

ANALISI PER VIA SECCA

identificazione delle sostanze presenti in un campione tramite reazioni che avvengono a temperature elevate ed in assenza di solvente

Le analisi per via secca di un campione sono:

- 1) saggi alla fiamma
- 2) perla al borace
- 3) fusione (in presenza o no di opportuni reagenti)

SAGGI ALLA FIAMMA

Le modificazioni indotte sul campione dal calore possono essere di natura fisica o di natura chimica.

Sono di natura fisica:

- Cambiamento di colore;
- Fosforescenza;
- Fusione;
- Sublimazione.

Sono particolarmente utili ai fini dell'analisi i fenomeni di sublimazione di alcuni sali ed in particolare di Mercurio (infatti sia HgCl_2 che Hg_2Cl_2 danno un sublimato bianco da cui possono essere riconosciuti per trattamento con base).

Sono di natura chimica:

- Processi di decomposizione termica (la decomposizione dei nitrati di metalli pesanti, porta allo sviluppo di vapori gialli di diossido di azoto).

SPETTRI DI EMISSIONE DI FIAMMA

Ogni sostanza (Liquida, Solida o Gassosa) può dare uno spettro di emissione se eccitata (in questo caso la sorgente di eccitazione è la fiamma di un becco bunsen) e gli elementi che possono essere eccitati con tale sorgente termica sono:

- Alcalini;
- Alcalino-terrosi;
- Rame, Stagno, Boro, Indio, Tallio, ecc.

Gli spettri di emissione possono essere:

- Spettri atomici;
- Spettri molecolari.

Negli spettri atomici l'emissione di luce (colorazione della fiamma) è dovuta a transizioni elettroniche promosse dall'energia termica a carico degli atomi gassosi:

$e^- (\text{s. f.}) \rightarrow e^{-*} (\text{s. e.})$ assorbimento ($10^{-7} - 10^{-8} \text{ s}$)

$e^{-*} (\text{s. e.}) \rightarrow e^- (\text{s. f.})$ emissione di energia radiante

La composizione del gas della fiamma è:

$\text{CO}_2 = 2.0\%$
 $\text{C}_n\text{H}_{2n} = 4.4\%$
 $\text{O}_2 = 0.6\%$
 $\text{CO} = 9.2\%$
 $\text{H}_2 = 49.5\%$
 $\text{CH}_4 = 27.9\%$
 $\text{N}_2 = 6.4\%$

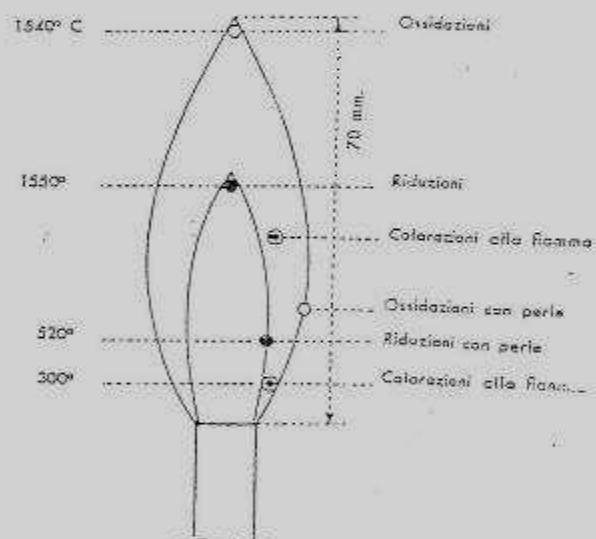
tutti questi componenti (salvo CO_2 , O_2 ed N_2) sono combustibili e quindi riducenti. La fiamma è luminosa per la presenza di C_nH_{2n} (idrocarburi insaturi), che danno luogo alla reazione:



il carbonio è responsabile della colorazione della fiamma.

Se si fornisce più aria (tramite ad esempio gli ugelli del becco bunsen), il carbonio brucia e la fiamma non è più luminosa.

COMPOSIZIONE DELLA FIAMMA:



COLORAZIONI CARATTERISTICHE DELLA FIAMMA:

	Azzurro-verde verde azzurro	Azzurro-verde verde azzurro	Idone
Fiamma rossa Rosso carminio (Na mascherato) • scarlatto (Ba •) • arancio (• •)	Violetta Violetta Grigio-verde	Invisibile Giallo Verde-canarino	Li^+ K^+ Ca^{++}
Fiamma gialla Giallo-arancio	Invisibile	Giallo-arancio	Na^+
Fiamma verde Verde smeraldo • bleu (umettare con H_2SO_4) • canarino (• • •) • giallo • sfuggente • deboli (umettare con H_2SO_4)		Verde-azzurro	CuO PO_4^{---} BO_2^{---} Ba^{++} NO_3^- Cl^-
Fiamma azzurra Azzurro celeste e poi verde Azzurrognolo Azzurro virido • pallido			$CuCl_2$ Al^{+++} , B^{+++} Sb^{+++} Pb^{++}
Fiamma violetta Violetto pallido (Na e Li mascherano) Violetto-rosso Violetto-rivo	Rosso-porpora	Verde-azzurro	K^+ Na^+ Hg_2^{++}

REAZIONI ALLO STATO SOLIDO AD ELEVATE TEMPERATURE

Le reazioni tra composti inorganici ad elevata temperatura (reazioni alla perla con borace o con sal di fosforo o le fusioni con elettroliti) rientrano tra le reazioni allo stato fuso. Il solvente nel caso dei sali fusi è un sale o una miscela di sali inorganici che diventano liquidi a temperature elevate:

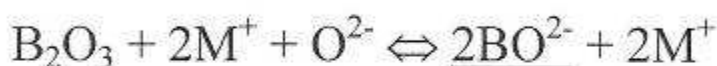
- Solfati fusi: $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{O}^{2-}$
- Nitrati fusi: $\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{O}^{2-}$
- Carbonati fusi: $\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$

Questi solventi ionizzati si comportano come i solventi dissocianti (H_2O):

- **Datori di O^{2-} :** alcuni ossidi di metalli o non metalli ed alcuni anioni (es. Na_2O , Li_2O , CaO , BaO , MgO , ecc.);
- **Accettori di O^{2-} :** B_2O_3 , P_2O_5 , PO_3^- , SO_3 , CrO_3 ; ecc.

PERLA AL BORACE

B_2O_3 acquista O^{2-} dagli ossidi che hanno rispetto ad essa una maggiore tendenza a cedere ioni O^{2-} secondo l'equilibrio:



Se il metaborato che ne deriva è colorato, la perla assumerà questo colore.

Queste reazioni alle alte temperature possono essere discusse sulla base di un meccanismo acido-base nel senso di Lewis: l'ossigeno degli "ossidi basici" (ossia quello dei datori di O^{2-}) può cedere un doppietto elettronico allo ione metallico degli ossidi acidi (accettori di ioni O^{2-}) oppure a composti "non elettricamente saturi" (metafosfato o metaborato). In questo caso la reazione avviene con un'azione datore-accettore di doppietti elettronici:



ACIDO DI
LEWIS

BASE DI
LEWIS

PRODOTTO DI
REAZIONE:
METABORATO

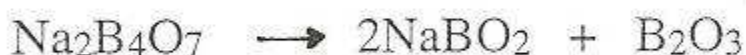
PERLA AL BORACE

questo saggio si effettua su di un filo di platino su cui si pone della polvere di borace ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) che viene fatto fondere sulla fiamma.

Le reazioni che avvengono sono:



quindi dopo la fusione si forma una perla incolore costituita da metaborato sodico e anidride borica:



In questa perla si sciolgono molti ossidi metallici, che impartiscono alla perla una colorazione caratteristica.

COLORAZIONI CARATTERISTICHE DELLA PERLA AL BORACE:

Fiamma ossidante		Fiamma riducente		Indica
Calda	Fredda	Calda	Fredda	
Verde	Verde-azzurra	Incolore	Bruno-rossa	Rame
Azzurra	Azzurra	Azzurra	Azzurra	Cobalto
Violetta	Violetto-rossa	Incolore	Rosa	Manganese
•	Bruno-rossa	Grigia	Grigia	Nickelio
Rosso-gialla	Verde	Verde	Verde-smeraldo	Cromo
•	Incolore	•	Verde-bottiglia	Ferro
Gialla	•	Grigia	Grigia	Bismuto
•	•	•	•	Piombo
Giallognola	Bianca	•	•	Cadmio
Incolore	Incolore	•	•	Argento

FUSIONE SU CARBONE

Alcuni sali metallici, riscaldati fortemente su carbone di legno (meglio tiglio), si trasformano nei rispettivi carbonati e poi in ossidi:

- Alcuni ossidi di Ag, Pb, Sb, Sn, Bi, Fe, Ni, Co, sono ridotti dal carbone allo stato metallico (globuletti metallici di Ag, Pb, Sb, ecc.);
- Zn, Cd, As volatilizzano in parte oppure completamente, senza lasciare traccia del metallo. In tal caso i vapori si condensano sulla parte meno calda del carbone, formando un'aureola;
- CaO, SrO, MgO, Al₂O₃ (ossidi infusibili) danno a volte una massa incandescente più o meno evidente a seconda della T;

Questo saggio si effettua mescolando la sostanza in esame (circa 10mg) con un po' di carbonato sodico e carbonato potassico (in parti eguali) e si aggiunge un po' di ossalato potassico (specialmente per gli ossidi più difficilmente riducibili, come Sb₂O₃ e SnO₂).

La miscela, inumidita con una goccia di acqua, è introdotta in una piccola cavità praticata nel carbone, successivamente ricoperta con poca polvere di carbone e portata all'azione della fiamma, consente di osservare le colorazioni delle aureole.

- Ossidi bianchi: possono essere distinti umettandoli con una goccia di soluzione di $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e ripetendo il riscaldamento;
 - Ossido di Cobalto: si possono formare ossidi doppi ("spinelli") diversamente colorati: Al_2O_3 da luogo ad $\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{CoO}$ ("azzurro di Thenard"), mentre quello di ZnO da l'ossido doppio verde $\text{ZnO} * \text{CoO}$ ("verde di Rinmann");
 - Metalli ridotti: la massa calcinata si stacca dal carbone e si porta in un mortaio, e si separa, mediante levigazione con acqua, la polvere di carbone. I metalli duttili si distinguono in forma di globuli o pagliette; quelli fragili, in polvere;
-

- Composti contenenti zolfo: vengono individuati mediante la “reazione dell’HEPAR”, attraverso riscaldamento su carbone con carbonato sodico-potassico, riducendosi tutti a solfuro di sodio:



la massa fusa posta su una lamina pulita di argento, insieme ad una goccia d’acqua, da una macchia nera di solfuro di argento:



***Tavola I: Globulo Metallico con e senza
Aureola***

Globulo metallico	Aureola	<u>Metallo</u>
Duttile, lucente, sol. In HNO_3 e precip. Con HCl dalla sol. nitrica		<u>Ag</u>
Duttile, rosso, sol. in HNO_3 , con NH_4OH la sol. si azzurra		<u>Cu</u>
Polvere met., magnetica, sol. in HCl , nella sol. cloridrica si possono identificare		<u>Fe, Ni, Co, Mn</u>
Fragile	Bianca volatile	<u>Sb</u>
Fragile	Gialla a caldo, per lo più circondata da un anello bianco giallognolo	<u>Bi</u>
Duttile	Gialla	<u>Pb</u>
Duttile	Gialla a caldo e bianca a freddo	<u>Sn</u>

Tavola II: Aureola senza globulo metallico.

Aureola	<u>Metallo</u>
Gialla a caldo e bianca a freddo	<u>Zn</u>
Gialla a caldo e bruna - rossastra a freddo	<u>Cd</u>
Bianca, molto volatile e lontana dalla sost. Ha odore agliaceo	<u>As</u>
<u>Massa Bianca infusibile</u>	
Costituita da CaO , SrO , MgO o Al_2O_3	

SAGGIO IN TUBICINO

La sostanza in esame viene introdotta per mezzo di un tubetto di carta che entri a poca distanza dal fondo del tubicino di vetro bene asciutto (tubicino da mm 75x10). Si porta alla fiamma, tenendolo in posizione orizzontale, prima osservando ciò che avviene a calore moderato e poi al calor rosso. La sostanza può rimanere inalterata (silicati, ossidi alcalino-terrosi) o fondersi (sali metallici) oppure si altera dando o no sublimati di colorazioni varie sulla parte fredda del tubicino.

