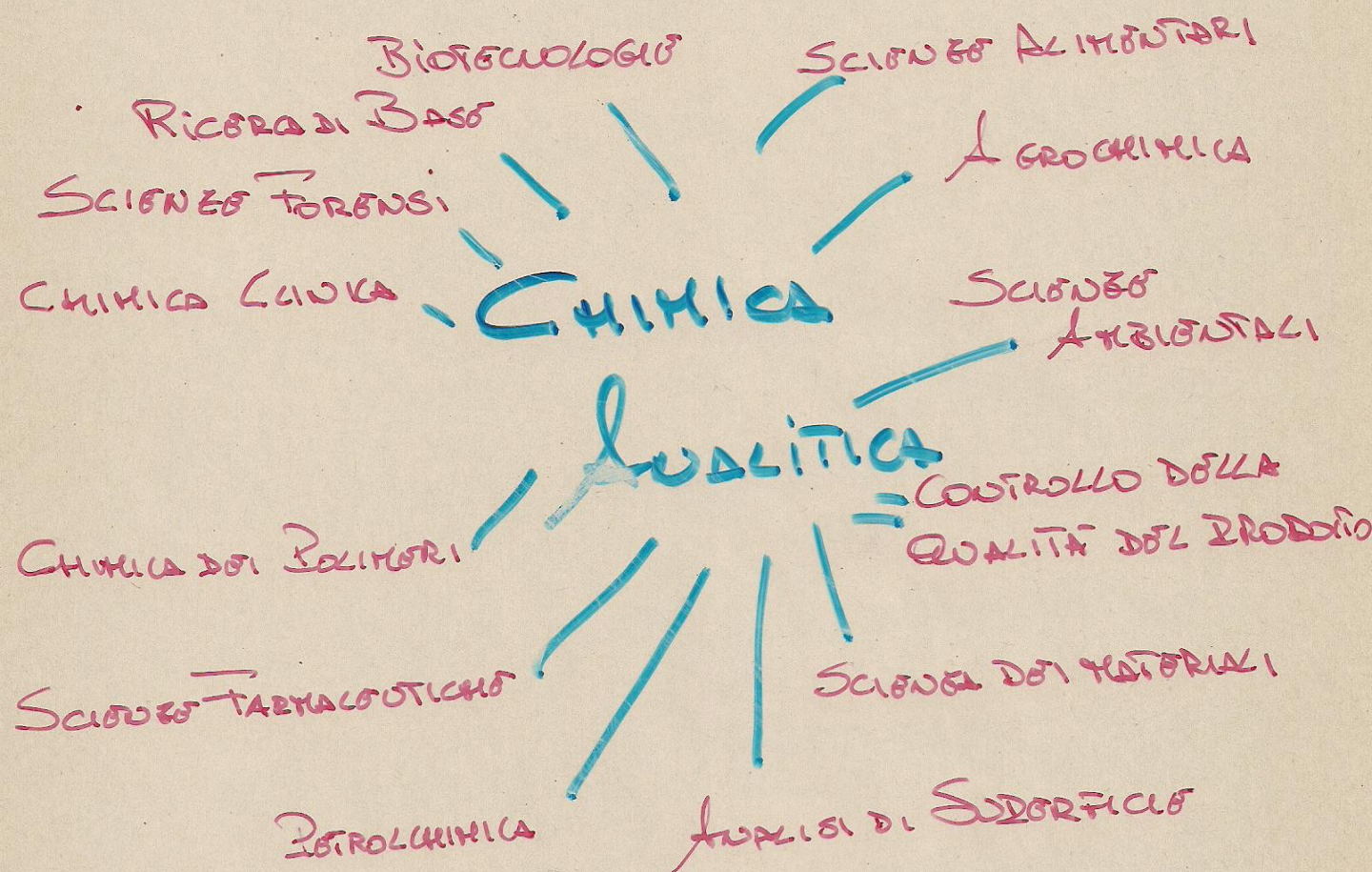


CHIMICA ANALITICA

NEL CORSO DELL'ERA INDUSTRIALE L'IMPIEGO DELL'ANALISI CHIMICA È ANDATO PROGRESSIVAMENTE AUMENTANDO FINO AD ASSUMERE RUOLI IMPORTANTI NELLA NOSTRA VITA. LE SUE APPLICAZIONI VANNO DALLE SCIENZE FONDAMENTALI ALL'AGRICOLTURA, ALLA SCIENZA DEI MATERIALI



CAMPI DI APPLICAZIONE

IMPORTANTI APPLICAZIONI DELLA CHIMICA ANALITICA

VAIANO DAL

⇒ CONTROLLO DI QUALITÀ, OVVERO DETERMINAZIONE DELLA COMPOSIZIONE E LE PROPRIETÀ DI UN PRODOTTO IN MODO DA GARANTIRE L'IDONEITÀ DI TALI ARTICOLI PER LA VENDITA O PER ALTRI IMPIEGHI.

⇒ ANALISI CHIMICHE DEGLI OSPEDALI

⇒ ANALISI AMBIENTALI

⇒ SETTORE CLINICO → ricerca sul cancro
↳ nuovi farmaci
↳ nuovi materiali

— o — o — o — o —
UNA DEFINIZIONE DI

CHIMICA ANALITICA

PUÒ ESSERE:

“BRANCA DELLA CHIMICA CHE SI OCCUPA DELL'UTILIZZO E DELLO SVILUPPO DI STRUMENTI E PROCEDURE PER L'ESATTO E LO STUDIO DI SOSTANZE, OVVERO

SCIENZA DELLE MISURAZIONI CHIMICHE*

* R. W. MURRAY, ANALYTICAL CHEMISTRY (1991), 68: 271A

② H. VALCARCEL, TRENDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY (1997), 16: 124-131

Un po' di storia - - -

I PRIMI ESPERIMENTI CHIMICI SONO MENDIONATI ANCHE NELLA BIBBIA E RIGUARDANO L'ANALISI DEI METALLI (TAVOLO DEL 1350/1375 D.C. INVIATO DAL RE DI BABILONIA BURRABURIAH AL FARAONE AMONHOT IV D'EGITTO).

⇒ **PROVA DEL FUOCO, VALUTAZIONE DELLA PUREZZA DEI METALLI** - USO DEL FUOCO PER RIMUOVERE ARGENTO DAL PIOMBO O DA ALTRI METALLI.

PER ESEGUIRE QUESTA PROVA DEL FUOCO UNA PARTE DELL'ORO O DELL'ARGENTO VENIVA RESSATA, MESCOLATA AL PIOMBO, E FUSA IN UN FORNO. UN GOTTO DI ARIA VENIVA, POI, UTILIZZATO PER CONVERTIRE IL PIOMBO ED ALTRI METALLI IN OSSIDI METALLICI ALLO STATO SOLIDO, FACILMENTE RIMOVIBILI DALLA SUPERFICIE DELL'Ag O DELL'Au FUSI.

LA DIFFERENZA TRA LO RESSATO PRIMA E DOPO QUESTO TRATTAMENTO VENIVA QUINDI MISURATO PER STIMARE LA PUREZZA DEL METALLO (Ag o Au)

* In "Opuscula physica et chemica" di Torbern

Bergman abbiamo la prima sistematica edizione sistematica dei metodi di analisi chimica del 1770 esistenti delle sostanze chimiche (fine 1700).

* In Handbuch der analytischen Chemie di C.H. Pfaff (1821) viene per la 1^a volta utilizzata l'espressione "chimica analitica" per questo settore scientifico.

ALCUNI TERMINI IMPORTANTI;

CAMPIONE $\Rightarrow$ porzione di materiale prelevato per l'analisi

MATRICE $\Rightarrow$ insieme di sostanze che costituiscono un campione

ANALITA $\Rightarrow$ singola sostanza che si vuole determinare e misurare, contenuta nel campione

CLASSIFICAZIONE DEI COMPONENTI DI UN CAMPIONE*

Tipi di componenti	Quantità relativa nel campione
COMPONENTO PRINCIPALE	1-100%
COMPONENTO MINORE	0.01-1%
COMPONENTO TRACCIA	$< 0.01\%$ (100 ppm)

* estratto da
CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 81st Ed,
CRC Press, Boca Raton, FL, 2000

CHIMICA ANALITICA

IDENTIFICAZIONE DEL PROBLEMA

"Quali informazioni sono necessarie?"



