

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 2013/2014*

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

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

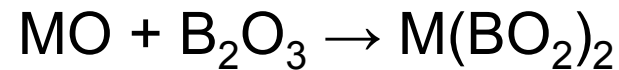
- Il tetraborato sodico decaidrato o borace, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, per riscaldamento dapprima fonde rigonfiandosi fortemente; quindi, una volta persa l'acqua di cristallizzazione, dà luogo ad un vetro incolore costituito da metaborato sodico e anidride borica:



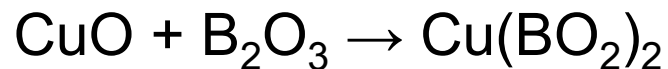
- Questo vetro ha la capacità di sciogliere a caldo gli ossidi di numerosi metalli, formando metaborati che spesso hanno colorazioni caratteristiche, tali da consentire con facilità l'identificazione del metallo:

Saggi Preliminari

Saggi alla perla



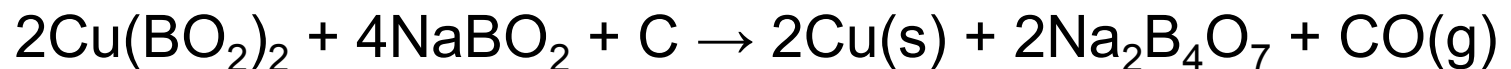
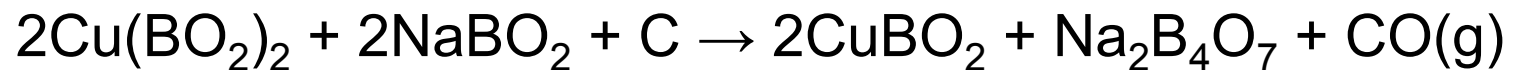
- La colorazione impartita dal cobalto è la più intensa e specifica e maschera tutte le altre.
- I colori che si osservano per uno stesso metallo possono variare a seconda delle condizioni operative in cui è stato effettuato il saggio.
- Ad esempio, il rame in fiamma ossidante dà metaborato di rame (II)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

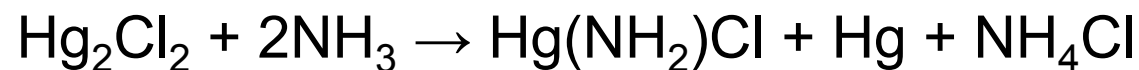
Saggi al tubicino

- 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

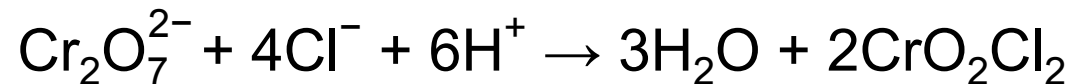
- *II. Saggio con acido solforico concentrato.* Il saggio con acido solforico concentrato riesce assai utile per il riconoscimento di vari anioni. Infatti, in opportune condizioni:
 - a) molti nitrati sviluppano ipoazotide, NO_2 , gas di colore bruno-rossastro e di odore caratteristico;
 - b) alcuni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



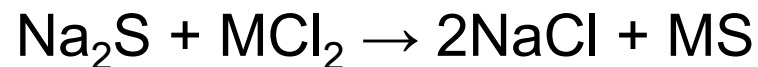
- Per ulteriore riscaldamento il pentasolfuro sodico si decompone a sua volta in solfuro e zolfo elementare:



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.