Mediante riscaldamento a secco si hanno:

- *La sostanza si altera senza volatilizzare e dà:*

Carbonizzazione: annerimento con separazione di carbone, e sviluppo di vapori enpierumatici (presenza di sostanze organiche);

Cambiamento di colore:

- Annerimento non accompagnato da combustione o odori aromatici (sali di Rame, Manganese, Nichelio);
- Da bianco in giallo e per raffreddamento di nuovo in bianco (Ossido di Zinco);
- Da bianco in bruno e per raffreddamento in giallo (Ossido di Stagno);
- Da bianco in rosso e per raffreddamento in giallo (Ossido di Piombo);
- Da bianco in giallo arancio e per raffreddamento in giallo (Ossido di Bismuto);
- Da rosso in nero e per raffreddamento di nuovo in rosso (Ossido di Mercurio);
- Da rosso in nero e per raffreddamento in rosso bruno (Ossido di ferro);
- Da viola in verde (Ossido di Cromo);

Fusione: Prevalentemente si tratta di Sali alcalini;

Decrepitazione: con proiezione di particelle all'esterno (Cloruri alcalini o alcuni minerali);

Fosforescenza: In genere fugace, controllare all'oscurità (Ossido di Zinco o di Stagno. Terre alcaline).

• *La sostanza volatilizza e dà:*

Separazione di acqua: che condensa in tante goccioline sulla parete fredda del tubicino. Saggiando con la cartina al tornasole, una reazione alcalina, attesta la presenza di sali *ammoniacali*, una reazione acida attesta la presenza di *acidi volatili*: solforoso, cloridrico, fluoridrico, anidride solforica (sali contenenti acqua di cristallizzazione o sostanze organiche);

Sviluppo di gas o vapori:

- ***Ossigeno*** che si riconosce all'accensione di un pezzetto di legno introdotto nel tubo (Clorati, Bromati, Iodati, Nitrati);
- ***Anidride Solforosa*** dall'odore pungente caratteristico ed arrossa la carta di tornasole azzurra (Solfuri o riduzione di solfati metallici);

- ***Idrogeno Solforato*** che annerisce la carta all'acetato di Piombo (Solfuri idrati);
 - ***Ipoazotite*** di colore giallo rutilante, di odore acre (Nitrati, Nitriti);
 - ***Anidride carbonica*** gas incolore ed inodore; intorbida una goccia di acqua di Barite (Carbonati o Ossalati il cui ossido metallico sia riducibile);
 - ***Ossido di carbonio*** che brucia con fiamma azzurra (Ossalati);
 - ***Cianogeno*** che brucia con fiamma turchina con orlo color fior di pesco (Cianuri);
 - ***Acetone*** che brucia con fiamma luminosa (Acetati);
 - ***Ammoniaca*** dall'odore pungente e rende azzurra la carta rossa al tornasole (Sali ammoniacali);
 - ***Acido fluoridrico*** che attacca il vetro appena al di sopra della sostanza (Fluoruri);
 - ***Cloro, Bromo e Iodio*** che si riconoscono all'odore ed al colore rispettivo giallo verdognolo, rosso bruno, violetto (Dai rispettivi sali);
-

Formazione di Sublimato:

- Sublimato bianco in cristalli aghiiformi lucenti (Ossido di Antimonio);
- Sublimato bianco in cristalli ottaedrici (Ossido di Arsenico);
- Sublimato bianco che toccato con una goccia di potassa caustica:

1. Sviluppa ammoniaca (sali ammoniacali);
2. Annerisce (Cloruro Mercurioso);
3. Si arrossa (Cloruro Mercurico);

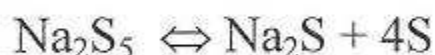
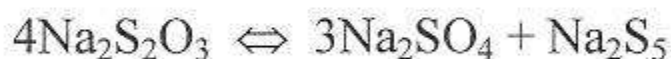
- Sublimato grigio o nero con lucentezza metallica (Arsenico);
- Con goccioline sferiche (Amalgame o sali di mercurio);
- Sublimato colorato in :

1. Giallo cupo fino a rosso che per raffreddamento ritorna giallo (solubile in CS_2) (Zolfo e Solfuri);
 2. Nero a caldo, a freddo bruno-rosso (Antimonio Solfuro)
 3. Rosso-bruno a caldo, a freddo giallo-rosso (Arsenico Solfuro);
-

4. Nero che da una polvere rossa se si rimuove con una punta (Mercurio solfuro);
 5. Giallo che diventa rosso per strofinio con bacchetta di vetro (Mercurio Ioduro).
-

SAGGIO CON TIOSOLFATO DI SODIO

I sali dei metalli possono dare, mescolati con tiosolfato sodico $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e riscaldati in un tubicino chiuso, le colorazioni dei rispettivi solfuri (vedi Tavola III). E' bene privare prima il tiosolfato della sua acqua di cristallizzazione, riscaldandolo da solo gradatamente nel tubicino, e poi mescolare con 1-2 mg di sostanza in esame (meglio se in presenza di qualche cristallino di ac. Ossalico che accelera la reazione):



Il Solfuro sodico da una massa di solfuro metallico colorata ed un po' di sublimato di zolfo nella zona meno calda del tubicino.

Tavola III: Riscaldamento con Tiosolfato

Massa bianca	Zn
Massa gialla	As, Sn (tetr.)
Massa bruna	Sn (biv.)
Massa rossa poi gialla	Cd
Massa rossa poi nera	Sb
nera	Pb, Hg, Ag, bi, Cu, Fe, Ni, Co
Massa verde chiaro	Mn, Cr

SAGGIO CON BISOLFATO DI POTASSIO

Scaldando il Bisolfato di Potassio KHSO_4 , che è un sale acido, si ottiene la decomposizione del medesimo in Solfato di Potassio, acqua ed anidride solforica e quindi può agire come acido solforico concentrato a caldo. Per questo il riscaldamento in tubicino della sostanza mescolata con KHSO_4 può dar luogo alla messa in libertà degli acidi e dei loro eventuali prodotti di decomposizione o di ossidazione.

Tavola IV: Riscaldamento con Bisolfato.

Anidride solforosa	Da solfiti o tiosolfati o anche per eventuale riduzione dello stesso bisolfato. Ha un odore caratteristico
Anidride Carbonica	Da carbonati, da ossalati. Intorbida l'acqua di barite
Ossido di carbonio	Da ossalati, ferro e ferri-cianuri
Ac. Cianidrico (velenoso)	Da Cianuri. Odore di mandorle amare
Ac. solfidrico	Da solfuri. Annerisce la cartina dell'acetato di Piombo
Iodio	Da Ioduri. Vapori violetti
Bromo	Da Bromuri. Vapori bruni
Ac. cloridrico	Da Cloruri. Intorbida il nitrato di argento e da fumi con ammoniaca
Cloruro di Cromile	SE la sostanza contiene Cromati e cloruri, si può formare il cloruro di cromile,
Ipoazotite	da Nitriti e Nitrati vapori rutilanti rosso-bruno
Ac. Acetico	da acetati, ha un odore caratteristico

Tutti questi saggi sono comunque preliminari e non possono sostituire l'analisi sistematica di un campione incognito.

Infatti i saggi più evidenti, nel caso di una miscela, maschererebbero gli altri (vedi ad esempio il caso del sodio nei saggi alla fiamma o il cobalto nel caso della perla al borace), rendendo così impossibile un'analisi accurata.

Il loro vantaggio è comunque quello di essere di facile effettuazione e di dare comunque utili indicazioni che possono facilitare l'analisi sistematica. Possono inoltre essere utilizzati come saggi di conferma, dopo la separazione effettuata nell'analisi sistematica.