SELEZIONARE IL CAMPIONE

"Quali materiali e' necessario per l'analisi?"



PREPARARE IL CAMPIONE

"Come deve essere preparato il campione?"



ESEGUIRE L'ANALISI

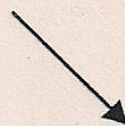
"Come saranno ottenuti i dati desiderati?"



ANALIZZARE I DATI

"Quali sono stati i risultati della misurazione?"

Chimica Analitica



Analisi qualitativa

Analisi quantitativa

Procedimento Analitico:

- Definizione del problema
- Campionamento
- Pretrattamento del campione
- Misura
- Presentazione dei dati
- Controllo di qualità del dato

Definizione del problema

Informazione richiesta, sensibilità del metodo, accuratezza e precisione dell'analisi, tipo di matrice, probabili interferenze, in che tempi è necessario dare il risultato, quanti campioni vanno analizzati, quali sono i metodi disponibili, costo per analisi

Campionamento

Il tipo di campione dipende dall'informazione necessaria, il campionamento deve produrre un campione **rappresentativo** della intera massa di campione (p.es. cereali o acqua di lago) alcune volte è richiesto un tipo particolare di campione per l'analisi (p.es. prelievo del sangue a digiuno)

Pretrattamento del campione

Prevede molto spesso una separazione per rendere il campione fisicamente disponibile per la misura e per eliminare possibili interferenze.

Misura

I metodi si dividono in strumentali e non. Ognuno ha le sue caratteristiche tipiche di sensibilità, selettività, accuratezza, precisione e rapidità. La selezione di una tecnica dipende anche dal tipo di esperienza dell'analista. La maggior parte dei metodi strumentali sono relativi, si servono cioè di **standards** per la costruzione di curve di lavoro.

Presentazione dei dati

Dipende dal tipo di richiesta e di analisi

Controllo di qualità del dato

E' necessario avvalersi di sistemi di controllo di qualità del dato sia che la procedura venga effettuata saltuariamente sia che sia di routine

DOMANDE COMUNI IN CHIMICA ANALITICA

INTERROCCIO GENERALE

DOMANDA

ANALISI QUALITATIVA

NEL CAMPIONE È PRESENTE UN CERTO ANALITA?

ANALISI QUANTITATIVA

QUALE È IL CONTENUTO DI ANALITA NEL CAMPIONE?

IDENTIFICAZIONE CHIMICA

QUALE È L'IDENTITÀ DI UNA SOSTANZA INCOGNITA NEL CAMPIONE?

ANALISI STRUTTURALE

QUALE È IL PESO ATOMICO/MOLECOLARE, LA COMPOSIZIONE O LA STRUTTURA DELL'ANALITA?

CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ

QUALI SONO LE PROPRIETÀ CHIMICHE O FISICHE DELL'ANALITA?

ANALISI SPAZIALE

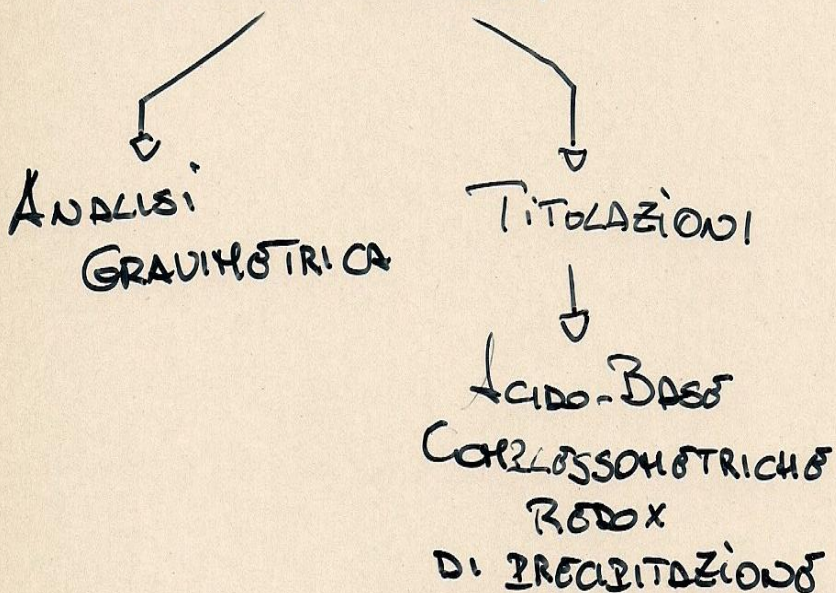
COME È DISTRIBUITO L'ANALITA ALL'INTERNO DEL CAMPIONE?

ANALISI TEMPO-DIPENDENTE

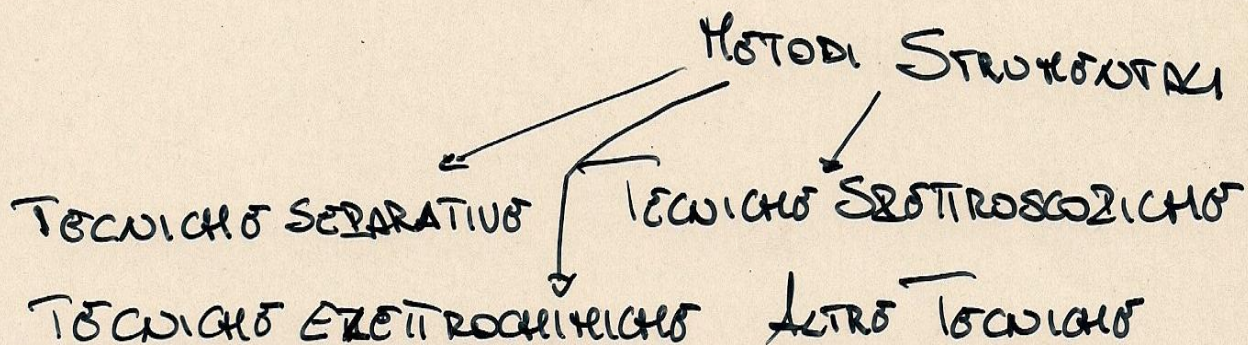
COME VARIA NEL TEMPO LA QUANTITÀ DI UNA PROPRIETÀ DELL'ANALITA?

CLASSIFICAZIONE DELLE TECNICHE ANALITICHE

METODI CLASSICI



METODI STRUTTURALI



ANALISI QUALITATIVA:

identificazione delle sostanze presenti in
un campione

Metodi Strumentali

utilizzano una differenza
in proprietà fisiche
(p.f., p.e.,
colore)

rapidi ma necessitano di
apparecchiature
specifiche e spesso
costose

Metodi Chimici

utilizzano differenze di
reattività
(solubilità in ambiente
acido o basico etc.)

applicabili in un
"normale laboratorio"

economici

L'analisi di un campione **completamente**
incognito è un compito **MOLTO**
difficile



COMPOSTI
ORGANICI

COMPOSTI
INORGANICI

ANALISI CHIMICA QUALITATIVA

L'ANALISI CHIMICA QUALITATIVA HA PER SCOPO IL RICONOSCIMENTO DI TUTTI GLI ELEMENTI CHE COSTITUISCONO UN CORPOSO O UN MISCELO.

L'ANALISI QUALITATIVA PUO' DIVIDERSI IN DUE PARTI:

⇒ ANALISI PER VIA SECCA

⇒ ANALISI VIA UMIDA

NELL'ANALISI VIA SECCA, I SAGGI VENGONO CONDOTTI SULL'E SOSTANZE COLO TALI.

NELL'ANALISI VIA UMIDA, LE SOSTANZE DEVONO ESSERE SOLUBILIZZATE CON APPORTUNI TRATTAMENTI.

ANALISI QUALITATIVA INORGANICA

Analisi per via secca (senza solvente)

- analisi di emissione (saggi alla fiamma) - reazioni allo stato fuso (saggi alla perla)
- comportamento al riscaldamento (senza e con reattivi)

•Analisi per via umida (analisi degli ioni in soluzione)

- solubilizzazione
- instaurazione di un equilibrio ionico
- spostamento dell'equilibrio attraverso:
 - variazione del pH
 - formazione di complessi
 - reazioni redox
 - idrolisi
 - ione a comune

ANALISI QUALITATIVA INORGANICA

Tipi di analisi

	Macroanalisi	Semimicroanalisi	Microanalisi
Sostanza solida	1.0 g	100 mg	10 mg
Soluzione	50 ml	5 ml	0.5 ml

Limite di rilevabilità

La minima quantità misurabile dalla quale è possibile dedurre la presenza dell'analita con ragionevole certezza statistica.

