

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 2015/2016*

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.*

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- Lo stato energetico di una sostanza è misurato dal suo contenuto termico, noto come *entalpia* (H).
- L'entalpia di una sostanza non si può misurare in modo assoluto, ma si possono registrare soltanto le variazioni che una sostanza subisce nel corso di trasformazione.
- Per poter avere dati confrontabili e riferiti tutti ad un medesimo stato, si assume come *stato standard* di una sostanza la forma fisica più stabile alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 25 °C.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- Inoltre, si adotta una convenzione per cui le entalpie degli elementi puri nel loro stato standard vengono considerate uguali a zero.
- Ogni reazione chimica è accompagnata da emissione o assorbimento di una certa quantità di calore, che corrisponde ad una variazione dei contenuti termici delle varie sostanze.
- La variazione di entalpia che accompagna una determinata reazione rappresenta la differenza fra le entalpie dei prodotti e le entalpie dei reagenti.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- Se si indica con ΔH la differenza tra il contenuto termico del sistema nello stato finale ed il contenuto termico del sistema nello stato iniziale, si può dire che ΔH corrisponde allo scambio di energia termica tra il sistema e l'ambiente.
- Il valore numerico ΔH è la variazione di entalpia che corrisponde alla reazione di quantità molari delle sostanze considerate.
- Nel caso particolare che ogni sostanza si trovi nel suo stato standard, la variazione di entalpia si indica con ΔH^0 .

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- La reazione di formazione del cloruro sodico (solido) da sodio metallico e cloro gassoso a 25 °C e a 1 atm si indica come segue:



- La formazione del cloruro di sodio dai suoi elementi, a temperatura e a pressione costanti, avviene con svolgimento di calore: ΔH è negativo, cioè la *reazione è esotermica*.
- La variazione di entalpia di tale reazione corrisponde all'entalpia di formazione di 1 mole di sostanza (*variazione di entalpia di formazione standard*).

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- Come visto, in chimica analitica hanno molta importanza le reazioni ioniche.
- Dal momento che non è possibile misurare le entalpie di formazione dei singoli ioni in soluzione, si adotta la convenzione per cui l'entalpia di formazione dello ione H^+ in soluzione acquosa, a 25 °C e a diluizione infinita, è uguale a zero.
- Mediante questa convenzione e con opportuni calcoli è stato possibile attribuire ad uno ione un'entalpia di formazione e sono state calcolate le sue variazioni per numerose reazioni.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- E' da notare che, in generale, l'entalpia di reazione non varia molto al variare della temperatura.
- Nel caso di un composto ionico sciolto in acqua, il processo è accompagnato da una variazione di entalpia (ΔH_{sol}) e si può immaginare diviso in 2 stadi:
 1. sublimazione del solido, cioè formazione di ioni gassosi liberi;
 2. idratazione degli ioni gassosi, cioè formazione di ioni idratati in soluzione.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entalpia

- Al primo stadio corrisponde un'entalpia di sublimazione (ΔH_{sub}), che è l'energia che bisogna fornire per trasformare una mole di sostanza solida cristallina nei rispettivi ioni liberi.
- Al secondo stadio, corrisponde un'entalpia di idratazione (ΔH_{idr}), che è l'energia che si libera nell'idratazione degli ioni.
- Pertanto si ha: $\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{idr}}$
- E' da notare che l'energia che si libera quando si forma 1 mole di sostanza solida cristallina dai rispettivi ioni (energia reticolare) è pari a: $\Delta H_{\text{sub}} = - \Delta H_{\text{ret}}$.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entropia

- L'altro fattore di cui si deve tener conto nelle trasformazioni spontanee, è la tendenza di ogni sistema a raggiungere lo stato più disordinato possibile.
- Questa tendenza è dovuta al fatto che il moto naturale delle molecole, avvenendo in modo del tutto casuale, tende a portare qualsiasi sistema da uno stato più ordinato ad uno stato sempre più disordinato.
- Lo stato di disordine di un sistema viene misurato mediante una grandezza nota come *entropia* (S).

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entropia

- Un sistema in uno stato disordinato ha un'entropia maggiore che in uno stato ordinato.
- Ad esempio, l'acqua allo stato liquido ha un'entropia maggiore dell'acqua allo stato solido; a sua volta, l'acqua allo stato di vapore ha un'entropia maggiore che allo stato liquido.
- Così come sono favorite quelle trasformazioni che avvengono con diminuzione di entalpia ($\Delta H < 0$), allo stesso modo sono favorite quelle trasformazioni che avvengono con un aumento di entropia ($\Delta S > 0$).

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entropia

- Per alcune reazioni, questi 2 fattori sono entrambi favorevoli; in altri casi, possono andare in senso opposto.
- Se si considera la fusione di un solido, al di sopra del punto di fusione prevale l'aumento di entropia, cosicché ad alte temperature la fusione è spontanea.
- Al di sotto del punto di fusione, invece, prevale la diminuzione di entalpia, cosicché è spontanea la solidificazione.
- Come si nota, è la temperatura il fattore che determina se prevarrà l'aumento di entropia o la diminuzione di entalpia.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: entropia

- Alla temperatura dello zero assoluto, il contributo del termine entropia nel determinare la direzione della trasformazione spontanea è nullo, cosicché lo stato più stabile è quello in cui il sistema ha contenuto termico minimo.
- All'aumentare della temperatura, aumenta il moto molecolare e la tendenza al disordine diventa sempre più forte.
- A temperature sufficientemente alte il fattore entropia diviene abbastanza grande da invertire la tendenza determinata dalla variazione di entalpia.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- L'entalpia e l'entropia sono legate tra loro da una relazione che permette di definire una grandezza nota come *energia libera*.
- L'energia libera viene generalmente indicata col simbolo G ed è definita dalla relazione:

$$G = H - TS$$

dove H è l'entalpia, S è l'entropia e T è la temperatura assoluta.

- Di grande interesse sono le variazioni di energia libera tra uno stato iniziale e uno finale.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- Per un processo che avviene a temperatura costante, la variazione di energia libera è data dalla relazione:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- Tale relazione è di importanza fondamentale in quanto afferma che, a temperatura e a pressione costanti, *una trasformazione avviene spontaneamente solo se si ha una diminuzione di energia libera.*

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- Dalla suddetta relazione si nota che un valore negativo di ΔG può risultare sia da una diminuzione dell'entalpia, sia da un aumento dell'entropia.
- Il primo caso ($\Delta H < 0$) corrisponde generalmente ad un processo energeticamente favorevole, cioè che si accompagna ad una diminuzione di energia.
- Il secondo caso ($\Delta S > 0$) corrisponde ad un processo in cui si ha un aumento dello stato di disordine del sistema.

Equilibri Chimici in Soluzione

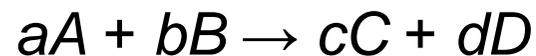
Cenni di termodinamica: energia libera

- La possibilità che una trasformazione avvenga, a temperatura e pressione costanti, si può indicare come segue:
 - $\Delta G < 0$: trasformazione spontanea;
 - $\Delta G = 0$: stato di equilibrio;
 - $\Delta G > 0$: trasformazione non spontanea.
- Per molti processi ΔH e ΔS hanno un medesimo segno; ad esempio, nella fusione di un solido sono positivi.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- Una generica reazione chimica:



avviene con una variazione di energia libera ΔG , che è uguale alla differenza tra l'energia libera dei prodotti e quella dei reagenti.

- A differenza dell'entalpia, tuttavia, la variazione di energia libera varia notevolmente al variare della concentrazione dei reagenti e dei prodotti; ciò comporta la definizione di uno standard che tenga conto della concentrazione.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- Lo *stato standard* è caratterizzato dalla concentrazione (o meglio dall'attività) unitaria di ciascun soluto in soluzione e dalla pressione di 1 atm per ciascun gas presente nel sistema.
- La variazione di energia libera standard ΔG^0 è la variazione che corrisponde alla trasformazione dei reagenti nei prodotti, ciascuno in concentrazione unitaria.
- Se le sostanze non si trovano in concentrazione unitaria, si deve tener conto della concentrazione nel seguente modo.

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- La variazione di energia libera della sostanza A dalla concentrazione unitaria alla concentrazione [A] è data dall'equazione:

$$\Delta G_A = G_A - G_A^0 = a \cdot \frac{2,3 \cdot RT \cdot [A]}{1} = 2,3 \cdot RT \cdot \log[A]^a$$

- Dal momento che equazioni analoghe si possono scrivere per le altre sostanze B, C e D, si può dire che:

$$\Delta G = \Delta G^0 + \Delta G_C + \Delta G_D - \Delta G_A - \Delta G_B$$

Equilibri Chimici in Soluzione

Cenni di termodinamica: energia libera

- Dall'equazione precedente si ottiene la relazione fondamentale:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,3 \cdot \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

- All'equilibrio la relazione fondamentale diventa:

$$\Delta G^0 = -2,3 \cdot RT \cdot \log K$$

Equilibri Chimici in Soluzione

Equilibri chimici e analisi qualitativa

- Nel corso dell'analisi sistematica, i vari cationi passano attraverso una successione di vari equilibri.
- Essi possono essere realizzati e controllati variando opportunamente le condizioni operative nella soluzione (es., pH, complessanti).
- In tal modo, i vari cationi presenti nella soluzione si trovano insieme finché non vengono raggiunte le condizioni adatte alla separazione.

Equilibri Chimici in Soluzione

Equilibri chimici e analisi qualitativa

- Nell'analisi qualitativa si profitta di *equilibri eterogenei* ed *equilibri omogenei*.
- I primi si realizzano per esempio nelle precipitazioni, nelle dissoluzioni, ecc. e vengono utilizzati particolarmente per separare i vari gruppi o le varie sostanze di ciascun gruppo fra di loro.
- I secondi, invece, si realizzano specialmente nelle reazioni in cui si formano complessi solubili o colorati e vengono usati piuttosto per il riconoscimento degli ioni.

Saggi Preliminari

Schema generale dell'analisi

- L'analisi qualitativa inorganica ha come fine principale l'identificazione dei componenti di un campione costituito essenzialmente da materiale inorganico.
- Quest'ultimo può essere costituito da un singolo composto, una miscela, una o più sostanze elementari, una lega.
- Il caso più consueto, che è anche quello didatticamente più interessante, è quello in cui il campione da analizzare è costituito da una miscela solida di composti inorganici.

Saggi Preliminari

Schema generale dell'analisi

- In questo caso, l'analisi sistematica richiede preliminarmente la messa in soluzione di una porzione omogenea di campione.
- A questa seguirà una serie di operazioni che vengono fatte per identificare i componenti del campione stesso.
- E', tuttavia, buona norma fare precedere l'analisi sistematica da una serie di *esami e saggi preliminari*, noti anche come *analisi per via secca*.

Saggi Preliminari

Schema generale dell'analisi

- Questi hanno lo scopo di individuare approssimativamente la composizione del campione e di agevolare la successiva analisi qualitativa sistematica.
- Occorre, tuttavia, precisare che questi saggi non possono essere effettuati se si ha una modesta quantità di sostanza da analizzare.
- Pertanto, non rientrano nelle tecniche di routine dell'analisi semimicro.

Saggi Preliminari

Schema generale dell'analisi

- In pratica, la sequenza delle operazioni da effettuare nella conduzione dell'analisi qualitativa è la seguente:
 - esame del campione;
 - saggi preliminari dei cationi;
 - saggi preliminari degli anioni;
 - analisi sistematica dei cationi;
 - analisi degli anioni.

Saggi Preliminari

Schema generale dell'analisi

- Come prima operazione, è bene suddividere il campione da esaminare in 5 porzioni omogenee:
 - una porzione per i saggi preliminari dei cationi;
 - una porzione per i saggi preliminari degli anioni;
 - una porzione per l'analisi sistematica dei cationi;
 - una porzione per l'analisi degli anioni;
 - una buona porzione per eventuali ulteriori controlli.

