

Esercitazione di Laboratorio n. 2 e 3 – Turno A: mercoledì 22 ottobre e lunedì 27 ottobre 2014
Esercitazione di Laboratorio n. 2 e 3 – Turno B: giovedì 23 ottobre e martedì 28 ottobre 2014

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.

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.

| Ossido | Colore temperatura ambiente | Colore alta temperatura |
|---|-----------------------------|-------------------------|
| Zinco ossido, ZnO | Bianco | Giallo intenso |
| Piombo ossido, PbO | Giallo | Rosso cupo (fusione) |
| Ferro(II) ossido, Fe ₂ O ₃ | Rosso scuro | Nero |
| Cromo(III) ossido, Cr ₂ O ₃ | Verde bottiglia | Grigio |
| Mercurio(II) ossido, HgO | Rosso aranciato | Nero (decomposizione) |

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 (ammonio cloruro, NH_4Cl ; ammonio bromuro, NH_4Br ; ammonio ioduro, NH_4I) danno luogo senza fondere a sublimati bianchi solubili in acqua fredda.

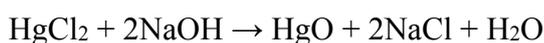
Il mercurio(I) cloruro o calomelano, Hg_2Cl_2 , sublima senza fondere; il sublimato è di colore bianco tendente al grigio. Il colore diventa, però, nero per aggiunta di ammonio idrossido soluzione acquosa 2N, NH_4OH , in quanto il mercurio(I) cloruro, Hg_2Cl_2 , disproporziona a cloruro amidomercurico, HgNH_2Cl , e mercurio metallico, Hg , (finemente suddiviso e quindi di colore nero):



Anche il trattamento con soluzioni di idrossidi alcalini (es., sodio idrossido soluzione acquosa 2N, NaOH) dà luogo ad un'analogha reazione, con comparsa della stessa colorazione nera:



Il mercurio(II) cloruro, HgCl_2 , fonde sviluppando abbondanti vapori, che condensano in un sublimato bianco. Questo non dà alcuna reazione con ammonio idrossido soluzione acquosa 2N, NH_4OH , ma si colora in giallo intenso con soluzioni di idrossidi alcalini diluiti (es., sodio idrossido soluzione acquosa 2N, NaOH) poiché ha luogo la reazione:



che porta alla formazione di ossido di mercurio di colore giallo.

Il mercurio(II) ioduro, HgI_2 , è a temperatura ambiente una polvere rossa. Riscaldato in tubicino dà luogo ad un sublimato giallo, che a freddo diventa rapidamente rosso quando viene sfregato 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

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 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 successivo riscaldamento porta alla formazione dell'ossido di rame(II), CuO , che è di colore nero.

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, FeSO_4 ; 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. La decomposizione è particolarmente vivace per i nitrati dei metalli pesanti: si confronti il comportamento del nitrato di piombo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, con quello del nitrato di sodio, NaNO_3 .

Anche molti ioduri (es., potassio ioduro, KI) si 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 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.

La formazione di ammoniaca, NH_3 , non ha luogo, invece, nella decomposizione termica dei sali degli acidi ossigenati ossidanti, nei quali l'anione ossida il catione ammonio, NH_4^+ , ad azoto elementare o ad altre specie. Ad esempio, il bicromato di ammonio, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, si decompone secondo l'equazione:



lasciando un residuo di ossido cromico, Cr_2O_3 , grigio a caldo e verde bottiglia a freddo.

L'ossido di mercurio(II), 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.

II. Saggio con acido solforico concentrato

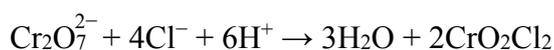
Il saggio con acido solforico concentrato, H_2SO_4 98%, riesce assai utile per il riconoscimento di vari anioni. Infatti, in opportune condizioni:

a) molti nitrati sviluppano ipoazotide, NO_2 , gas di colore bruno-rossastro e di odore caratteristico (es., sodio nitrato, NaNO_3 ; piombo nitrato, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$);

b) alcuni bromuri svolgono bromo molecolare, Br_2 (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 alcolica satura di fluoresceina, che per azione del bromo decolora la fluoresceina) (es., potassio bromuro, KBr);

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

d) i cloruri e i bicromati, 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 (es., potassio cloruro/ammonio bicromato, $\text{KCl}/(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):



III. Saggio con acidi solforico e nitrico concentrati

L'ossidazione dei bromuri a bromo molecolare, Br_2 , ha luogo assai più facilmente se nel tubicino viene introdotta, in aggiunta all'acido solforico concentrato, H_2SO_4 98%, anche una goccia di acido nitrico soluzione acquosa concentrata, HNO_3 70% (es., potassio bromuro, KBr). Si tenga presente che in questo caso si svilupperà comunque ipoazotide; la presenza del bromo molecolare, Br_2 , nei vapori dovrà essere confermata mediante il saggio con fluoresceina.

