

33

G. NATTA e A. FERRARI

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE  
- BIBLIOTECA  
Categoria **E 2**  
Posizione **50**  
Inventario .....

# CHIMICA ANALITICA

(ANALISI CHIMICA DEI PRODOTTI INDUSTRIALI)

PROPRIETÀ RISERVATA



1928  
LIBRERIA EDITRICE POLITECNICA  
DI CESARE TAMBURINI FU CAMILLO  
MILANO  
PIAZZA CAVOUR, 2 - VIA G. PASCOLI, 64

## INDICE

### **Analisi dei prodotti industriali**

Introduzione . . . . .	pag.	1
Prelevamento del campione . . . . .	"	8
Metodi di analisi chimica . . . . .	"	11
Analisi gravimetrica . . . . .	"	12
Pesata . . . . .	"	19
Calcolo del risultato delle analisi . . . . .	"	23
<b>Principali determinazioni gravimetriche</b> . . . . .	"	24
Determinazione dell'acqua . . . . .	"	24
Principali metodi di determinazione gravimetriche di alcuni anioni . . . . .	"	29
Analisi volumetrica . . . . .	"	31
Acidimetria e alcalimetria . . . . .	"	34
Metodi di ossidazione e riduzione . . . . .	"	36
<b>Acqua</b>		
Generalità . . . . .	"	40
Analisi delle acque dolci . . . . .	"	46
Analisi qualitativa . . . . .	"	48
Analisi quantitativa . . . . .	"	52
Circuiti di composizione di un'acqua potabile . . . . .	"	57
Acque minerali . . . . .	"	58
Radioattività . . . . .	"	61
Calcolo dei risultati dell'analisi . . . . .	"	61



Analisi di acque industriali e di rifiuto . . . . .	pag. 62
<b>Calci e cementi</b>	
Materie prime: calcari e marne . . . . .	" 68
Composizione delle calci idrauliche e dei cementi . . . . .	" 70
Analisi dei calcari . . . . .	" 72
<b>ANALISI DELLE CALCI E DEI CEMENTI</b>	
Calci aeree . . . . .	" 79
Calci idrauliche . . . . .	" 80
Cementi Portland . . . . .	" 81
Calcestruzzo in opera . . . . .	" 88
Cementi misti . . . . .	" 89
Cementi fusi . . . . .	" 91
Prodotti idraulificanti . . . . .	" 91
CESSO . . . . .	" 92
Analisi . . . . .	" 93
<b>Analisi dei combustibili solidi</b> . . . . .	" 94
Composizione dei carboni fossili . . . . .	" 96
Presa del campione . . . . .	" 99
<b>ANALISI CHIMICA IMMEDIATA</b> . . . . .	" 100
Determinazione delle materie volatili . . . . .	" 103
Determinazione dello zolfo . . . . .	" 105
<b>ANALISI ELEMENTARE</b>	
Carbonio e idrogeno . . . . .	" 107
Fosforo . . . . .	" 108
Azoto . . . . .	" 108
<b>DETERMINAZIONE DEL POTERE CALORIFICO</b> . . . . .	" 110
<b>Combustibili liquidi</b>	
<b>PETROLIO</b> . . . . .	" 114
Analisi del petrolio greggio e dei suoi derivati . . . . .	" 117
Tenore in acqua e impurezze meccaniche . . . . .	" 117
Punto di infiammabilità . . . . .	" 117
Densità . . . . .	" 119
Saggio di distillazione frazionata . . . . .	" 120

pag. 62	Determinazione della paraffina . . . . .	pag. 121
	Determinazione dell'asfalto . . . . .	" 121
" 68	Potere calorifico . . . . .	" 122
" 70	Acidità organica e inorganica . . . . .	" 122
" 72	Determinazione delle ceneri e dello zolfo . . . . .	" 123
	Solubilità . . . . .	" 124
" 79	BENZINA . . . . .	" 124
" 80	OLIO ILLUMINANTE . . . . .	" 126
" 81	OLII COMBUSTIBILI . . . . .	" 127
" 88	<b>Lubrificanti</b> . . . . .	" 130
" 89	Requisiti degli oli lubrificanti minerali e misti . . . . .	" 137
" 91	Oli per trasformatore . . . . .	" 138
" 91	<b>Combustibili gassosi</b> . . . . .	" 139
" 92	Presa del campione per l'analisi . . . . .	" 143
" 93	Apparecchi per l'analisi dei gas . . . . .	" 143
" 94	ANALISI DEI GAS - METODI CHIMICI - ASSORBIMENTO . . . . .	" 145
" 96	Determinazione dell'ossigeno . . . . .	" 146
" 99	Determinazione dell'ossido di carbonio . . . . .	" 147
" 100	Determinazione degli idrocarburi non saturi . . . . .	" 148
" 103	GAS NON ASSORBIBILI - Idrogeno . . . . .	" 149
" 105	Metano . . . . .	" 149
	Azoto . . . . .	" 149
" 107	Combustione delle miscele gassose . . . . .	" 150
" 108	APPARECCHI INDUSTRIALI PER L'ANALISI DEI GAS . . . . .	" 151
" 108	DETERMINAZIONE DEL POTERE CALORIFICO . . . . .	" 155
" 110	<b>Leghe metalliche</b> . . . . .	" 159
	Costituzione chimica delle leghe . . . . .	" 161
" 114	Relazione fra costituzione e proprietà fisiche . . . . .	" 162
" 117	Metodi chimico-fisici per lo studio delle leghe . . . . .	" 163
" 117	FERRO E SUE LEGHE	
" 117	Ghisa . . . . .	" 168
" 119	Acciaio . . . . .	" 170
" 120	Ferro . . . . .	" 173

Resa del campione per l'analisi . . . . .	pag. 173
Determinazione del carbonio . . . . .	" 174
Analisi completa di una lega di ferro . . . . .	" 177
Acciai speciali al manganese e al nichel . . . . .	" 179
Acciai al cromo . . . . .	" 180
Acciai al tungsteno e al molibdeno . . . . .	" 182
Ferro leghe più comuni . . . . .	" 182
<b>RAME E SUE LEGHE</b> . . . . .	" 184
Analisi degli ottoni . . . . .	" 187
Analisi dei bronzi . . . . .	" 188
<b>PIOMBO, STAGNO, ANTIMONIO E METALLI BIANCHI</b> . . . . .	" 191
<b>ALLUMINIO E SUE LEGHE</b> . . . . .	" 195
<b>ARGENTO E SUE LEGHE</b> . . . . .	" 197
<b>Concimi</b> . . . . .	" 200
Concimi fosfatici . . . . .	" 202
Concimi potassici . . . . .	" 207
Concimi azotati nitrici . . . . .	" 208
Concimi misti . . . . .	" 212
<b>Argille e terre</b> . . . . .	" 213
<b>Acidi inorganici</b> . . . . .	" 216
<b>ACIDO SOLFORICO</b> . . . . .	" 216
Materie prime per la fabbricazione dell'acido solforico	
Pirite . . . . .	" 220
Zolfo . . . . .	" 221
<b>ACIDO CLORIDRICO</b> . . . . .	" 222
<b>ACIDO NITRICO</b> . . . . .	" 223
<b>Composti dei metalli alcalini</b> . . . . .	" 225
<b>Composti dei metalli alcalino terrosi</b> . . . . .	" 228
<b>Composti dello zinco e del piombo</b> . . . . .	" 229
<b>Composti dell'alluminio</b> . . . . .	" 231



## INTRODUZIONE

*Questa seconda parte del nostro Corso di Chimica Analitica, che segue la prima, uscita lo scorso anno, tratta delle applicazioni dell'analisi chimica all'esame della composizione dei principali prodotti di uso industriale.*

*Essendo lo scopo di questo Corso soprattutto scolastico, sono stati trattati soltanto alcuni degli argomenti più importanti che maggiormente possono interessare un ingegnere industriale. Non si deve perciò pretendere di trovare qui esposti tutti i problemi che possono presentarsi al chimico analista. Si vuol solo dare un'idea complessiva dei metodi e delle applicazioni dell'analisi chimica industriale, che potrà essere utile anche a coloro che di queste operazioni non avranno da occuparsi in modo diretto, perchè possano razionalmente interpretare i dati analitici e richiedere al chimico le determinazioni quantitative realmente necessarie.*

*L'esposizione della materia corrisponde al corso svolto da uno di noi al R. Politecnico di Milano e per questo è stato particolarmente curato da E. Natta. Una parte del lavoro di raccolta è stato fatto da A. Baroni che vivamente ringraziamo.*

*Gli Autori*

*Milano - Maggio 1928.*

. . .	pag.	173
. . .	"	174
. . .	"	177
. . .	"	179
. . .	"	180
. . .	"	182
. . .	"	182
. . .	"	184
. . .	"	187
. . .	"	188
. . .	"	191
. . .	"	195
. . .	"	197
. . .	"	200
. . .	"	202
. . .	"	207
. . .	"	208
. . .	"	212
. . .	"	213
. . .	"	216
. . .	"	216
. . .	"	220
. . .	"	221
. . .	"	222
. . .	"	223
. . .	"	225
. . .	"	228
. . .	"	229
. . .	"	231



## Analisi dei Prodotti Industriali

### Introduzione

La conoscenza della composizione chimica della maggior parte dei prodotti di uso industriale ha assunto una importanza ormai indiscussa dal punto di vista pratico.

In molte industrie l'andamento economico delle lavorazioni, il rendimento e la bontà dei prodotti finiti sono essenzialmente legati al controllo continuo della composizione sia delle materie prime impiegate che dei prodotti lavorati. In molti casi pratici il valore di una merce è solo determinabile con la sua analisi e questa solo può con sicurezza garantirci dalle eventuali

s sofistichazioni e mistificazioni.

Spesso l'analisi, oltre che a stabilire la composizione e la quota di una sostanza, il suo stato di conservazione, le impurità che la accompagnano, può servire a determinare le possibili e le migliori utilizzazioni, essendo le proprietà di un corpo per lo più intimamente legate alla sua composizione chimica.

I nostri industriali, escluse rare eccezioni, non abbastanza si valsero sinora di questo potente strumento di indagine e di controllo, il cui impiego sistematico può arrecare vantaggi notevoli tecnici ed economici. Specialmente in questi ultimi anni, seguendo la necessità delle industrie di perfezionare le lavorazioni e di renderle sempre più razionali per combattere le concorrenze estere ed interne, l'importanza dell'analisi chimica è andata sempre più affermandosi. Si può dire che rari sono i rami delle industrie che non debbano direttamente o indirettamente servirsi.

Variatissimi sono i metodi, di cui si vale l'analisi dei prodotti industriali, e possono variare anche per la determinazione di uno stesso componente, a seconda della sostanza presa in esame, (ad es.: zolfo nella pirrite, o nel petrolio o nella ghisa). Quando parecchi metodi possono giungere al medesimo risultato è preferibile quello che permette una maggior rapidità o richie-

da una minore spesa.

Anche diversa può essere l'esattezza richiesta nei vari casi. Spesso sono sufficienti determinazioni grossolane o approssimative; talvolta occorre la precisione delle più rigorose indagini scientifiche.

I metodi usati per l'analisi esorbitano talvolta dal campo della chimica generale ed analitica.

In certi casi si ricorre a metodi fisico-chimici, elettrochimici (calorimetrici, conduttimetrici) o anche prettamente fisici (determinazioni di densità per le soluzioni alcaliche, di viscosità per gli olii, di potere rotatorio per gli zuccheri).

Attualmente sono tante le applicazioni della chimica che raramente i laboratori sono attrezzati per le determinazioni di tutti i prodotti di uso industriale. Perciò oltre ai laboratori speciali interni posseduti dalle singole industrie sono sorti per l'uso del pubblico dei laboratori sperimentali governativi o sovvenzionati o privati i quali eseguiscano preferibilmente le analisi che interessano uno solo o un determinato gruppo di rami d'industrie.

L'aumento delle analisi richieste dal pubblico e l'accanimento di analisi dello stesso tipo in laboratori speciali ben attrezzati permetterebbero ad analisti competenti di eseguire contemporaneamente ed in serie numerose analisi dello stesso tipo: condizione questa

posizione i  
erazione, le  
e a determi  
ni essendo le  
nte legate

non abba  
strumento  
sistematico  
economici.  
seguendo la  
le lavorazio  
er combatte  
rtanza del  
fermandosi.  
industrie  
mente ser,

dale l'analisi  
anche per  
è, a seconda  
nella piri  
ecchi me  
to è preferi  
ità o richie

essenziale per ridurre al minimo il costo di ogni singola determinazione. Questo risultato sarebbe ancor più facilmente raggiungibile se ogni industria di una certa importanza istituisse per proprio conto dei laboratori chimici, specialmente attrezzati per l'analisi dei prodotti che particolarmente la riguardano. La spesa richiesta sarebbe rapidamente ammortizzata dall'utile proveniente dalla maggior costanza dei tipi e dalla perfezione dei prodotti finiti, ottenibile col controllo della composizione sia delle materie prime che delle lavorazioni.

Sebbene vi siano delle analisi che si possono eseguire con grande rapidità (per esempio, applicando come vedremo in seguito, certi metodi volumetrici, specie per l'analisi dei gas, per la quale si trovano in commercio, e sono largamente usati, degli apparecchi automatici, che senza alcuna sorveglianza eseguono da loro l'analisi e la auto-registrano su diagrammi continui) pur tuttavia in moltissimi casi l'analisi completa ed esatta di un prodotto commerciale può richiedere grande dispendio di tempo e di fatica. Per queste ragioni la maggior parte delle analisi industriali non sono analisi complete, ma si limitano alla determinazione di quei componenti che solo hanno un'importanza tecnica, trascurando gli altri componenti, talora anche presenti in quantità pre-



ogni singola  
non più fa  
di una cer  
dei laborato  
analisi dei  
La spesa  
zata dall'u  
ei tipi e  
bile col con  
prime che

no eseguire  
ando come  
ci specie  
and in com  
recchi auto  
guiscono da  
rammi con  
analisi con  
è può richie  
ca. Per  
analisi indu  
limitano  
che solo  
do gli altri  
unità pre

ponderante.

Oltre a ciò è solo necessario osservare se è presente e in  
che proporzioni un'impurezza nociva.

Il prezzo di molti prodotti commerciali è fissato  
non soltanto in base al peso, ma in base al conte  
nto percentuale, o titolo del componente utile.

Un esempio per i liquidi utilizzati per le distillerie  
interessa solo il titolo, ossia i gradi in alcool.

Nei casi di concimi azotati il loro valore è determina  
to dalle unità (percentuali) di azoto combinato: anzi  
per lo più il loro prezzo è dato per kg. di azoto, e solo  
l'analisi chimica può determinarlo.

In altri casi non è sufficiente sapere la quantità  
totale di un elemento presente, ma è necessario co  
noscere quanto si trova combinato sotto una data  
forma. Un esempio, per l'agricoltura il prezzo dei  
perfosfati è fissato per unità di anidride fosforica  
solubile e quindi facilmente assimilabile dalle  
piante. Per l'analisi dei perfosfati non è richiesta  
perciò la percentuale di anidride fosforica totale.

Essa è in quantità maggiore nel minerale fosfori  
co di quanto non lo sia nel perfosfato, eppure la fo  
sforite non ha quasi nessun valore agricola. Infatti  
questa contiene del  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  insolubile, mentre i  
perfosfati sono costituiti dal  $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  e dal  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$   
solubili. È necessario in questo caso adottare, non

il metodo ordinario dell'analisi dell'acido fosforico che ne determinerebbe la quantità totale, ma un metodo che possa distinguere quello combinato sotto forma di sale monocalcico o bicalcico da quello tricalcico.

