

## Saggio al tubicino – Parte prima

### *Premessa*

Il saggio al tubicino permette di esaminare il comportamento delle sostanze al riscaldamento consentendo di ricavare in molti casi informazioni sulla presenza o meno di determinati elementi. La sostanza viene riscaldata in un tubicino da saggio (da cui il nome) da sola o in presenza di altre sostanze.

I fenomeni che possono essere osservati sono di seguito riportati.

### *I. Esame del comportamento della sostanza al calor rosso*

#### 1. Cambiamento reversibile del colore

Il cambiamento reversibile del colore al variare della temperatura (*termocromismo*) è una proprietà tipica, ma non esclusiva, di numerosi ossidi che, ad alta temperatura, hanno un colore nettamente diverso da quello a temperatura ambiente.

Il cambiamento del colore può essere dovuto sia a transizioni ordine-disordine (ossia al passaggio da una fase solida a struttura ordinata ad un'altra fase solida a struttura parzialmente disordinata), sia a cambiamenti della geometria di coordinazione del metallo (anche questi di solito associati a cambiamento di fase). La presenza di impurezze può influire sensibilmente sulle variazioni di colore.

Ossido	Colore	
	a temperatura ambiente	Ad alta temperatura
ZnO	Bianco	Giallo intenso
TiO <sub>2</sub>	Bianco	Giallo pallido
PbO	Giallo	Rosso cupo (fusione)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rosso scuro	Nero
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Verde bottiglia	Grigio
HgO	Rosso aranciato	Nero (decomposizione)

#### 2. Fusione

La fusione del campione in esame durante il saggio al tubicino è di per sé poco diagnostica, in quanto sono numerose le sostanze che fondono prima ancora di raggiungere il calor rosso. 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.

#### 3. Formazione di sublimati

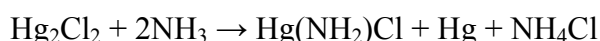
Alcune sostanze, portate al calor rosso, vaporizzano indecomposte, con o senza fusione. I vapori che si formano condensano in cristalli minuti sulle pareti fredde del tubicino, dando luogo a sublimati spesso caratteristici.

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.

Gli alogenuri di ammonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ) danno luogo senza fondere a sublimati bianchi solubili in acqua fredda.

L'anidride arseniosa  $\text{As}_2\text{O}_3$  dà luogo ad un sublimato bianco praticamente insolubile in acqua fredda, e che non sviluppa alcuna colorazione con ammoniaca o con soluzioni di idrossidi alcalini.

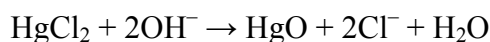
Il cloruro mercurioso o calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) sublima senza fondere; il sublimato è di colore bianco tendente al grigio. Il colore diventa, però, nero per aggiunta di ammoniaca diluita, in quanto il cloruro mercurioso si disproporziona a cloruro amidomercurico e mercurio metallico (finemente suddiviso e quindi di colore nero):



Anche il trattamento con soluzioni di idrossidi alcalini dà luogo ad una analoga reazione, con comparsa della stessa colorazione nera:



Il cloruro mercurico  $\text{HgCl}_2$  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:



che porta alla formazione di ossido di mercurio giallo.

Lo ioduro mercurico  $\text{HgI}_2$  è a temperatura ambiente una polvere rossa. Riscaldato in tubicino dà luogo ad un sublimato giallo, che a freddo diventa rapidamente rosso quando lo si freggi con una bacchettina di vetro. Il cambiamento di colore del sublimato, utile per l'identificazione, è dovuto ad una trasformazione di fase (la modificazione cristallina gialla, meno stabile a bassa temperatura, si trasforma in quella rossa più stabile), trasformazione che viene innescata dallo sfregamento o dal contatto con un germe della modificazione più stabile.

#### *Precauzioni e operazioni preliminari*

Indossare gli occhiali di sicurezza. Effettuare i saggi sotto cappa aspirante.

#### *Saggio al tubicino*

Introdurre una piccola quantità della sostanza in esame nel fondo di un tubicino pulito e ben asciutto, evitando che qualche particella resti aderente alle pareti.

Portare gradualmente al calor rosso il fondo del tubicino, tenendolo mediante l'uso delle pinze di legno obliquamente sulla fiamma del becco Bunsen.

Fare attenzione a scaldare soltanto il fondo del tubicino, in modo che i vapori eventualmente sviluppati possano condensare sulle pareti fredde.

Eseguire i saggi relativi a:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ .