es., piombo, argento, rame), colorano la massa fusa nel fondo del tubicino, senza però dare alcun sublimato.
 - Si deve fare 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.

Saggi Preliminari

Saggi al tubicino

- E' consigliabile eseguire sempre una prova in bianco.