La massima concentrazione di un analita che non può essere distinta significativamente da zero.

Nel caso in cui l'analisi risulti negativa, piuttosto che dire che la sostanza non è presente nel campione, è più corretto dire che essa non è rilevabile con il metodo scelto (al di sotto del limite di rilevabilità)

analisi sistemica dei cationi e anioni: 10^{-5} M

ANALISI QUALITATIVA INORGANICA



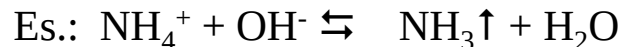
Reazione: processo che porta alla formazione di nuove sostanze

Reagente: sostanza usata per fare avvenire una reazione

Prodotto: sostanza che si genera dai reagenti attraverso una reazione

Reazioni specifiche

Reazioni che possono essere utilizzate anche in **PRESENZA** di altri ioni senza che **INTERFERISCANO** nel risultato



NB: la maggior parte delle reazioni diventa SPECIFICA in opportune condizioni sperimentali (per esempio, dopo l'eliminazione di alcuni ioni interferenti).

ANALISI QUALITATIVA INORGANICA



Procedimento sistematico

Quando è sconveniente utilizzare reazioni specifiche, la ricerca si esegue **dopo aver ricercato/eliminato tutti i possibili IONI INTERFERENTI**

L'analisi viene eseguita secondo un ordine preciso (ANALISI SISTEMATICA)

ANALISI SISTEMATICA

Gli ioni vengono separati **NON singolarmente ma in GRUPPI**, utilizzando proprietà caratteristiche di un certo numero di ioni rispetto a determinati reattivi, che vengono denominati **REATTIVI DI GRUPPO**.

Es.: As, Sb, Sn, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd presenti in un'unica soluzione di HCl



H₂S

PRECIPITANO COME SOLFURI POCO SOLUBILI
(separazione da altri che rimangono in soluzione)

QUALI SALI, QUALI ELEMENTI?

Tavola periodica

[.././Lavoro/Farmacopea XII.pdf](#)
Farmacopea Ufficiale Italiana

[Farmacopee/European Pharmacopoeia Online.htm](#)
European Pharmacopoeia

The Periodic Table of the Elements, in Pictures

Alkali Metals Group 1

Alkaline Earth Metals Group 2

Transition Metals

Boron Group 11

Carbon Group 12

Nitrogen Group 13

Oxygen Group 14

Halogens Group 15

Noble Gases Group 16

Superheavy Elements

Color Key

Legend

States of Matter

Colors

Properties

Uses

Notes

Additional Information

Periodic Table of the Elements

Groups

Periods

Elements

Properties

Uses

Notes

Additional Information

Periodic Table of the Elements

Groups

Periods

Elements

Properties

Uses

Notes

Additional Information

OPERAZIONI PRELIMINARI

Esame organolettico

- aspetto
- colore
- odore
- sapore

Suddivisione del campione in quattro porzioni

- saggi preliminari
- ricerca dei cationi
- ricerca degli anioni
- ricerche supplementari, controlli, ecc...

Triturazione e polverizzazione

- mortaio

Ottenimento di un campione omogeneo

- campionamento

OPERAZIONI PRELIMINARI

Specie cationiche, stato solido e in soluzione

Esame organolettico

stato fisico

colore

odore

sapore



azzurro



verde



rosa intenso



violetto



verde-celeste



rosa chiaro



giallo

Ossidi colorati



verde



giallo



bruno-beige



bruno-scuro



bruno-scuro

Specie anioniche, stato solido e in soluzione



violetto scuro



giallo



arancione

Elementi



giallo chiaro



nero



violetto scuro

OPERAZIONI PRELIMINARI

Colore di alcuni composti

Colore di alcuni composti	
rosso	HgI_2 (rosso, precipitato da acqua o giallo), AsI_3 (rosso-bruno), altri ioduri, ossidi: HgO , Pb_3O_4 , Fe_2O_3 (rosso-bruno), HgS (cinabro), Hg_2CrO_4 ed altri cromati e bicromati
rosa	sali di Mn(II) e sali idrati di Co(II)
arancione	solfuri (Sb_2S_3 , Sb_2S_5) bicromati
giallo	ossidi (HgO precipitato da acqua, PbO), solfuri (CdS , SnS_2 , As_2S_3), zolfo, cromati (la maggior parte), alcuni ioduri, sali anidri di Ni(II)
verde	sali idrati di Fe(II) e Ni(II) , sali di Mn(VI) , Cr_2O_3 , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e altri sali di Cr(III) , alcuni sali di Co(II)
blu	sali di Cu idrati ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) CoCl_2
porpora	sali di Mn(VII) , alcuni sali di Cr(III)
violetto	alcuni sali di Cr(III) , $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
bruno	ossidi (PbO_2 , CdO , Bi_2O_3), solfuri (SnS), $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3$, CuCrO_4 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (giallo-bruno)
nero	alcuni ossidi (CuO , NiO , FeO , Fe_3O_4 , MnO_2), solfuri (FeS , CuS , Cu_2S , HgS precipitato da acqua, Ag_2S , Bi_2S_3 , PbS , CoS , NiS) e metalli finemente suddivisi

OPERAZIONI PRELIMINARI

Esame organolettico

aspetto

colore

odore

~~sapore~~

Odore

- sali di ammonio $\rightarrow$ NH_3
- acetati $\rightarrow$ CH_3COOH
- solfuri $\rightarrow$ H_2S (uova marce)
- arsenico $\rightarrow$ agliaceo

OPERAZIONI PRELIMINARI

Esame organolettico

aspetto
colore
odore
~~sapore~~

Triturazione e polverizzazione

mortaio

Ottenimento di un campione omogeneo

campionamento

Suddivisione del campione in quattro porzioni

- saggi preliminari
- ricerca dei cationi
- ricerca degli anioni
- ricerche supplementari, controlli, ecc...

→ analisi per via secca

→ prove di solubilità

SAGGI PRELIMINARI

Analisi per via secca

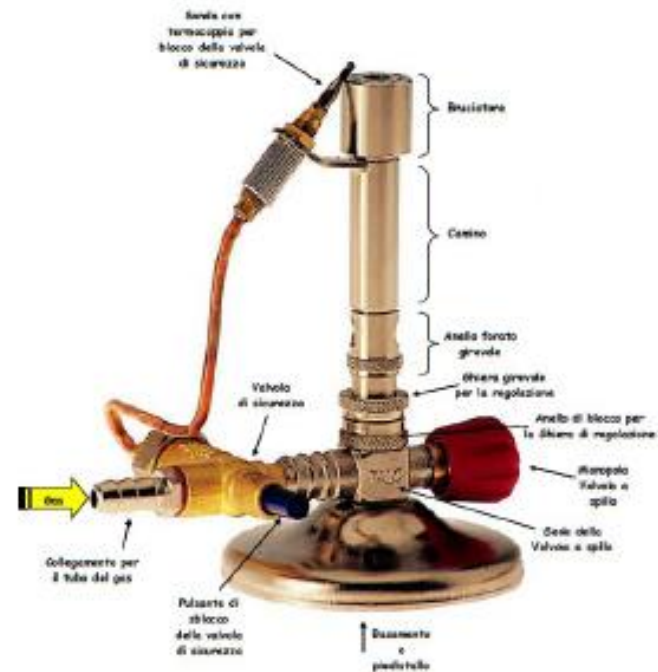
Analisi di emissione (saggi alla fiamma)

Reazioni allo stato fuso (saggi alle perle)

Comportamento al riscaldamento

(saggi in tubicino con o senza reattivi)

Becco di Bunsen



BECCO BUNSEN



FIAMMA RIDUCENTE

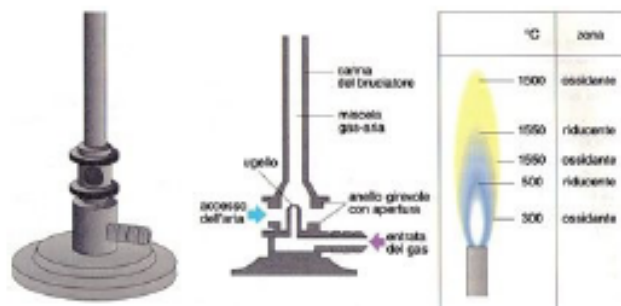
Combustione di una miscela povera di aria: la fiamma è ben visibile per la presenza di particelle di carbonio incombuste