Saggi Preliminari

Esame del campione

- L'esame della colorazione del campione, fatta esaminando anche singoli cristalli individuabili ad occhio nudo o con l'aiuto di una lente, fornisce importanti indicazioni sulla sua composizione.
- A seconda della colorazione del campione e dei suoi costituenti cristallini identificabili si possono trarre importanti indicazioni riguardo la sua composizione.

Saggi Preliminari

Esame del campione

- Se il campione è *incolore*, sono probabilmente assenti sali di ferro, rame, cromo, cobalto, nichel, manganese, permanganati, cromati e esacianoferrati.
- Se il campione è *rosso*, possono essere presenti Pb_3O_4 , HgO , HgI_2 , Hg_2S , Cu_2O , Fe_2O_3 .
- Se il campione è *rosa*, possono essere presenti sali idrati di manganese(II) o di cobalto(II).

Saggi Preliminari

Esame del campione

- Se il campione è *giallo*, possono essere presenti cromati, dicromati, ferro(III) idrato, CdS, As₂S₃, As₂S₅, SnS₂, HgO, PbO, Bi₂O₃, AgI, PbI₂, Ag₃AsO₃, Ag₃PO₄, ecc.
- Se il campione è *verde pallido*, possono essere presenti sali idrati di ferro(II).
- Se il campione è *verde*, possono essere presenti sali idrati di nichel(II).
- Se il campione è *verde scuro*, possono essere presenti sali idrati di cromo(III) o Cr₂O₃.

Saggi Preliminari

Esame del campione

- Se il campione è *verde* o *blu*, possono essere presenti sali idrati di rame(II).
- Se il campione è *blu scuro*, possono essere presenti sali anidri di cobalto(II).
- Se il campione è *bruno*, possono essere presenti CdO, PbO₂, Fe₃O₄, FeO(OH), SnS, Ag₃AsO₄, CuCrO₄.
- Se il campione è *nero*, possono essere presenti CuO, FeO, NiO, SnO, NiO(OH), Co₃O₄, MnO₂, Cu₂S, CuS, HgS, Ag₂S, PbS, FeS, CoS, NiS, BiI₃.

Saggi Preliminari

Classificazione

- I saggi preliminari comprendono:
 - saggi alla fiamma;
 - saggi alla perla;
 - saggi al tubicino;
 - saggi speciali.

Saggi Preliminari

Saggi alla fiamma

- I sali di molti elementi, in prevalenza appartenenti ai gruppi I e II del sistema periodico, hanno la proprietà di impartire colorazioni caratteristiche alla fiamma di un becco Bunsen.
- Le colorazioni sono dovute all'emissione di radiazioni luminose, causate da transizioni degli elettroni di valenza.
- Le migliori fiamme si ottengono con gli alogenuri, che sono alquanto volatili.

Saggi Preliminari

Saggi alla fiamma

Sali di	Colore della fiamma
Litio	Rosso carminio
Sodio	Giallo assai intenso
Potassio	Viola pallido; rosa con vetrino al cobalto.
Calcio	Rosso mattone
Stronzio	Rosso carminio
Bario	Verde chiaro
Indio	Indaco
Tallio	Verde assai intenso
Rame	Verde-azzurro

Saggi Preliminari

Saggi alla fiamma

- Prima di ogni saggio è bene pulire accuratamente il filo di platino immergendolo rovente in acido cloridrico 2N o concentrato (qualche ml sul fondo di una provetta da centrifuga).
- Fare attenzione (anche durante l'esecuzione del saggio) a non avvicinare la punta della bacchetta di vetro a cui è saldato il filo di platino alla fiamma del becco Bunsen causando il distacco del filo.

Saggi Preliminari

Saggi alla fiamma

- Per effettuare il saggio si pone su uno dei pozzetti di una piastra di porcellana (o su di un vetrino da orologio) una piccola quantità della sostanza in esame, e su di essa si lasciano cadere uno o due gocce di acido cloridrico 2N.
- Si immerge nel liquido così ottenuto l'estremità di un filo di platino ben pulito e la si porta successivamente nel mantello della fiamma incolore del Bunsen.

Saggi Preliminari

Saggi alla fiamma

- In alcuni casi (es., potassio), può essere utile osservare la fiamma con un vetrino al cobalto in modo da distinguere la sostanza da altre.
- L'esecuzione del saggio talora può fornire indicazioni anche riguardo l'anione.
- Ad esempio, l'effervescenza, causata dall'aggiunta di acido cloridrico, è un segno certo della presenza di bicarbonati o carbonati.

Saggi Preliminari

Saggi alla perla

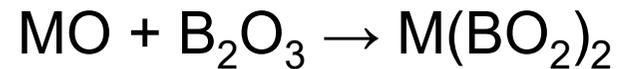
- Il tetraborato sodico decaidrato o borace, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, per riscaldamento dapprima fonde rigonfiandosi fortemente; quindi, una volta persa l'acqua di cristallizzazione, dà luogo ad un vetro incolore costituito da metaborato sodico e anidride borica:



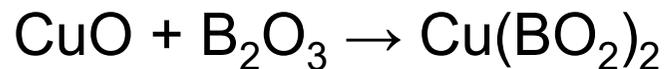
- Questo vetro ha la capacità di sciogliere a caldo gli ossidi di numerosi metalli, formando metaborati che spesso hanno colorazioni caratteristiche, tali da consentire con facilità l'identificazione del metallo:

Saggi Preliminari

Saggi alla perla



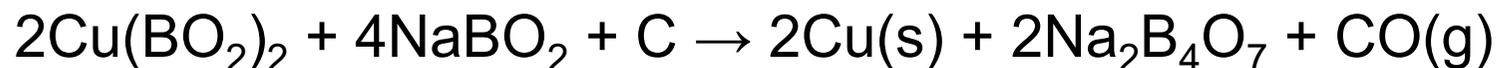
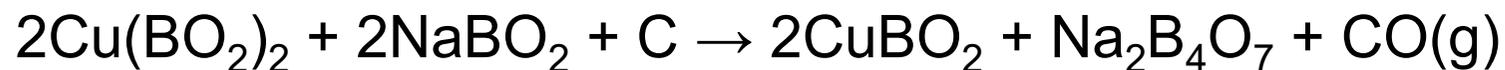
- La colorazione impartita dal cobalto è la più intensa e specifica e maschera tutte le altre.
- I colori che si osservano per uno stesso metallo possono variare a seconda delle condizioni operative in cui è stato effettuato il saggio.
- Ad esempio, il rame in fiamma ossidante dà metaborato di rame (II) (verde-blu):



Saggi Preliminari

Saggi alla perla

- Per contro, in fiamma riducente il rame può essere ridotto dalle particelle carboniose della fiamma a metaborato di rame (I), incolore, o a rame elementare (rosso opaco):



Saggi Preliminari

Saggi alla perla

Metallo	Colorazione della perla			
	Fiamma ossidante		Fiamma riducente	
	<i>a caldo</i>	<i>a freddo</i>	<i>a caldo</i>	<i>a freddo</i>
Rame	Verde	Blu	Incolore	Rosso-opaca
Cromo	Giallo-scura	Verde	Verde	Verde
Ferro	Giallo-bruna	Gialla	Verde	Verde
Cobalto	Blu	Blu	Blu	Blu
Manganese	Violetta	Ametista	Incolore	Incolore
Nichel	Violetta	Giallo-bruna	Grigia	Grigia

Saggi Preliminari

Saggi alla perla

- Oltre che con il borace, perle colorate possono essere ottenute con l'idrogenofosfato di sodio e di ammonio tetraidrato o sale di fosforo, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, il quale si decompone a caldo secondo la reazione:



Saggi Preliminari

Saggi alla perla

- Prima di eseguire il saggio e tra un saggio e l'altro, è bene pulire il filo di platino preparando una perla di borace e facendola scorrere ripetutamente lungo il filo in modo da lavarlo.
- Può essere necessario preparare più perle prima di eseguire il saggio sino a quando non se ne ottiene una incolore.
- La perla deve essere staccata dal filo scuotendola leggermente quando ancora calda.

Saggi Preliminari

Saggi alla perla

- Per l'esecuzione del saggio, si preleva una discreta quantità di borace e la si deposita in un vetrino ad orologio.
- Si arroventa alla fiamma del becco Bunsen l'estremità del filo di platino e la si immergere nel borace.
- Si lascia fondere la quantità aderita al filo di platino alla fiamma sino ad ottenere una perla perfettamente incolore del diametro di 1-2 mm.

Saggi Preliminari

Saggi alla perla

- A perla ancora calda, si sfiora calda una piccolissima quantità della sostanza in esame e si porta la perla nella fiamma ossidante del Bunsen.
- Si osserva il colore della perla a caldo e a freddo, dopo fusione della sostanza.
- Infine, si ripete l'esecuzione del saggio lavorando in fiamma riducente.

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

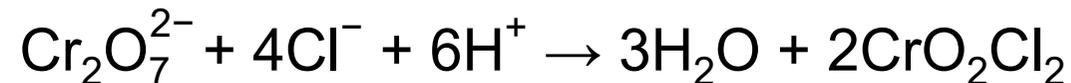
- *II. Saggio con acido solforico concentrato.* Il saggio con acido solforico concentrato riesce assai utile per il riconoscimento di vari anioni. Infatti, in opportune condizioni:
 - a) molti nitrati sviluppano ipoazotide, NO_2 , gas di colore bruno-rossastro e di odore caratteristico;
 - b) alcuni 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:



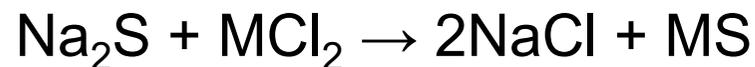
- Per ulteriore riscaldamento il pentasolfuro sodico si decompone a sua volta in solfuro e zolfo elementare:



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.

Saggi Preliminari

Saggi speciali

- I saggi speciali comprendono:
 - saggio del mantello blu per la ricerca dello stagno;
 - saggio per la ricerca dell'acido borico;
 - saggio dell'acido carbonico;
 - saggio dell'acido acetico;
 - saggio per la ricerca dello ione ammonio.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello stagno

- E' questo un saggio assai sensibile ed estremamente specifico, dato da tutti i composti dello stagno.
- Nessun elemento eventualmente presente può interferire, salvo al più l'arsenico, in presenza del quale la sensibilità può diminuire notevolmente.
- Si effettua versando in un becher 4-5 ml di acido cloridrico concentrato ed una punta di spatola della sostanza in esame.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello stagno

- Si riempie con acqua fredda una provetta batteriologica ben pulita all'esterno e, tenendola con le pinze di legno, la si usa per agitare il contenuto del becher.
- Mentre si agita, si aggiunge un granulo di zinco metallico (avrà luogo un abbondante sviluppo di idrogeno) e si continua ad agitare per qualche secondo.
- Si porta il fondo della provetta sulla fiamma del becco Bunsen.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello stagno

- In presenza di stagno il fondo della provetta appare avvolto da un caratteristico mantello aderente di fiamma blu, visibilissimo in ambiente poco illuminato.
- Non si conoscono né l'origine della colorazione né il ruolo svolto dall'idrogeno nascente nella reazione.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido borico

- L'acido borico, H_3BO_3 , così come numerosi altri composti del boro, impartiscono alla fiamma del becco Bunsen una caratteristica colorazione verde.
- Lo ione borato come tale non dà però questa colorazione: per ottenerla occorre trattare preventivamente il campione con acido solforico concentrato, il quale libera l'acido borico, assai più debole.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido borico

- Il saggio può essere effettuato con il filo di platino umettando una piccola quantità della sostanza in esame con acido solforico concentrato su di un vetrino ad orologio.
- Questa tecnica, tuttavia, non è consigliabile, in quanto i sali di rame e di bario possono interferire.
- Ogni interferenza può essere evitata procedendo nel modo descritto di seguito.
- Si pone sul fondo di una provetta cilindrica una punta della sostanza in esame.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido borico

- Si aggiunge, quindi, circa 1 ml di alcool metilico (o etilico) e 7-8 gocce di acido solforico concentrato.
- Si scalda cautamente la provetta sulla fiamma del becco Bunsen.
- Quando il liquido prende a bollire si infiammano i vapori accostando alla fiamma la bocca della provetta e si prosegue cautamente il riscaldamento.
- In presenza di borati i vapori bruceranno con una caratteristica fiamma orlata di verde, dovuta alla combustione del borato di metile (o etile), formatosi attraverso la reazione:

Saggi Preliminari

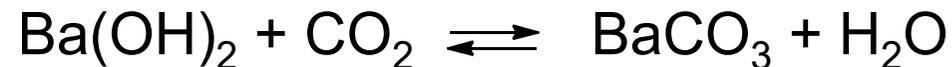
Saggi speciali: ricerca dell'acido borico



Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico

- Il riconoscimento si basa sull'intorbidimento dell'acqua di barite (Ba(OH)_2 5% soluzione acquosa) ad opera dell'anidride carbonica, per formazione di carbonato di bario.



- Il saggio viene effettuato mettendo una punta di spatola di sostanza da esaminare nel fondo di provetta e aggiungendo circa 10-15 gocce di HCl diluito (o H_2SO_4).

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico

- In presenza di carbonato si vedrà una effervescenza più o meno vivace (può essere talvolta necessario scaldare leggermente alla fiamma del becco Bunsen o a bagnomaria).
- Con una pipetta pasteur asciutta dotata di tettarella si aspira l'aria (tenendo la punta verso la metà della provetta e facendo in modo di non toccare il liquido e le pareti) e la si fa gorgogliare, immergendo la punta della pipetta, in una soluzione di acqua di barite.

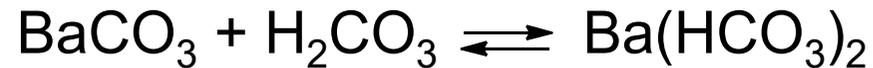
Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico

- In presenza di anidride carbonica si ha intorbidimento bianco evidente.
- Il precipitato e l'intorbidimento dell'acqua di barite deve scomparire per acidificazione con HCl (presenza di carbonato e non di solfato).
- Se l'acqua di barite è poco diluita e la quantità di CO₂ introdotta molto alta, il precipitato che in un primo momento si forma di BaCO₃ si può ridisciogliere per formazione di bicarbonato solubile:

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico

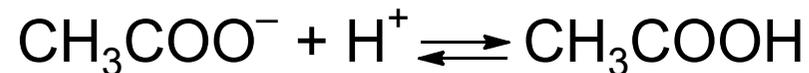


- Riscaldando, tuttavia, la provetta il bicarbonato si decompone e precipita il carbonato.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca degli acetati

- Il saggio si basa sulla formazione di acido acetico, di odore caratteristicamente pungente, a partire da sali contenenti lo ione acetato per effetto dell'aggiunta di bisolfato di potassio, secondo la reazione:



- Il saggio si effettua tritutando una punta di spatola di sostanza in mortaio con pestello insieme a 3-4 volte il proprio peso di bisolfato potassico (KHSO_4).

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca degli acetati

- In presenza dello ione acetato si svolge odore di acido acetico, riconoscibile attraverso il caratteristico odore.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello ione ammonio

- Il saggio si basa sulla formazione di ammoniaca a partire da sali di ammonio in presenza di una base.
- L'ammoniaca può essere riconosciuta attraverso il caratteristico odore oppure per colorazione basica di una cartina indicatrice di pH bagnata con alcune gocce di acqua.
- Si tratta una piccola porzione della sostanza in esame con alcune gocce di NaOH 2N in un tubicino da saggio e si scalda il contenuto del tubicino sulla fiamma del becco Bunsen.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello ione ammonio