Perciò il tecnico che ricorre al chimico per l'analisi deve sempre indicarne lo scopo e richiedere solo quelle determinazioni che gli sono utili o che hanno un'importanza distinta.

L'analisi completa è oltre che molto più dispendiosa spesso inutile. Ha però il vantaggio di fornire un controllo, in quanto la somma delle percentuali in peso di tutti i componenti dovrebbe essere uguale a 100 e ne differisce tanto più quanto maggiori sono gli errori di osservazione e le inesattezze dei metodi usati. Ma anche questo controllo non ha un valore rigoroso in quanto gli errori di due diverse determinazioni possono essere di segno contrario e quindi, per quel che riguarda la percentuale totale, compensarsi.

Infatti i risultati dell'analisi non sono mai esatti. Oltre agli errori dovuti all'accuratezza dello sperimentatore, vi sono errori dovuti al metodo. Nessun precipitato è assolutamente insolubile e neppure dopo ripetuti lavaggi è assolutamente puro. Ne derivano degli errori che in alcuni casi

o fosforico  
, ma un  
inato sotto  
nello tri<sub>2</sub>

●  
l'analisi  
re solo quel  
e hanno

in dispen  
io di for  
delle per  
dovrebbe

o più quan  
e ● le ine  
questo con  
o gli errori  
sere di se  
arda la

o mai as  
atezza del  
l metodo.  
abile e  
nente pu  
mi casi

~ 7 ~  
possono raggiungere il 0,1-0,2% e sono inevitabili per  
certi metodi.

I risultati delle analisi industriali però possono  
variare entro dei limiti più o meno larghi a secun  
da dei casi e dipendere dalle modalità dei procedi  
menti adottati. Quindi, come si sono dette nor  
me, talvolta prescritte ufficialmente, per ragioni  
di sicurezza pubblica (ad es. nei cementi), che sta  
biliscono quali sono i limiti di composizione di cer  
ti prodotti commerciali, spesso nelle stesse norme  
è pure indicato il metodo che si deve seguire nel  
le determinazioni.

Dal lato industriale, come si è già accennato,  
non importa molte volte conoscere la composizione  
esatta, ma semplicemente la percentuale di un  
componente utile o la presenza di sostanze che ca  
ratterizzano il tipo, (ad es. tracce imponderabili  
di  $CO_2$  negli oli al solfuro).

Ma anche per tali componenti ricercati, invece  
di una precisissima determinazione quantitativa  
che richiede molto più tempo e fatica, può essere  
sufficiente conoscere la percentuale risultante da un  
metodo approssimato ed anche leggermente errato,  
purché tale metodo sia applicato da tutti gli ana  
listi e purché i risultati relativi di diverse ana  
lisi siano paragonabili.

### Prelevamento del Campione.

Una speciale cura deve essere posta nella scelta del campione da sottoporsi all'analisi. All'analisi, sta possono bastare nella maggior parte dei casi pochi grammi di sostanza per una analisi completa, e talvolta basta qualche decigrammo per una determinazione esatissima. Ma molti prodotti industriali non sono omogenei in tutta la loro massa; la loro composizione può variare sensibilmente, anche se erano omogenei appena fabbricati, per l'alterazione superficiale dovuta agli agenti atmosferici, per la maggiore o minore quantità di acqua che possono avere assorbito dall'ambiente le sostanze porose, anche se non sono propriamente igroscopiche.

Specialmente i prodotti naturali (minerali, combustibili solidi, terre, ecc.) hanno una composizione variabilissima.

Dal punto di vista industriale non importa affatto conoscere la composizione di un campione prelevato a caso, ma è necessario conoscere quella di un campione che rappresenti la composizione media di quintali e talvolta di centinaia di tonnellate di merce. Contestazioni gravissime tra produttore ed acquirente, per dei prodotti che furono ritenuti erroneamente di composizione non corri-

pendente ai dati contrattuali, sono più d'una volta derivati da una scelta inadatta del campione prelevato per l'analisi.

La scelta del campione ha perciò un'importanza fondamentale e viene eseguita in modo diverso a seconda della natura, della alterabilità e dello stato fisico della sostanza da esaminarsi. Il prelevamento è molto semplice per i liquidi, la cui composizione è per lo più omogenea, dove esser fatto però in modo che il campione (specialmente nel caso delle acque potabili) non possa alterarsi o inquinarsi nel tempo che intercorre fra il prelevamento e l'analisi.

È pure abbastanza facile per i materiali polverulenti, che hanno già subito durante la loro macinazione, un processo di mescola e di uniformizzazione. Solo nel caso in cui il materiale si trova da lungo tempo immagazzinato e può essere alterato alla superficie in causa dell'azione della umidità o degli agenti atmosferici, il campione si preleva con appositi tavelle o con tubi metallici affilati ad una estremità che si affondano in vari sensi nel mucchio per tutto il suo spessore, in modo da estrarre delle porzioni cilindriche che

alla scelta  
All'analisi  
dei casi  
analisi con  
o per una  
prodotti in  
a loro mas  
sibilmente  
cati, per  
ti atmo  
ta di co  
ambiente le  
samente  
nerali, con  
posizione  
importa ef  
pione pre  
e quella  
posizione  
ia di ten  
re tra pro  
furarsi  
su corri

vengono poi mescolate insieme.

Da queste si preleva il campione per l'analisi (1 kg. circa) che si può ritenere rappresenti la composizione media dell'intero mucchio.

Quando la sostanza è di apppezzatura varia (carburi fossili, minerali tout venant), meno facile è la scelta del campione. Si prelevano in questo caso, da varie parti, delle porzioni di grandezza diversa che si mescolano, si frantumano e si stendono in un mucchiello appiattito. Si divide questo secondo due diametri in quattro parti eguali. Si uniscono due parti diametralmente opposte, scartando le altre due, si mescolano, si macinano mediocrementemente si riuniscono in un altro mucchiello che si divide pure in quattro parti. Quodamente se ne prelevano due diametralmente opposte e così via, man mano macinando più finamente e mescolando più intimamente sino ad ottenere una quantità di qualche chilogrammo da cui si preleva il campione definitivo.

## Metodi di analisi chimica quantitativa

I metodi più diffusamente usati nelle analisi industriali sono quelli che appartengono alla chimica analitica quantitativa.

Cercheremo di descriverli il più brevemente possibile.

Il loro scopo è la determinazione della composizione chimica quantitativa e cioè la quantità percentuale degli elementi, presenti sotto una data forma, in un prodotto qualsiasi.

In generale è necessario far precedere all'analisi quantitativa l'analisi qualitativa, perché i metodi da seguirsi variano a seconda delle sostanze presenti. Nelle analisi industriali spesso però si trascurava l'analisi qualitativa, conoscendosi ordinariamente a priori quali sono i costituenti principali di ogni prodotto tecnico e quali sono i componenti che interessa ricercare.

Speciale cura deve essere dedicata nell'analisi quantitativa alle varie operazioni affinché non abbiano a verificarsi perdite di sostanze. Nella dissoluzione e durante le evaporazioni si devono evitare gli spruzzi. Invece che direttamente sulla fiamma si preferisce per lo più scaldare le solu-

l'analisi  
senti la com

a varia (car  
o facile è la  
questo caso,  
tezza d'ider.  
si stendano  
vide questo  
eguali. Si  
opposte, scar  
cinano me  
io unccbiet  
i. Nuova  
lmente op  
o più fina  
e sino ad  
bilogrammo  
tivo.

zioni a bagno maria per evitare ebollizioni tumultuose. Durante i trasferimenti si lava con acqua distillata il recipiente primitivo e si aggiunge alla soluzione il liquido di lavaggio per esportare il velo di questa rimasto aderente alle pareti.

Numerose altre attenzioni speciali a seconda dei casi, una scrupolosa esecuzione delle varie operazioni, massima pulizia, e pazienza sono condizioni necessarie per ottenere dei risultati soddisfacenti.