BASSO POTERE CALORICO

FIAMMA OSSIDANTE

Combustione di una miscela ricca di aria: la fiamma è azzurra e poco visibile

ALTO POTERE CALORICO (1000°C)

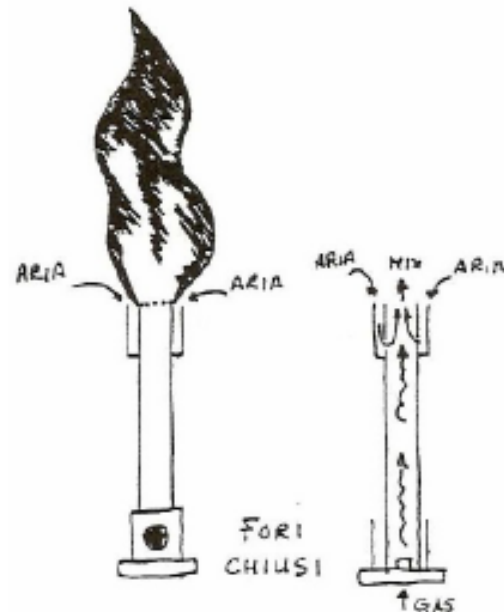


BECCO BUNSEN

Fiamma riducente

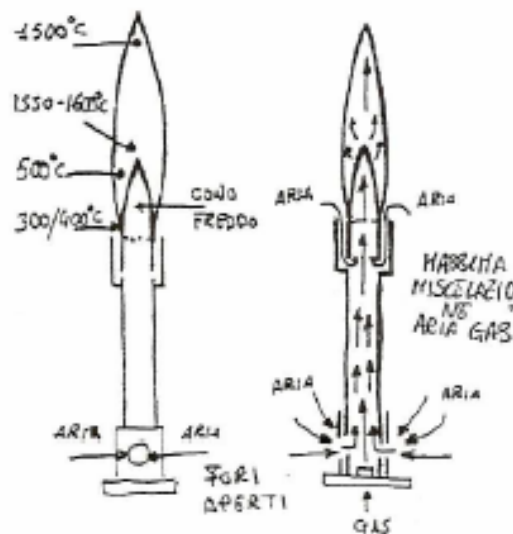
(fori dell'aria chiusi)

- fiamma luminosa, molto visibile (di colore giallo-arancio)
- poco stabile
- non rumorosa
- ricca di residui carboniosi (di "fuliggine" che annerisce i recipienti)
- non raggiunge alte temperature (ca 300°C)



Per passare dalla fiamma riducente alla fiamma ossidante si ruota la ghiera forata alla base del camino, in modo che i fori dell'aria siano aperti

BECCO BUNSEN



Fiamma ossidante

- fiamma poco luminosa (poco visibile debolmente colorata di blu-azzurro)
- molto stabile, con la tipica forma a punta di lancia che presenta un cono interno freddo
- rumorosa (emette un leggero sibilo)
- non lascia residui carboniosi (il gas brucia con una grande quantità di aria per cui la combustione è ottimale)
- raggiunge alte temperature (ca 1600°C)

La fiamma ossidante deve avere un'altezza di 6-8 cm, e il cono interno di 3-4 cm
Per regolare l'altezza della fiamma e del cono interno si agisce sulla valvola a spillo

BECCO BUNSEN

Accensione del Bunsen

- 1- Controllare che il rubinetto giallo del gas sul banco da lavoro, la valvola a spillo e i fori dell'aria alla base del Bunsen siano tutti chiusi
- 2- Aprire il rubinetto giallo del gas sul bancone, PREMERE e RUOTARE in senso antiorario
- 3- Aprire leggermente la valvola a spillo (i fori dell'aria alla base del Bunsen sono sempre chiusi, si deve accendere con la fiamma riducente)
- 4- Azionare con un dito il pulsante di sblocco della valvola di sicurezza, tenendolo premuto mentre con l'altra mano si deve avvicinare con cautela la fiamma dell'accendino al bruciatore
NB Durante questa fase è fatto obbligo stare a debita distanza con il viso e i capelli dal bruciatore del Bunsen, non posizionarsi sopra ad esso
- 5- Una volta accesa la fiamma del Bunsen mantenere premuto il pulsante di sblocco della valvola di sicurezza ancora qualche secondo, in modo tale che la sonda lambita dalla fiamma possa scaldarsi e mantenere sbloccata la valvola di sicurezza
- 6- La fiamma del Bunsen appena accesa deve essere riducente (luminosa) ben visibile, e non più alta di 6-8 cm

BECCO BUNSEN

ATTENZIONE

- Tutte le volte che il Bunsen è acceso e non viene impiegato la fiamma deve essere riducente, ben visibile
- Il Bunsen acceso va posizionato a debita distanza da dove si lavora, né troppo vicino al bordo del banco di lavoro, o ai pozzetti posteriori del banco
- Tutte le volte che il Bunsen viene utilizzato per scaldare, per fare l'analisi alla fiamma o per altre operazioni, deve essere usato con la fiamma ossidante (non luminoso) e devono essere usate le zone della fiamma più idonee a secondo della temperatura necessaria
- Tutte le volte che il Bunsen viene impiegato è assolutamente vietato tenere sul banco di lavoro bottiglie o recipienti contenenti prodotto infiammabili o comburenti, anche se sono chiusi
- Non si deve mai rivolgere il Bunsen verso di sé o verso i colleghi durante la fase di accensione o durante le altre operazioni

Spegnimento

- 1- si chiudono i fori dell'aria; 2 - si chiude la valvola a spillo;
- 3 - si chiude il rubinetto giallo sul banco di lavoro; 4 - si mette in ordine il banco

BECCO BUNSEN

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:



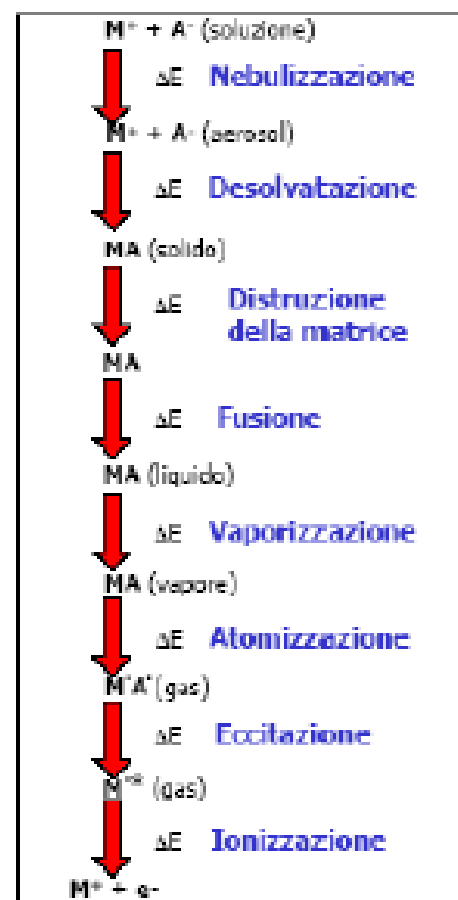
il carbonio è responsabile della colorazione della fiamma.

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



SAGGIO ALLA FIAMMA

Fenomeni che si verificano durante
l'atomizzazione in una fiamma di una
soluzione contenente l'analita in forma
ionica (M^+) e un controione (A^-)



SAGGIO ALLA FIAMMA

Il saggio alla fiamma è una semplice tecnica di analisi qualitativa per verificare la presenza di ioni di metalli alcalini, alcalino terrosi, e di alcuni metalli di transizione

Si basa sull'emissione di luce di determinate frequenze (e quindi colore) da parte degli atomi di un campione, eccitati per via termica



Sfruttando il riscaldamento con la fiamma (nel nostro caso becco Bunsen) si può effettuare un'analisi di emissione

L'apporto di energia è limitato e si possono evidenziare solo poche sostanze (le più volatili), cioè metalli o ioni alcalini o alcalino-terrosi

SAGGIO ALLA FIAMMA

Esecuzione pratica

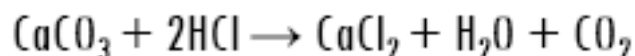
- 1 - Si prelevano piccole quantità dei sali in analisi, disponendole nell'apposito contenitore (vetrino da orologio o piastra in porcellana)
 - 2 - Si prende un filo di Pt e si provvede alla sua pulizia inumidendolo con HCl e portandolo nella fiamma ossidante del Bunsen. Tale operazione è completa quando la fiamma appare incolore
 - 3 - Si inumidisce nuovamente il filo di Pt con l'acido, si raccolgono sulla punta alcuni cristalli del primo sale in analisi e si osservano il colore e i caratteri della fiamma
- L'acido cloridrico ha la funzione di permettere l'adesione al filo dei cristalli del sali e di trasformare lo stesso, qualora già non lo fosse, in un cloruro (particolarmente volatile)
 - Ripetere l'esperienza su tutti i sali a disposizione, avendo cura di pulire accuratamente il filo di Pt ogni volta.
 - Completate le analisi singole dei composti, si mescolano a due a due e si individuano quali elementi sono presenti nel miscuglio, grazie alla colorazione che impartiscono alla fiamma
 - Si utilizzi un vetrino al cobalto per filtrare la luce gialla del sodio

SAGGIO ALLA FIAMMA

HCl assume particolare importanza: i composti che contengono gli elementi, che sono in grado di manifestare la loro colorazione, devono trovarsi nella fiamma allo stato gassoso

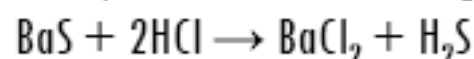
HCl ha la funzione di permettere l'adesione al filo di Pt dei cristalli del sale e di trasformare lo stesso, qualora già non lo fosse, in un cloruro, sale particolarmente volatile (che evapora facilmente)

es. il carbonato di calcio, che non è volatile e quindi non darebbe alcuna colorazione, è trasformato in cloruro di calcio



L'analisi viene effettuata in fiamma ossidante (più elevate temperature), può essere necessario, in alcuni casi un passaggio preliminare in fiamma riducente

es. poiché il solfato di bario è estremamente insolubile e poco volatile, per il riconoscimento alla fiamma è necessario metterlo prima in fiamma riducente e poi procedere normalmente



COLORE

Colore	Elemento
giallo-persistente	Na (persistente nasconde quella degli altri elementi)
violetto (dietro al vetro al Co, rosso-carminio)	K
violetto chiaro	NH_4^+
rosso-carminio	Li
rosso-arancio (a sprazzi)	Ca (Sr)
verde	Ba (compare in ritardo, poi persiste), Cu (immediata e persistente), B (Bi, Mn, fosfati, cianuri)
celeste pallido	Pb, As, Sb, Bi

COLORE



sodio



bario



potassio



calcio



litio



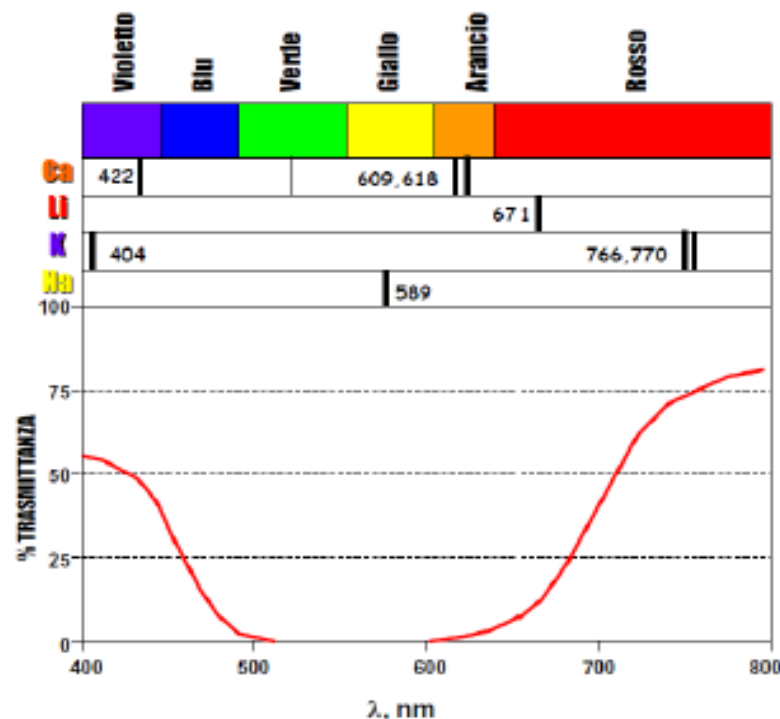
stronzio



rame

SAGGIO ALLA FIAMMA

Spettro di trasmittanza del filtro ottico al Co e linee di emissione di alcuni elementi



curva di trasmittanza del vetro al cobalto

K: violetto, si manifesta subito ed è poco evidente
E' ben visibile con vetro azzurro al Co

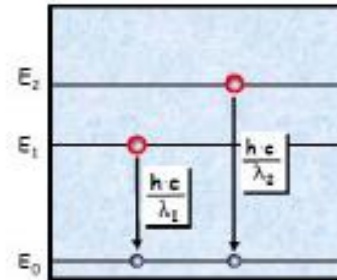
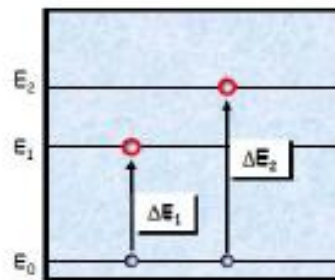
SAGGIO ALLA FIAMMA

Spettroscopia - Interazione tra energia e materia

A temperatura ambiente atomi e molecole si trovano nello stato fondamentale a minima energia

Se viene somministrata loro una opportuna quantità di energia, si passa ad uno stato eccitato a maggiore energia (assorbimento)

es. calore, radiazione elettromagnetica, scarica elettrica, ecc...



Lo stato eccitato non è stabile e dura per tempi brevissimi, perché atomi e molecole tendono a tornare nello stato di partenza, restituendo all'ambiente l'energia assorbita

Se tale restituzione avviene sotto forma di energia radiante, si parla più propriamente di

emissione

SAGGIO ALLA FIAMMA

Spettroscopia - Interazione tra energia e materia

Il tipo di spettro che si osserva dipende dalla composizione e dallo stato delle sostanze responsabili dell'emissione

- spettro continuo, sono presenti radiazioni di tutte le frequenze (es. la luce bianca di una lampadina ha uno spettro continuo nel visibile; ioni o atomi di un solido incandescente: le molecole esistono in una grande quantità di stati di eccitazione con energie che differiscono poco l'una dall'altra e perciò emettono spettri a banda, che constano di molte righe ravvicinate)
- spettro discontinuo, mancano alcune radiazioni, quindi p uno spettro a righe (atomi o molecole eccitati allo stato gassoso: sono isolati in modo sufficiente da potersi comportare indipendentemente)



Spettro a bande
sostanze gassose allo
stato di molecole

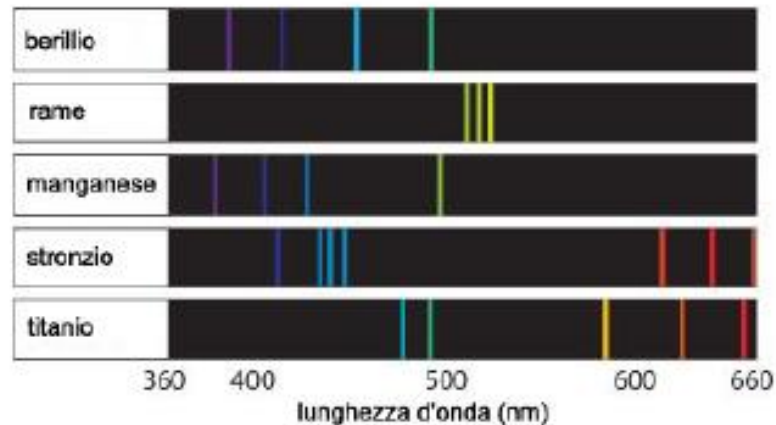
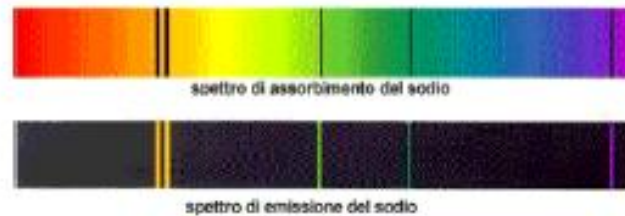