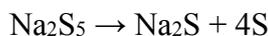
Dal momento che anche i vapori di iodio molecolare, I_2 , colorano in rosso la fluoresceina (es., potassio ioduro, KI), è chiaro che questo saggio non potrà essere utilizzato per ricercare i bromuri in presenza di ioduri.

IV. Saggio con tiosolfato sodico

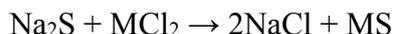
Il tiosolfato sodico pentaidrato, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, riscaldato in tubicino fonde nella sua acqua di cristallizzazione; successivamente, persa l'acqua di cristallizzazione, si decompone in sodio solfato, Na_2SO_4 , e sodio pentasolfuro, Na_2S_5 :



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



Il solfuro sodico, Na_2S , così formatosi reagisce con i sali e con gli ossidi di molti elementi, dando i rispettivi solfuri, spesso sublimabili e colorati in maniera caratteristica:



Le indicazioni analitiche ottenibili sono le seguenti:

a) sublimato intensamente colorato in giallo (es., arsenico ossido(III), As_2O_3): indica la presenza di arsenico (arsenico(III) solfuro, As_2S_3 e arsenico(V) solfuro, As_2S_5);

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

c) sublimato nero nettamente separato dalla massa fusa (es., mercurio(II) cloruro, HgCl_2): indica la presenza di mercurio (mercurio(II) solfuro, HgS).

Altri metalli pesanti, i cui solfuri sono neri ma non volatili (es., piombo(II) nitrato, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 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 tiosolfato sodico 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 gli occhiali di sicurezza. Effettuare i saggi rigorosamente sotto cappa aspirante.

Saggio 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.

Portare gradualmente al calor rosso il fondo del tubicino, tenendolo (mediante l'uso delle pinze di legno) obliquamente sulla fiamma del becco 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, attendere il raffreddamento del tubicino e gettarlo via senza lavarlo nel contenitore dei vetri.

Saggio con acido solforico concentrato

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. 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, obliquamente sulla fiamma del becco 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, attendere il raffreddamento del tubicino e gettarlo via senza lavarlo nel contenitore dei vetri.

Saggio con acido solforico e nitrico concentrato

Eeguire il saggio in modo analogo a quanto descritto per l'acido solforico avendo cura di aggiungere oltre all'acido solforico 1 goccia di acido nitrico soluzione acquosa concentrata, HNO₃ 70%.

Saggio con tiosolfato sodico

Mescolare con cura all'interno di un tubicino una piccola quantità della sostanza in esame ed alcuni cristalli di tiosolfato sodico pentaidrato, Na₂S₂O₃·5H₂O.

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, attendere il raffreddamento del tubicino e gettarlo via senza lavarlo nel contenitore dei vetri.

1. Parte prima

Elenco sostanze da preparare: NH₄OH soluzione acquosa 2N, NaOH soluzione acquosa 2N, ZnO x6, PbO x6, Fe₂O₃ x6, Cr₂O₃ x6, HgO x6, NH₄Cl x6, Hg₂Cl₂ x6, HgCl₂ x6, HgI₂ x6, CuSO₄·5H₂O x6, FeSO₄·7H₂O x6, Pb(NO₃)₂ x6, NaNO₃ x6, KI x6, (NH₄)₂SO₄ x6, (NH₄)₂Cr₂O₇ x6, HgO x6.

Elenco attrezzature e materiale laboratorio da mettere a disposizione: lampada Bunsen e tubicini da saggio x6.

2. 1. Parte seconda

Elenco sostanze da utilizzare: HNO₃ soluzione acquosa 70%, H₂SO₄ 98%, NaNO₃ x6, Pb(NO₃)₂ x6, KBr x6, KI x6, KCl x6, (NH₄)₂Cr₂O₇ x6, fluoresceina soluzione alcolica x2, Na₂S₂O₃·5H₂O x6, K[Sb(OH)₆] x6, HgCl₂ x6, CuSO₄·5H₂O x6.

Elenco attrezzature e materiale laboratorio da mettere a disposizione: lampada Bunsen, tubicini da saggio x6, strisce carta da filtro x2.