Spettro a righe
sostanze gassose allo
stato di atomi o ioni

SAGGIO ALLA FIAMMA

Spettroscopia a righe

Poiché ogni elemento ha una sua configurazione elettronica caratteristica lo spettro delle radiazioni emesse sarà esso stesso unico e caratteristico di ciascun elemento



SAGGIO ALLA FIAMMA

RIEPILOGO

- Ogni tipo di radiazione elettromagnetica (compresa la luce visibile) si può rappresentare sia come onda avente una certa frequenza (ν) sia come particella (fotone) con un'energia correlata alla frequenza
- Atomi, ioni o molecole esistono solo in stati discreti di energia: ogni particella ha un insieme unico di livelli energetici permessi. Lo stato energetico a più bassa energia è lo stato fondamentale
- Gli atomi e le molecole interagiscono soltanto con particolari radiazioni, cioè quelle che permettono di passare da stati a energia minore a stati a energia maggiore (assorbimento) o da stati a energia maggiore a stati a energia minore (emissione)
- Dall'energia assorbita o emessa sotto forma di radiazione si possono ricavare moltissime informazioni sulla natura e le proprietà di sistemi atomici e molecolari

SAGGIO ALLA FIAMMA

COLORE	ELEMENTI	OSSERVAZIONI
GIALLO 587-589 nm	Na	La colorazione compare anche alla base della fiamma ed è molto persistente; nasconde quella del K, Li, Ca, ecc...
VIOLETTO violetto 404 nm rosso: 766-770 nm	K	Immediata alla base della fiamma; se è presente Na bisogna osservare la fiamma attraverso un vetrino al cobalto: la colorazione del Na è assorbita e rimane quella del K rosso porpora.
ROSSO ARANCIO 609-618 nm	Ca	Colorazione a sprazzi appena si porta alla fiamma. Mai persistente. Grigio-verde attraverso il vetrino al cobalto.
ROSSO VIVO 671 nm	Li	Colorazione immediata e persistente alla base della fiamma. Può confondersi col K attraverso il vetrino al cobalto. Specifico in assenza di Sr.
ROSSO SCARLATTO 603-606 nm	Sr	Sprazzo iniziale e colorazione persistente più tardi. Specifico in assenza di Li.
VERDE PALLIDO 487-553 nm	Ba	La colorazione compare in ritardo nella sola zona di fusione ed è molto persistente. (Differenza dal Cu).
VERDE BOTTIGLIA	Cu	Immediata e persistente alla base della fiamma. Può confondere tutte le altre colorazioni verdi. Il CuCl_2 dà una fiamma azzurro-celeste e poi verde.



TABELLA DELLE ANALISI DEI SALI:

Simbolo	Composto	Forma e colore	Colore su fiamma	Persistenza
Cu^{++}	Sale di rame	Farinoso/Azzurro	Azzurro, blu, verde con scintillii	Poca
Ba^{++}	Bario	Cristallino/Bianco	Verde pallido	Poca
Na^+	Sodio	Cristallino/Bianco	Giallo/Arancio	Molta
Li^+	Litio	Farinoso/Bianco	Rosso porpora	Molto
K^+	Potassio	Cristallino/Bianco	Viola/Lilla	Nella norma
Ca^{++}	Calcio	Farinoso/Bianco	Rosso mattone a sprazzi	Poco
Na^+K^+	Sodio+Potassio	Farinoso/Bianco	Arancio con sprazzi lilla	Molto
Sr^{++}	Stronzio	Cristallino/Bianco	Rosso carminio	Nella norma

SCHEMA DELL'ESECUZIONE DELL'ESPERIMENTO:

Prendere bacchetta con filo di nichel-cromo

Immergerla nell'acido cloridrico



Sottoporlo alla fiamma



La fiamma cambia colore? _____

Si

↓No

Prendere un cristallo del sale da sottoporre alla fiamma.



Osservare il colore della fiamma, la durata e la persistenza.



Ripetere il procedimento per ogni sostanza.

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:

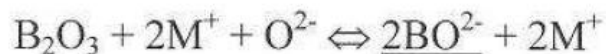
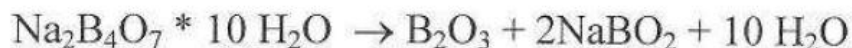
- Solfati fusi: $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{O}^{2-}$
- Nitrati fusi: $\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}^{2+} + \text{O}^{2-}$
- Carbonati fusi: $\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$

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

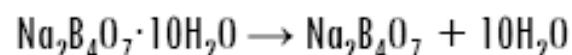
PERLE AL BORACE

Il saggio alla perla al borace si basa sul fatto che il tetraborato sodico decaidrato (o borace, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) allo stato fuso reagisce con i composti di vari metalli formando sostanze vetrose di colore caratteristico.

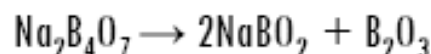
Procedimento

1 - Si ripiega a occhiello l'estremità del filo di platino, si arroventa e si immerge nel borace per farvene aderire una piccola quantità

2 - Si riporta il filo nella zona superiore di ossidazione della fiamma, lasciando fondere il borace. Il sale si rigonfia perdendo acqua di cristallizzazione e si contrae formando una massa vetrosa



3 - Si ripete l'operazione fino a formazione di una perla vetrosa, trasparente e incolore di metaborato di sodio e anidride borica

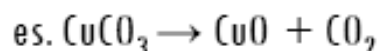
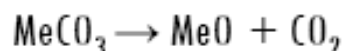


PERLE AL BORACE

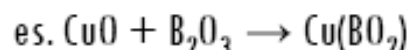
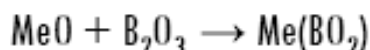
Continua... Procedimento

- 4- Si porta la perla ancora calda a contatto con la sostanza da esaminare (poca)
- 5 - Si scalda di nuovo fino a fusione nella zona di ossidazione e si osserva il colore della perla sia a caldo sia a freddo
- 6 - Si scalda poi la perla nella zona inferiore di riduzione , e si osserva sempre il colore a caldo e a freddo

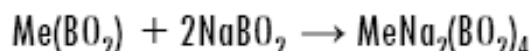
I sali di alcuni metalli subiscono decomposizione termica con formazione dei corrispondenti ossidi basici



L'anidride borica reagendo con gli ossidi metallici produce i metaborati dei rispettivi cationi



I metaborati dei metalli reagendo con il metaborato sodico formano sali doppi con colorazione caratteristica



PERLE AL BORACE

Elemento	Fiamma ossidante		Fiamma riducente	
	a caldo	a freddo	a caldo	a freddo
Cu	verde	verdazzurra	incolore	rosso-bruna
Co	azzurra	azzurra	azzurra	azzurra
Mn	violetta	rosso-violetta	incolore	rosa
Ni	violetta	rosso-bruna	grigia	grigia
Cr	giallo-rossa	verde	verde	verde
Fe	giallo-rossa	incolore	verde	verde
Bi	gialla	incolore	grigia	grigia
Pb	gialla	incolore	grigia	grigia

OPERAZIONI PRELIMINARI

Esame organolettico

aspetto
colore
odore
sapore

Triturazione e polverizzazione

mortaio

Ottenimento di un campione omogeneo

campionamento

Suddivisione del campione in quattro porzioni

- saggi preliminari
- ricerca dei cationi
- ricerca degli anioni
- ricerche supplementari, controlli, ecc...

analisi per via secca

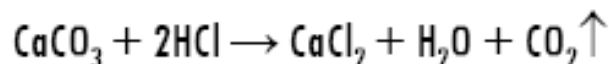
prove di solubilità

PROVE DI SOLUBILITA'

- in acqua (con misura del pH)
- in HCl diluito
- in HCl concentrato

Anche il primo passaggio per effettuare l'analisi per via umida: si porta in soluzione, mediante opportuni solventi, il materiale da analizzare

Quando il campione è insolubile in acqua, si ricorre al trattamento a freddo o a caldo con "reattivi solventi" (acidi, basi, ossidanti) capaci di trasformare la sostanza insolubile in un'altra solubile



PROVE DI SOLUBILITA'

Dissoluzione frazionata

Quando, con un determinato solvente si ottiene soltanto una solubilizzazione parziale, il residuo indisciolto viene successivamente trattato con altri reattivi più "energici" fino alla solubilizzazione totale del campione

Dopo ogni trattamento si deve separare il liquido dal residuo e ci si devono unire alla fine le varie frazioni disciolte, dopo aver eventualmente eliminato i reattivi solventi che disturberebbero il procedimento di analisi

H₂O

HCl

HNO₃

acqua regia (HCl:HNO₃)

sia a freddo che a caldo (bagno maria)

PROVE DI SOLUBILITA'

Solubilità in acqua deionizzata (misura del pH)

Generalmente sintomatica di sali alcalini (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+) e/o di anioni quali nitrati, acetati, sali acidi, acidi, ecc...

Se il campione è solubile si può escludere la presenza del residuo insolubile:

- cationi e anioni che danno origine a sali poco solubili:

- Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} con alogenuri

- Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} con solfati, fosfati, carbonati, cromati, ecc...

- cationi che formano idrossidi o ossidi poco solubili (es. Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+})

La misura del pH può indicare la presenza di: acidi, sali acidi, sali ad idrolisi acida, sali ad idrolisi neutra, sali a idrolisi basica, sali basici, idrossidi, ecc...

Misura del pH

Uso della cartina indicatrice: toccare con la punta della bacchetta bagnata con la soluzione un pezzo di carta indicatrice e confrontare il colore con la scala cromatica



PROVE DI SOLUBILITA'

Solubilità in HCl diluito

Se il campione è insolubile in acqua deionizzata a freddo e a caldo

si testa la solubilità in HCl diluito:

- senza effervescenza: ossidi, sali basici, idrossidi cationi diversi da: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , che precipiterebbero come cloruri bianchi insolubili e diversi da Sb^{3+} e Bi^{3+} , i quali precipiterebbero in forma di MeOCl bianchi
- con effervescenza: $\text{H}_2\text{S}\uparrow$, visibile su cartina all'acetato di piombo (solfuri); $\text{SO}_2\uparrow$, visibile su cartina allo iodio (residuo di zolfo insolubile); $\text{NO}\uparrow$, incolore e di odore caratteristico (nitriti); $\text{CO}_2\uparrow$, incolore e inodore, verificabile per gorgogliamento in acqua di barite (carbonati e bicarbonati); $\text{Cl}_2\uparrow$, visibile su cartina amido-bromurata e amido-iodurata (ipocloriti)

Solubilità in HCl diluito

Se il campione è insolubile in HCl diluito a freddo e a caldo

si testa la solubilità in HCl concentrato: senza effervescenza, sali di As, Sb, Sn, Bi, ecc. . . ; con effervescenza, stesso di HCl diluito

Se solubile in HCl diluito e concentrato si esclude la presenza di cationi del I gruppo e del residuo insolubile

SAGGI PRELIMINARI

Analisi per via secca

Analisi di emissione (saggi alla fiamma)

Reazioni allo stato fuso (saggi alle perle)

Comportamento al riscaldamento
(saggi in tubicino con o senza reattivi)

SAGGI IN 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
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 IN TUBICINO

Saggi al tubicino

- esame del comportamento della sostanza al calor rosso (nessun cambiamento, 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 IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

- Nessun cambiamento

 - ossidi di metalli alcalini, alcalino-terrosi, molti silicati...

- 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

- Carbonizzazione e svolgimento di vapori

 - Sostanze organiche**

- Decrepitazione

 - cloruri alcalini

 - solfato potassico

 - sostanze contenenti acqua di interposizione

SAGGI IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

- Cambiamento di 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 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 IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

- Cambiamento di colore

Ossido	Colore a temperatura ambiente	Colore ad alta temperatura
ZnO	bianco	giallo intenso
TiO_2	bianco	giallo pallido
PbO	giallo	rosso cupo (fusione)
Fe_2O_3	rosso scuro	nero
Cr_2O_3	verde bottiglia	grigio
HgO	giallo o rosso aranciato	nero (decomposizione)

SAGGI IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

- Formazione di gas e vapori

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

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)

SAGGI IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

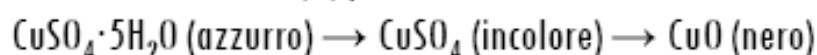
- Formazione di gas e vapori

I sali idrati, riscaldati in tubicino al calor rosso, perdono l'acqua di cristallizzazione, che condensa in goccioline sulle pareti fredde

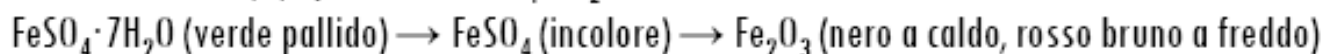
Resta un residuo di sale anidro, spesso di colore assai differente da quello del sale idrato

Per ulteriore riscaldamento può aver luogo la decomposizione del sale anidro a ossido

Es. il solfato di rame(II) pentaidrato



il solfato di ferro(II) eptaidrato, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



il nitrato di cobalto esaidrato



SAGGI IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

- Formazione di gas e vapori

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

Es. 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 sublimano inalterati, sono tutti instabili al calore

SAGGI IN TUBICINO

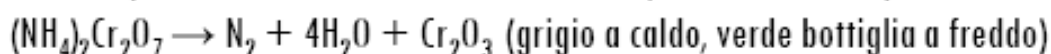
Comportamento al riscaldamento

- Formazione di gas e vapori

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 in verdastro 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

Ad esempio, il bicromato di ammonio si decompone secondo l'equazione:



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 IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

- Formazione di gas e vapori

GAS O VAPORI	SINTOMI ANALITICI
bianchi di odore ammoniacale	NH_4Cl o NH_4NO_3
giallo-verdi chiari, di odore aggressivo e soffocante	$\text{Cl}_2 \uparrow$ da cloruri termolabili
rossi-bruni, di odore aggressivo e soffocante	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow$ da nitrati o nitriti
viola, di odore tipico	$\text{I}_2 \uparrow$ da iodio o ioduri
incolori, di odore agliaceo	$\text{As} \uparrow$ da composti arseniacali
incolori di odore di aceto	$\text{CH}_3\text{COOH} \uparrow$ da acetati
incolore di odore ammoniacale	$\text{NH}_3 \uparrow$ da sali di ammonio
incolore di odore di uova marce	$\text{H}_2\text{S} \uparrow$ da solfuri
incolori di odore soffocante di zolfo bruciato	$\text{SO}_2 \uparrow$ da solfiti, tiosolfati

SAGGI IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

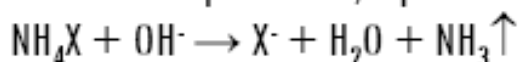
- Formazione di un sublimato sulle pareti della provettina

Alcune sostanze, portate al calor rosso, vaporizzano indecomposte, con o senza fusione

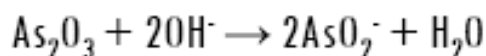
I vapori che si formano condensano in cristalli minuti sulle pareti fredde del tubicino, dando luogo a sublimati spesso caratteristici

Sublimati bianchi

Gli alogenuri di ammonio (NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I) danno luogo senza fondere a sublimati bianchi solubili in acqua fredda, e per trattamento con NaOH sviluppano ammoniaca



L'anidride arseniosa As_2O_3 dà luogo ad un sublimato bianco praticamente insolubile in acqua fredda, e che non sviluppa alcuna colorazione con NaOH , ma si scioglie con odore agliaceo



SAGGI IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

- Formazione di un sublimato sulle pareti della provettina

Sublimati bianchi

Il cloruro mercurioso o calomelano (Hg_2Cl_2) sublima senza fondere; il sublimato è di colore bianco tendente al grigio,

con aggiunta di ammoniaca, nero: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} + \text{Hg} + \text{NH}_4\text{Cl}$

con aggiunta di idrossidi alcalini, nero: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HgO} + \text{Hg} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

Il cloruro mercurico HgCl_2 (sublimato corrosivo) fonde sviluppando abbondanti vapori, che condensano in un sublimato bianco

Questo non dà alcuna reazione con ammoniaca,

ma con soluzioni di idrossidi alcalini, giallo intenso alcalini:

$\text{HgCl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HgO (giallo)} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

SAGGI IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

- Formazione di un sublimato sulle pareti della provettina

Sublimati gialli

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

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 freggi con una bacchettina di vetro a spigolo vivo

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, innescando con lo sfregamento o con un germe della modificazione stabile)

SAGGI IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

- Formazione di un sublimato sulle pareti della provettina

Sublimati neri

Hg dà un sublimato grigio sotto forma di minutissime goccioline

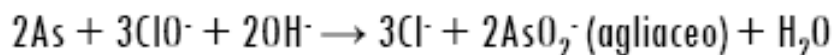
Ottenuto anche per decomposizione di alcuni composti (Hg_2Cl_2 , H_2S con sublimato nero splendente)

I dà un sublimato grigio nerastro che, per ulteriore riscaldamento, sviluppa vapori violetti

As e Sb danno sublimati neri

trattando con NaClO

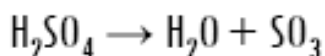
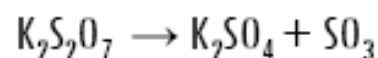
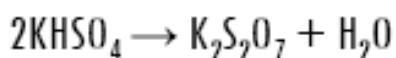
Sb insolubile



SAGGI IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

- Saggio con acido solforico concentrato, o con bisolfato potassico (meno sensibile)



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 colora in rosa un pezzo di carta da filtro imbevuta di una soluzione di fluoresceina);

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 (falso positivo per nitrati e bromuri): $\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2$

SAGGI IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

- 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.

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 IN TUBICINO

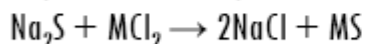
Comportamento al riscaldamento

- 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: $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_5$

Per ulteriore riscaldamento il pentasolfuro sodico si decompone a sua volta in solfuro e zolfo elementare: $\text{Na}_2\text{S}_5 \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 4\text{S}$

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);
- c) sublimato nero nettamente separato dalla massa fusa: indica la presenza di mercurio (HgS)

SAGGI IN TUBICINO

Comportamento al riscaldamento

- Saggio con tiosolfato sodico

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

E' consigliabile eseguire sempre una prova in bianco

Fusione su Carbone

La prova consiste nel riscaldare la sostanza in esame, posta in una piccola cavità scavata in un pezzo di carbone (preferibilmente di taglio o di storta), con il dardo della fiamma. Si formano caratteristici depositi di ossidi (aureole) nelle parti fredde intorno al punto riscaldato. Spesso si impiega una miscela della sostanza con carbonato sodico che trasforma i sali presenti in carbonati, facilitando così la formazione degli ossidi. È preferibile per questa prova impiegare il residuo del trattamento al tubicino, privo delle sostanze volatili (sali di mercurio e di ammonio) che darebbero aureole bianche.

Il dardo si ottiene con l'impiego del cannello ferruminatorio (fig. 4), posto in generale in mezzo alla fiamma del becco BUNSEN. Soffiando con continuità si ottiene un dardo ossidante blu con punta ben netta (fig. 5).

Si possono riconoscere i seguenti elementi:

a) Aureola bianca

Arsenico: aureola facilmente volatile; fumi di odore agliaceo.

Antimonio: aureola meno volatile, forti fumi. Lasciando cadere sull'aureola una goccia di una soluzione molto diluita di nitrato di cobalto e arroventando, si osserva un colore verde-sporco.

b) Aureola gialla

Piombo: aureola giallo-citrina a caldo, gialla a freddo. Spesso si ottiene,

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).

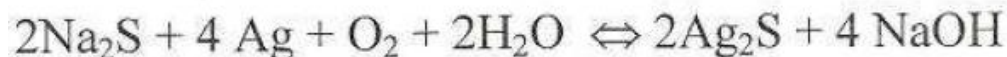
La miscela, inumidita con una goccia di acqua, è introdotta in una piccola cavità praticata nel carbone, successivamente ricoperta con poca polvere di carbone e portata all'azione della fiamma, consente di osservare le colorazioni delle aureole.

- 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:



per azione riducente del carbone, un globuletto metallico che riga la carta.

Zinco: aureola gialla a caldo, bianca a freddo. Arroventata con nitrato di cobalto dà colore giallo-verde (verde di RINNMANN).

Bismuto: aureola giallo-arancio a caldo, giallo-citrina a freddo. Spesso si forma un globulo metallico fragile.

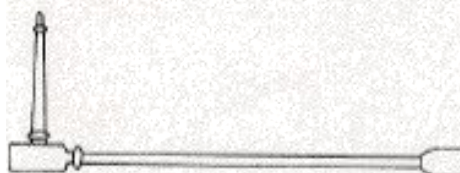


Fig. 4. - Cannello ferruminatorio.

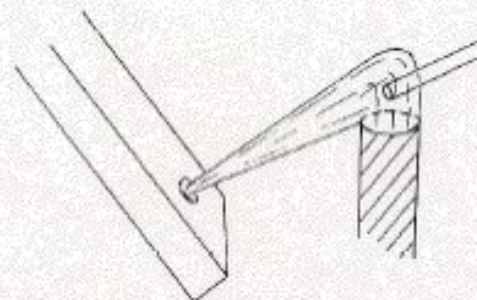


Fig. 5. - Esecuzione del saggio al carbone.

Stagno: aureola poco volatile giallo-debole a caldo, bianca a freddo. Arroventata con nitrato di cobalto dà colore blu-verde. A volte si forma un globulo metallico duttile.

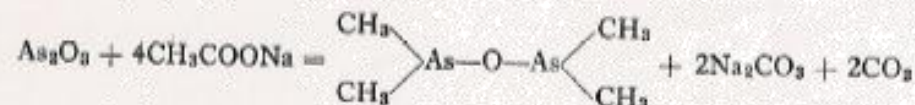
c) Aureola bruno-rossa (penna di pavone)

Cadmio

Anche argento, oro, rame e ferro possono dare aureole che sono però difficilmente ottenibili, data la bassa volatilità degli ossidi di questi metalli. Se la massa residua è bianca, si inumidisce con nitrato di cobalto e si arroventa di nuovo. In presenza di *magnesio* si ottiene un colore rosa-carne, in presenza di *alluminio* un colore blu (azzurro di THENARD) comune però alla silice e ai fosfati.

È evidente che la presenza di più di un elemento nel saggio al carbone è difficilmente apprezzabile.

Prova speciale per l'arsenico. - Mescolando la sostanza con carbonato sodico e acetato sodico e scaldandola sul carbone, in presenza di arsenico si sviluppa ossido di cacodile (velenoso!) di odore nauseante:



ALTRI SAGGI PRELIMINARI

Saggio del mantello blu

Assai sensibile ed estremamente specifico, dato da tutti i composti dello Sn. Nessun elemento eventualmente presente può interferire, salvo al più l'arsenico, in presenza del quale la sensibilità può diminuire notevolmente

Versare in un becher 4-5 ml di acido cloridrico concentrato ed una punta di spatola della sostanza in esame (SnCl_2)

Riempire con acqua fredda una provetta cilindrica ben pulita all'esterno e, tenendola con le pinze di legno, usarla per agitare il contenuto del becher

Mentre si agita, aggiungere nel becher un granulo di zinco metallico: avrà luogo un abbondante sviluppo di idrogeno. Continuare ad agitare per qualche secondo

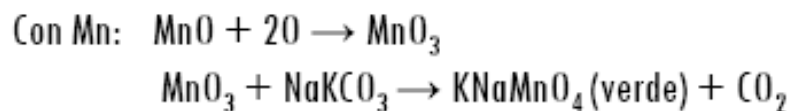
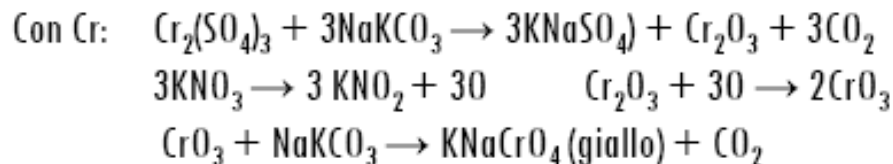
Portare il fondo della provetta sulla fiamma del becco Bunsen: in presenza di stagno il fondo della provetta appare avvolto da un caratteristico mantello aderente di fiamma blu, visibilissimo in ambiente poco illuminato

Non si conoscono né l'origine della colorazione né il ruolo svolto dall'idrogeno nascente nella reazione

ALTRI SAGGI PRELIMINARI

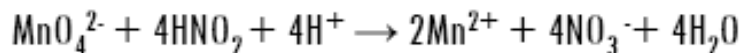
Saggio sul coccio

In capsula di porcellana sostanza incognita con 1 parte di KNO_3 (ossidante) e 3 parti di KNaCO_3 (fondente)



Con Cr e Mn contemporaneamente, il verde copre il giallo

Aggiunta di acqua o acido acetico diluito, scomparsa l'effervescenza



permane solo la colorazione del cromato