Possiamo dividere l'analisi chimica quantitativa in due grandi capitoli: l'uno che comprende i metodi dell'analisi gravimetrica o ponderale e l'altro quelli volumetrici. Come il nome stesso lo indica, i due sistemi si basano su due diversi metodi di misura: l'uno dei pesi l'altro dei volumi.

### Analisi gravimetrica

Col metodo ponderale per lo più si isola il corpo in esame sotto forma di un composto avente composizione chimica definita e il più difficilmente solubile o volatile che sia possibile. Si determina la quantità in peso di questo composto ottenibile da una quantità conosciuta della sostanza da analizzare.

Ordinariamente la separazione si fa da un determinato mezzo solvente per opera di speciali reattivi.



Le condizioni perciò per la validità di un metodo sono:

1°) Che il corpo si isoli allo stato di composto puro di nota composizione chimica. Certi metodi d'analisi sono applicabili solo quando altre sostanze che possono venir isolate con gli stessi reattivi siano state prima eliminate.

2°) Che tutto il corpo venga isolato in detto composto. Non solo la precipitazione deve essere completa (cioè quantitativa) ma anche tale che il precipitato si possa facilmente filtrare senza perdite. I precipitati colloidalii non si prestano all'analisi quantitativa, così pure certi precipitati la cui composizione non è costante.

Maggior importanza, che nella qualitativa, ha nella analisi quantitativa il lavaggio dei precipitati. Essi dopo la filtrazione si raccolgono umidi. Possono contenere a seconda della loro superficie più o meno acqua, che conterrà disciolti i sali originariamente presenti nella soluzione. Talvolta occludono il 50-100 ed anche il 200% in peso di acqua. È perciò necessario un lavaggio completo prima di passare all'essiccamento ed alla pesata<sup>(1)</sup> (vedi: Guida del lavaggio - Parte I. pag. ).

(1) La formula  $g \times r = \left(\frac{g}{a+r}\right)^2 g \times o$  di pag. 51, supponendo che gli  $r$  lavaggi siano stati eseguiti con le quantità  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$  di liquido e trascurando  $g$  che ordinariamente è piccolo, si trasforma nella

ianis trumud,  
a con acqua  
punge alla  
tare il delo

anda dei casi,  
razioni, mas,  
cessarie per

autitativa  
rende i me,  
e l'altro  
lo indica, i  
di di misu,

l corpo in  
composi-  
te. solubile.  
la quan-  
a una quat-  
e.

un deter-  
li reattivi.

Se la filtrazione si fa su filtri di carta, questi devono essere costituiti da cellulosa pura e lasciare per combustione una quantità minima di cenere (1).

Quando si deve filtrare soluzioni fortemente acide o fortemente alcaline o contenenti sostanze ossidanti che distruggerebbero la carta, si sostituiscono ai filtri di carta dei crogioli filtranti. Il tipo più comune è quello di Gooch. È formato da un crogiolo a fondo forellato sul quale si dispone uno straterello di amianto spappolato in acqua (fig. 1) che si ricopre di una piastra forellata e su questa si pone un altro strato di amianto. La filtrazione

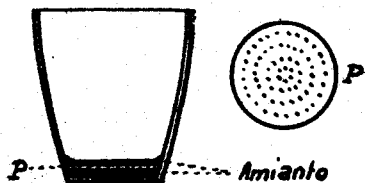


Fig. 1  
Crogiolo di Gooch

in questo caso si eseguisce facendo aspirazione. Nei laboratori si usano come mezzo aspirazione.

seguente:

$$q \times n = \frac{q^n}{a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_n} q \times 0.$$

È necessario per avere durante il laddaggio la minor perdita di sostanza precipitata (tutti i precipitati essendo un poco solubili) l'adere con la minima quantità di acqua necessaria. Per un dato valore di  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$  dovrà essere  $a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n$  minimo. Questa condizione è soddisfatta per  $a_1 = a_2 = a_3 = \dots = a_n$ . Dovrà poi essere  $n$  il più grande possibile. Si ottiene infatti lo stesso risultato l'adando una volta con una quantità  $A$  di acqua, o due volte con  $\frac{A}{2}$ , o tre volte con  $\frac{A}{3}$ . Essendo  $n \frac{A}{n} < m \frac{A}{m}$  se  $n > m$ , condurrà per rendere  $n$  grande l'adere molte volte con poca acqua. Es. Una precipitata, contiene occluso 1 gr. di acqua che contiene disciolto il 10% di sali, cioè 0,1 gr. :  $c = 1$   $p = 0,1$ .

Dovrà essere per non influire sulla pesata,  $p = 0,0001$ .

Sarà  $c_1 \cdot c_2 \cdot \dots \cdot c_n = 1000$ . Si può raggiungere lo scopo, l'adando una sola volta con 1000 amc. di acqua, due volte con 33, tre volte con 10 amc.

(1) Molti filtri che si trovano in commercio per analisi quantitative hanno indicata la quantità delle ceneri, in peso, che spesso è inferiore al decimo di milligrammo.

sti devono  
 e per cam  
 (1).  
 nte acide  
 us  
 ituiscono  
 . Il tipo  
 o da un  
 sone uno  
 na (fig. 1)  
 su questa  
 ?iltrazione  
 i eseguire  
 una aspi  
 aboratori  
 mezzo aspi

di sostanza  
 are con la mi  
 i  $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$   
 soddisfatta per  
 ribile. Si st  
 ra quantita  
 o  $n \cdot V_A < m \cdot V_A$   
 lta compoza acqua.  
 stiene disciol

una sola dol,  
 in 10 cmc.  
 alisi quanti  
 esse, che spesso

ante per lo piu delle pompe ad acqua, tipo inietto  
 re, che richiedano una pressione d'acqua nelle tu  
 bazioni di almeno 1 atmosfera. Tali pompe forniz  
 scono, se la pressione dell'acqua iniet  
 tata e sufficientemente alta, un duo  
 to corrispondente alla tensione del va  
 vor acqueo alla temperatura ambien  
 te.

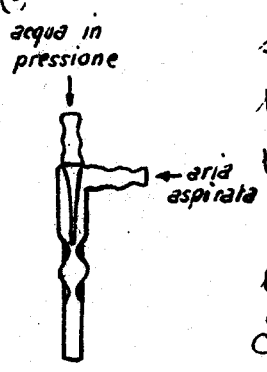


Fig. 2  
 Iniettore

In tutte le pesate, durante l'analisi  
 si, tutti i recipienti e le sostanze pe  
 sate debbono essere perfettamente  
 secchi. Un essiccamento all'aria non e sufficiente.  
 Tutte le sostanze solide si ricoprono alla superfi  
 cie di un esile strato di umidita, variabile a secon  
 da delle condizioni igrometriche dell'ambiente.  
 L'assorbimento dei vapori da parte dei solidi spe  
 cialmente se porosi e un fenomeno generale e si  
 verifica oltre che per l'acqua per tutti i vapori di  
 liquidi ad elevato punto di ebollizione.  
 La cellulosa, ad esempio, dei filtri, prediamente  
 seccata, riassume dall'ambiente un 10 - 20% del  
 proprio peso di umidita. Analogamente si comport  
 ano molti precipitati finamente divisi.  
 L'essiccamento si fa in speciali termostati (stufe).  
 Alcuni di questi a vapor acqueo circolante in una  
 intercapedine interna, permettono di scaldare luy

gamente senza che la temperatura interna superi i 100°.

Attualmente vanno diffondendosi dei termostati a riscaldamento elettrico, con dispositivi di auto-regolazione della temperatura.

Se il precipitato non permette di essere scaldato a temperatura elevata e si è usato un filtro di carta, si può pesarlo entro il filtro stesso dopo essicamento, purché si conosca il peso del solo filtro secco. Perché la cellulosa del filtro non riassorba rapidamente l'umidità dall'atmosfera, variando di peso durante la stessa pesata, si usa introdurre in un pesafiltri. È questo un piccolo recipiente di vetro sottile cilindrico chiudibile da un coperchio di vetro smerigliato della stessa grandezza del pesafiltri.

Si preferisce ordinariamente staccare il precipitato dal filtro ed introdurre in un crogino pesato. Siccome delle piccole quantità di precipitato rimangono sempre aderenti al filtro di carta, si brucia questo tenendolo sospeso con un filo di platino sul crogino, e lasciando cadere in questo il residuo della combustione insieme alle ceneri del filtro, quest'ultime per lo più di peso trascurabile.

Il raffreddamento dei recipienti seccati ad alta temperatura, deve avvenire in modo che non riassorbino l'umidità dall'ambiente. Si introducano a que-

sto scopo negli ordinari essicatori. Sono questi in ge-

nerale costituiti da un recipiente di vetro diviso in due scomparti sovrastanti, chiudibile con un largo coperchio di vetro smerigliato e grassato per la tenuta.

Essicatore a vuoto.

Essic. comune.

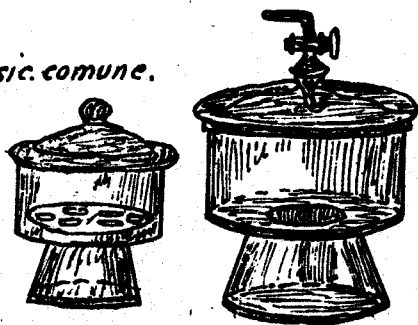


Fig. 3

Lo scomparto inferiore viene riempito dalla sostanza disidratante: cloruro di calcio, acido solforico concentrato, potassa caustica solida, anidride fosforica, ecc. (Quest'ultima è richiesta solo per disidratazioni molto rapide e perfette). Nello scomparto superiore su piatto forellato si introduce la sostanza da essicare. Per rendere il processo più rapido si usano essicatori a vuoto, che differiscono dai precedenti solo per aver le pareti più robuste ed una tubolatura superiore con rubinetto per l'aspirazione.

Arroventando il crogiuolo fortemente si bruciano completamente le ultime parti carbonose rimaste incombuste.

Questo procedimento, che è il più diffusamente usato, può adunque venire impiegato, quando il pre-



Fig. 4

Crogiuolo per quantitativo.

precipitato, o non si decompone, o decomponendosi si trasforma in un composto di composizione definita per calcinazione, e quando non venga ridotto sotto forma difficilmente ossidabile dal carbone e dai prodotti riducenti provenienti dalla decomposizione pirrogenica della cellulosa. In caso contrario si deve ricorrere ai filtri di Gosch, o ad altri analoghi, con diaframma filtrante di alundum o di altro materiale inattaccabile dagli acidi ed inalterabile per riscaldamento.

La calcinazione dei precipitati sino a peso costante si eseguisce ordinariamente su un comune becco di Bunsen, oppure, desiderando un riscaldamento più uniforme o più elevato, in appositi fornelli riscaldati da una spirale di nichelcromo o di platino percorsa dalla corrente elettrica.

Quando calcinare in ambiente riducente o di gas inerte, si hanno dei crogiuoli a coperchio forato (crogiuolo di Rose) attraverso il quale da una tubolatura di porcellana entra il gas.



Fig. 5

Crogiuolo di Rose

te riscaldato (fig. 6).

Per calcinare a temperature non troppo elevate si usa scaldare a bagno di aria, sospendendo il crogiuolo contenente il precipitato entro un altro di diametro maggiore e direttamente riscaldato (fig. 6).

Peso.

La determinazione del peso della sostanza di partenza e del precipitato, ottenuto con adatto processo analitico, lavato, calcinato e seccato, si eseguisce con delle bilancie per analisi ad elevata sensibilità e precisione.

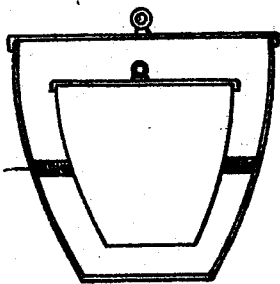


Fig. 6  
Bagno d'aria.

Non possiamo qui descrivere una bilancia, che è trattata in tutti i testi di fisica; ricorderemo solo che per raggiungere una grande sensibilità, le bilancie per analisi sono caratterizzate dall'adere i bracci molto leggeri, il centro di gravità della parte mobile vicinissimo all'asse di rotazione, rappresentato questo dal contatto tra un coltello ed una piastra di agata.

La sensibilità di una bilancia è espressa dalla formula

$$\tan \alpha = \frac{P l}{Q d}$$

ove  $\alpha$  è l'angolo di rotazione del sistema dalla posizione normale,  $P$  è l'eccesso di peso di un piatto rispetto all'altro,  $Q$  il peso totale del sistema mobile,  $d$  la distanza tra il baricentro e l'asse di rotazione.

L'angolo  $\alpha$  si legge dallo spostamento di un lungo ago unito al giogo su di una scala fissa al piede

ndosi si tra,  
e definita  
idotto sotto for,  
e e dai pro-  
posizione pri-  
rio si deve ri-  
naloghi, con  
altro mate-  
terabile per  
eso costante  
nune becco  
riscaldamen-  
rositi formel-  
belcrano o  
rica.  
te o di gas  
io ferato (cio-  
na tubolatu-  
gas.  
ve non trop-  
a bagno di  
pinolo conte-  
o un altro  
- direttamen-

della bilancia.

Quando l'ago compie oscillazioni eguali dai due lati rispetto allo zero l'equilibrio dei pesi è raggiunto. La sensibilità della bilancia si può variare spostando il baricentro, del giogo. Ciò si può ottenere sollevando od abbassando verticalmente un bloccetto di ottone entro apposita guida.

Per evitare i piccoli errori, in molti casi trascurabili, che possono provenire da una non perfetta eguaglianza del peso o della lunghezza di due bracci, si può usare il metodo della doppia pesata, pesando una volta su di un piatto una volta su l'altro, e facendo la media geometrica (o per semplicità la media aritmetica) delle due pesate.

Molto più comodo è il metodo per sostituzione di Borda, o della tara.

Si mette su di un piatto della bilancia un peso (tara) superiore a quello dell'oggetto da pesare, e nell'altro un recipiente che dovrà contenere la sostanza da pesare ed altri pesi sino a portare la bilancia in equilibrio.

Togliendo od introducendo la sostanza nel recipiente si dovranno, per raggiungere nuovamente l'equilibrio, aggiungere o togliere un numero di pesi eguale al peso della sostanza pesata che si può così determinare con esattezza.



Le pesate ordinarie giungono alla precisione del quinto o del decimo di milligrammo. Si impiegano dei pesi dorati sino al grammo, platinati da 0,5 a 0,01 gr., mentre per la lettura del milligrammo e del decimo, si sposta su di un regolo graduato, fisso ai bracci della bilancia, un cavalierino del peso di un centigrammo. Se però della scala è sopra il centro di rotazione, la fine della scala sopra il punto di applicazione del carico del piattello. Torre il cavalierino in quest'ultima ma posizione equidale ad aggiungere un centigrammo sul piattello della bilancia; porlo in posizione intermedia, per l'eguaglianza dei momenti statici, equidale ad aggiungere sul piattello un peso equivalente a quello del cavalierino, moltiplicato per il rapporto tra la distanza orizzontale del cavalierino dallo zero della scala e la lunghezza totale di questa. Se la scala è divisa in cinquanta parti eguali, lo spostamento del cavalierino di un tratto corrisponde ad una variazione di peso di due decimi di milligrammo.

Le bilancie per analisi sono tenute in apposite custodie a legno ad antine mobili in vetro per ripararle dalla polvere, dall'umidità e dai vapori acidi. Internamente si tiene un bicchierino contenente del cloruro di calcio, per mantenere l'at-

dei due la  
è raggiunto.  
are spostan  
te essere sol  
e blocchetto

trascurabi  
refetta egua  
ne bracci,  
sata, pesan  
ta su l'al  
er sempli  
esate.

zione di

cia un pe  
da pesan  
contene  
ed altri  
brio.

nel reci  
odamente  
numero di  
che si può

atmosfera secca, affinché gli oggetti preessiccati non aumentino di peso durante la pesata.

Un apposito dispositivo serve a sollevare i piattelli ed il giogo durante il periodo in cui la bilancia rimane inoperosa e durante il tempo in cui si cambia il carico nei piattelli, affinché l'usura dovuta alle oscillazioni non finisca a lungo andare per deteriorare le superfici di contatto tra i coltelli e le piastre di appoggio.

Per delle pesate molto esatte occorrerebbe tenere conto della spinta dell'aria spostata che porta ad una diminuzione del peso apparente tanto maggiore quanto minore è la densità dell'oggetto pesato (1). Nelle ordinarie analisi industriali si può benissimo, senza errori apprezzabili, trascurare questa correzione.

(1) Un litro d'aria pesa a 0° e 760 mm. gr. 1,29. La densità dei pesi ordinari è circa 8. Per ogni centimetro cubo di sostanza pesata si dovranno aggiungere per tener conto della spinta dell'aria spostata gr.  $0,0012 \left(1 - \frac{P}{8}\right)$  ove P è il peso specifico di tale sostanza. Se la sostanza pesa Q grammi la correzione totale sarà:  $0,0012 Q \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{8}\right)$ .

### Calcolo del risultato delle analisi

Esempio. Dobbiamo determinare la quantità di cloruro di sodio contenuto in un certo prodotto. Dall'analisi qualitativa mi sono assicurato che non sono presenti altri sali solubili oltre il cloruro di sodio.

Peso  $P$  grammi della sostanza in esame che tratto più volte con acqua distillata sino a completa dissoluzione del cloruro di sodio. Evaporo il liquido in una capsula di peso  $p$ , secco il residuo, ripeso la capsula contenente il residuo secco. Se il nuovo peso è  $P_1$ , risulterà  $\frac{P_1 - p}{P} 100$  la percentuale di cloruro sodico nella sostanza esaminata.

Se invece dall'analisi qualitativa risultano presenti altri sali solubili, il precedente metodo non può più servire, ma posso determinare la percentuale di cloruri precipitando tutto il cloro presente nella soluzione col nitrato d'argento in soluzione nitrica sotto forma di cloruro d'argento. Filtro in crogiuolo di Gooch di peso  $p_1$ , secco a  $130^\circ$ , lo scio in essiccatore sino a peso costante. Ripesando ottengo  $P_1 - p_1$ .

$P_1 - p_1$  è il peso di cloruro d'argento precipitato. Se indico con  $[AgCl]$  il peso molecolare di questo, e con  $[Cl]$  il peso atomico del cloro, sarà

$$\frac{P_1 - p_1}{P} 100 \frac{[Cl]}{[AgCl]}$$

la percentuale di cloro.

Se l'analisi qualitativa ha indicato che non si trovano nella sostanza primitiva altri sali oltre a quelli di sodio, la percentuale di cloruro sodico sarà:

$$\frac{P_1 - p_1}{P} 100 \frac{[NaCl]}{[AgCl]}$$

Se invece avremo una miscela di soli cloruro sodico e cloruro potassico, potremo ancora, senza fare altre determinazioni, stabilire la percentuale mediante una analisi indiretta.

Stabilito che è  $P$  il peso totale di cloruro di sodio e di cloruro potassico puri, e che è  $P_1$  il peso di cloruro d'argento ottenuto per precipitazione dalla loro soluzione, potremo

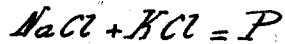
sicati non

re i piattelli  
i la bilancia  
non in un  
inche l'usu  
ca a lungo  
contatto

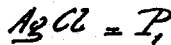
ebbe tenere  
che porta ad  
tante mag  
l'oggetto pesa  
riali si può  
tracciare

9. La densità  
o cubo di  $cc$   
contò della  
 $P$  è il peso spe  
annui la cor.

scrivere:



$$a + b = P$$



$$A + B = P_1$$

dove  $a$  e  $b$  sono le quantità di cloruro di sodio e di cloruro potassico incognite che si trovano nel residuo  $P$ , mentre  $A$  è la quantità di cloruro d'argento proveniente dalla precipitazione della quantità  $a$  di cloruro sodico, e  $B$  è il corrispondente valore per il cloruro potassico.

Se:

$$m = \frac{[\text{AgCl}]}{[\text{NaCl}]}$$

e

$$n = \frac{[\text{AgCl}]}{[\text{KCl}]}$$

possiamo scrivere

$$\begin{cases} a + b = P \\ am + bn = P_1 \end{cases}$$

Abbiamo un sistema di due equazioni a due incognite, che è facile risolvere.

La percentuale di cloruro di sodio sarà

$$X = \frac{a}{P} \cdot 100$$

se si è partiti inizialmente da  $P$  grammi di sostanza.

### Principali determinazioni gravimetriche.

#### Determinazione dell'acqua.

L'acqua può trovarsi comunemente nei prodotti da analizzare sotto varie forme. Assorbita fisicamente come umidità, condensata alla superficie dei corpi solidi, specialmente se porosi; inclusa nei cristalli (acqua di interposizione), facente parte sostanziale di idrogeli; semicombinata come acqua di cristallizzazione; combinata chimicamente negli idrati e in molti sali basici; allo stato di vapore nei gas e nei fumi.

La sua determinazione, per lo più molto facile, è una delle più importanti e più frequentemente richieste nelle analisi industriali ed ordinariamente è la prima

: P  
: P  
io di sodio e di  
nel residuo P,  
igato provenien  
e di cloruro  $SO_2$   
il cloruro potas

CZ |  
| 2

a due incos

in di sostanza.

metriche.

prodotti da a  
icamento  $CO_2$   
ei corpi solidi  
lli (acqua di  
i idrogeni;  
azione; con  
molti sali  
fumi.  
facile, è una  
e richieste  
te è la prima

ad eseguirsi.

Si determina o per perdita di peso, o per pesata diretta dell'acqua. Col primo metodo si scalda il prodotto suc-  
cessivamente a  $100^\circ$ ,  $150^\circ$  ed anche più, risalendo ogni volta dalla diminuzione di peso all'acqua presente nelle varie forme (igroscopia combinata, ecc.). Mentre l'umidità è scacciata completamente a  $100^\circ$ , invece l'acqua combinata in certi sali rimane anche a temperature di  $200^\circ$ ,  $300^\circ$  ed anche più. Questo metodo non è applicabile quando insieme all'acqua sono presenti altre sostanze facilmente volatili.

La pesata diretta dell'acqua si può fare scaldando la sostanza e facendo passare il gas che si svolge in tubetti di peso noto contenenti sostanze igroscopiche, come cloruro di calcio, ecc. che fissano completamente l'acqua.

La quantità di questa è data dall'aumento di peso del tubetto. Si facilita l'operazione scaldando la sostanza in corrente di gas pressurizzati.

Principali metodi di determinazioni gravimetriche di alcuni cationi.

Argento. Come cloruro precipitandolo con  $HCl$  da una soluzione debolmente nitrica, filtrandolo in Gooch e seccandolo a  $130^\circ$ .

Piombo. Come solfato precipitandolo con  $H_2SO_4$  dalla soluzione, ed evaporato a piccolo volume, filtrandolo in cagnuolo di Gooch, lavandolo con alcool, scaldandolo in bagno d'aria. Con i metodi elettrolitici precipitandolo all'anodo come  $PbO_2$  (Vedi analisi elettrolitiche)

Mercurio. Come solfuro, precipitato in soluzione acida con  $H_2S$  o in soluzione neutra con  $(NH_4)_2S$ , filtrato in

crogiuolo di Gooch, dopo eliminato lo zolfo con solfuro di carbonio.

Rame

Come ossido rameico, calcinando il precipitato ottenuto con  $KOH$  dalle soluzioni di sali rameici. Come solfuro rameoso, riducendo il solfuro rameico precipitato, scaldando al rosso scuro in crogiuolo di Basse in corrente di idrogeno. È però in generale preferita l'analisi elettrolitica (vedi analisi dei bronzi ed ottani).

Arsenico

Precipitando come solfuro. Si può determinare come tale o trasformarlo con ossidanti in acido arsenico, precipitarlo con la miscela magnesiaca come arseniato ammonico magnesiaco. Quest'ultimo per calcinazione si trasforma in piroseleniato.

Antimonio

Come trisolfuro, precipitato con  $H_2S$  da soluzioni fortemente cloridriche, filtrato in Gooch e seccato a  $300^\circ$  in corrente di  $CO_2$ .

Allo stato metallico per elettrolisi dalla soluzione acida, ma meglio dalla soluzione di solfoantimonite, evitando la formazione di polisolfuri aggiungendo solfito o cianuro sodico.

Per la separazione dello stagno dall'antimonio si precipita quest'ultimo con  $H_2S$  dalla soluzione ossalica e calda, mentre il catione stannico non viene precipitato.

Stagno

In assenza di antimonio si precipita come acido metastannico, sciogliendo il metallo in  $HNO_3$ , o trattando le soluzioni (esenti da altri cationi pesanti) con  $NH_4NO_3$  e  $NH_3$  e si trasforma il precipitato per calcinazione in  $SnO_2$ .

Come metallo per elettrolisi d'una soluzione di biossolato.

to lo zolfo con  
 il precipitato  
 di sali rameici.  
 il solfuro rameico  
 o soro in cro  
 idrogeno. E pe  
 si elettrolitica  
 ).  
 può determinaz  
 u ossidanti in  
 u la miscela  
 ammoniacale ma  
 alcinazione si  
 S da soluzioni  
 in Gooch e sec  
 dalla soluzio  
 ne di solfo  
 ne di polisol  
 uro sodico.  
 dall'antimonio  
 con  $H_2S$  dal  
 ventre il catio  
 ato.  
 precipita co  
 endo il metal  
 ni (esenti da  
 e  $NH_3$  e si  
 lcinazione  
 una soluzione

Aluminio ferro, cromo, come ossidi, calcinando l'idrato precipitato. Siccome gli idrati rimangono spes  
 so sotto forma colloidale difficilmente filtrabi  
 le, si devono seguire speciali norme durante  
 la precipitazione (ad es. precipitazione dello  
 idrato di alluminio con iposolfito). I cromati  
 possono essere trasformati in sali cromici con  
 $SO_2$  o con  $H_2SO_4$  + alcool.  
 Per il ferro hanno maggior importanza i me  
 todi volumetrici.

Manganese. Come solfato sciogliendo in  $H_2SO_4$  l'ossido, otte  
 nuto per calcinazione del carbonato o del sol  
 furo precipitati, evaporando e scaldando a  
 circa  $400^\circ$ . Si può anche determinare co  
 me solfuro o come pirofosfato.  
 Si preferiscono i metodi volumetrici ed in  
 caso di piccole quantità quelli colorime  
 trici (vedi analisi degli acciai).

Nichelio. Allo stato metallico per precipitazione elettro  
 litica di una soluzione di solfato o cloruro  
 preferibilmente ammoniacale.

Zinco. Allo stato di ossido per calcinazione del car  
 bonato, ossalato, ecc. Come pirofosfato scaldan  
 do a  $900^\circ$  il fosfato zinco-ammoniacale preci  
 pitato con fosfato sodico e sali d'ammonio  
 da una soluzione neutra bollente.  
 Come solfuro, precipitato in soluzione am  
 moniacale, neutra od acetica, seccato e scal  
 dato in crogiuolo di Porse con zolfo in cor  
 rente di idrogeno.

Calcio. Come ossalato, precipitandolo dalla soluzione  
 ammoniacale bollente con ossalato ammo  
 nico. L'ossalato di calcio, seccato a bassa tem  
 peratura può esser pesato tale quale, ma



preferibilmente non trasformato in ossido per calcinazione.

Bario. Come solfato, precipitandolo dalle soluzioni bollenti con  $H_2SO_4$ .

Magnesio. Come pirofosfato di magnesio. Si precipita dalle soluzioni acide, non contenenti altri cationi oltre gli alcalini, con  $Na_2HPO_4$  ed ammoniaca in eccesso, il fosfato ammonico magnesiaco, che per arrestamento si trasforma in pirofosfato.

Sodio. In assenza di altri metalli come cloruro o come solfato.

Se sono presenti altri cationi od altri anioni, questi debbono prima venire eliminati.

Potassio. Come il sodio. In presenza del sodio, si separa da questo precipitandolo come cloroplatinato con una soluzione di acido cloroplatinico ed alcool, nel quale il cloroplatinato sodico è solubile.

Si può anche separare con acido perclorico ed alcool.

Il cloroplatinato potassico si può seccare a  $130^\circ$  senza decomposizione.

Al rosso, in corrente di  $H_2$ , si trasforma in  $HCl$  solubile ed in  $Pt$  insolubile.

Ammonio. Si tratta la soluzione di sali ammoniaci con  $NaOH$  e si fa bollire. L'ammoniaca che si svolge insieme al vapor acqueo è condensata in un refrigerante e fatta assorbire da una soluzione di  $HCl$  diluita. Se questa è titolata, dalla sua diminuzione di titolo, rititolandola con metilorange e soda, si risale alla quantità di  $NH_3$  assorbita. Se l' $HCl$  non era titolato, per evaporazione a bagno ma-



nato in essi

dalle soluzioni

Si precipita  
elementi altri  
 $\frac{1}{2} H_2PO_4$  ed am-  
moniacale ma  
si si trasforma

me cloruro o

ed altri am-  
oni eliminati.

el sodio, si se-  
come cloro.

acido cloro-  
cloroplatina

ido perclorico

seccare a 130°

trasforma in  
le.

ammoniacale  
ammoniacale che  
non è condensa-  
to a assorbire

ta. Se questa  
me di titolo,  
e soda, si ri-  
bilata. Se l'HCl  
a bagno ma-

ria si ha un residuo di  $NH_4Cl$  che si secca a  
bassa temperatura e si pesa.

Determinazione gravimetrica di alcuni anioni.

Cloridrico. Come cloruro d'argento (vedi Argento) pre-  
cipitando con  $AgNO_3$ .

Solforico. Come solfato di bario (vedi Bario) precipi-  
tando con  $BaCl_2$ .

Fluoridrico. Si precipita con cloruro di calcio la soluzione  
ne neutralizzata con carbonato sodico; do-  
po calcinazione si scioglie il carbonato di cal-  
cio con acido acetico, si filtra e si pesa, o si trasfor-  
ma il fluoruro indisciolti in solfato di cal-  
cio con  $H_2SO_4$  conc. in crogiuolo di platino, che  
si secca, si calcina e si pesa.

Fosforico. Si precipita a caldo con cloruro di magne-  
sio e ammoniaca il fosfato ammoniacale ma-  
gnesiaco che per calcinazione si trasforma  
in pirofosfato.

In soluzione nitrica si può precipitare con  
nitrato ammoniacale come fosforidato  
ammoniacale che si filtra e lava in Gooch e si  
secca a 160°. (Si ha 1 gr. di precipitato per  
ogni 0,0375 gr. di  $P_2O_5$ ).

Carbonico. Per perdite di peso per calcinazione, nel caso  
di carbonati di calcio e di alcuni metal-  
li pesanti e in assenza di altre sostanze  
volatili.

Per assorbimento, fissando il  $CO_2$  che si sol-  
ge cogli acidi, precedentemente seccato,  
con potassa caustica.

Borico. In assenza di  $H_2SO_4$  e di HCl libero, si fa bol-  
lire con alcool metilico la soluzione legger-

mente acidificata, raccogliendo il distillato di borato di metile su calce spenta che lo saponifica formando del borato di calcio. Si calcina la massa e si pesa. L'aumento di peso rispetto al  $CaO$  impiegato per preparare la calce spenta da la quantità di anidride borica presente.

Silicico. Si decompone con  $HCl$  la soluzione di silicato, si insolubilizza la silice per evaporazione con  $HCl$  (vedi pag. ). Si filtra, si calcina e si pesa la anidride silicica.

Solfuroso e solfidrico, per via volumetrica (vedi questa). Oppure trasformandoli con ossidanti in acido solforico di cui si precipita il sale di bario.

Nitrico. Trasformandolo in ossido d'azoto  $NO$ , per ebollizione con sali ferrosi fuori del contatto dell'aria e raccogliendo il gas che volge di cui si legge il volume. (vedi analisi dei concinnii). Trasformandolo, per ebollizione in soluzione alcalina con lega di Devarda, in ammoniacale, che si sviluppa e si fissa con acido cloridrico (vedi catione ammonio).

Cromico. Come ossato di bario o riducendo con alcool e  $HCl$  in sale del cromo trivalente (vedi cromo).

Arseioso. Volumetricamente con i metodi di ossidazione.

Arsegico. Come piroarsenato per calcinazione dell'arsenato ammonico magnesiacco precipitato.

Permanganico. Volumetricamente.

o il distillato,  
e spenta che  
rato di cal<sub>2</sub>  
i pesa. L'au  
impiegato  
la quan  
nte.

re di silicato,  
razione con  
lina e si pe

(vedi questa).  
sti in acido  
di bario.

NO, per ebol  
ontatto del  
dige di cui si  
cancini).

o soluzione  
a monia,  
acido clori

con alcool  
(vedi crozza).  
di ossidazio

ne dell'arse  
ipitato.

## Analisi Volumetrica

Mentre nell'analisi gravimetrica si impiegano dei reattivi, di concentrazione per lo più ignota e nota solo approssimativamente, che si aggiungono in eccesso alla soluzione da esaminare per ottenere un precipitato che si filtra, si lava e si pesa, nell'analisi volumetrica invece si tratta la soluzione con un reattivo di concentrazione esattamente nota di cui si impiega solo la quantità esattamente necessaria per ottenere una determinata reazione.

Noi dobbiamo perciò esattamente conoscere la concentrazione dei reattivi impiegati, concentrazione che non si esprime secondo il peso di sostanza disciolta, ma secondo il numero di grammi-molecole o di grammi equivalenti disciolti in un litro.

Si chiama soluzione molare quella che contiene una grammi molecola (ossia un numero di grammi uguale al peso molecolare) di sostanza disciolta.

Quando si paragonano dei reattivi differenti, non sempre eguali volumi di soluzioni molarie sono equivalenti. Per esempio per neutralizzare una soluzione molare di NaOH è richiesto un egual volume di soluzione molare di HCl o di HNO<sub>3</sub>, mentre è sufficiente metà volume di una soluzione molare di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

È per questo che si preferisce impiegare delle soluzioni normali, che contengono un grammo equivalente (un

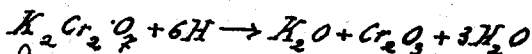
numero di grammi eguale al peso molecolare diviso la valenza) disciolto in un litro.

Una soluzione normale di  $H_2SO_4$  sarà quindi  $\frac{1}{2}$  m<sub>o</sub> lare.

Essendo  $S = 32,06$ ;  $O = 16$ ;  $H = 1,008$  conterrà per litro  $\frac{98,076}{2}$  di  $H_2SO_4$ .

Si chiama n. normale una soluzione che contiene n. grammi equivalenti scolti in un litro.

Il concetto di grammo equivalente è del tutto relativo e dipende dalla reazione per la quale il reagente è stato preparato. Ad esempio una soluzione normale di bicromato potassico usata per i processi di ossidazione, dovendosi decam<sub>2</sub> per re con:



per essere equivalente ad un atomo-grammo di  $H$ , dovrà contenere per litro  $\frac{1}{6}$  di gramminolecola. Impiegando invece il bicromato per precipitare dei sali di bario, nelle analisi volumetriche per precipitazione, e dovendosi consumare una molecola di bicromato per ogni molecola di sale di  $Bo$  bivalente, la soluzione normale conterrà  $\frac{1}{2}$  gramminolecola.

I volumi si intendono misurati alla temperatura di  $15^\circ$ .

Nel caso di analisi molto esatte se la temperatura  $t$  è diversa da  $15^\circ$ , bisogna tener conto della dilatazione cubica  $\alpha$  del vetro e  $\beta$  del liquido.

Il volume corretto sarà:

$$V = V' \frac{1 + \alpha (t - 15)}{1 + \beta (t - 15)}$$

Per la misura dei volumi si usano dei recipienti graduati.

I palloncini tarati (fig. 7) sono dei palloni a collo stretto, che portano un tratto inciso nel vetro per indicare la capacità, servono alla preparazione delle soluzioni titolate e per portare a volume noto delle soluzioni.

Le pipette semplici o graduate (fig. 8) servono a prelevare un volume noto di un liquido. Sono a versamento, e il tratto A li-

mita un volume eguale a quello indicato, aumentato del 2% di liquido che rimane aderente alle pareti di vetro dopo il versamento.

Le burette (fig. 9 e 10) sono dei tubi di vetro, divisi per lo più in centimetri cubi e in deci-

mi, ordinariamente del volume di 25-50-100 cc.

Quelle costruite per la misura di acidi sono munite in basso di un rubinetto di vetro, mentre quelle per gli alcali terminano in un tubo di gomma sbiandibile con una pinza. Servono per le titolazioni, cioè per misurare la quantità di soluzione titolata che si deve impiegare per com-

piere una certa reazione con altra soluzione a titolo ignoto.

I cilindri graduati (fig. 11) servono solo per misure grossolane di volume.

Si è detto che le misure dei volumi si intendono eseguite a 15°, sappiamo però che il litro è il volume di 1 kg. d'acqua a 4°. Non potrebbe contenere, a 15°, 100 gr. di acqua pesata nel vuoto a 4°.



Fig. 7

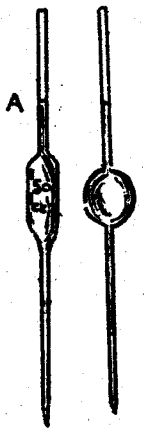


Fig. 8

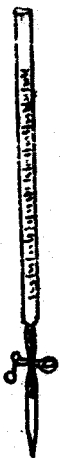


Fig. 9



Fig. 10

Buretta p. alcali Buretta p. acidi



Fig. 11

È impossibile mettersi sperimentalmente in queste condizioni e si supera questa difficoltà nella taratura dei recipienti con un artificio semplice di calcolo. Nelle titolazioni ordinarie spesso basta accertarsi solamente che le soluzioni da paragonare siano alla stessa temperatura.

Principali metodi di metodi volumetrici  
Acidimetrici e alcalimetrici.

Questo metodo si basa sulla neutralizzazione di una soluzione di un acido con una soluzione titolata di una base e inversamente.

Ad indicare il termine della reazione si impiega un indicatore.

Sulla natura e sulla teoria degli indicatori vedi pag. Il cambiamento di colore del metilarancio è meno netto che per la fenolftaleina e si ha l'abitudine, impiegando questo, di terminare la titolazione in soluzione acida, essendo più facilmente percepibile il cambiamento di colore dal giallo al rosso, che l'inverso. Sarebbe invece più esatto terminare la titolazione in soluzione alcalina perché la colorazione gialla è già visibile in soluzione neutra diluita essendo l'acido libero già sufficientemente dissociato. Per ottenere invece la colorazione rossa bisogna aggiungere, oltre all'acido necessario per la neutralizzazione, un lieve eccesso per far retrocedere la dissociazione dell'indicatore sinché appaia la col.

in queste con-  
 taratura dei re-  
 lo.  
 tarri solamen-  
 la stessa tem-

netrica

zazione di una  
 re titolata di

sue si impie-

tori degli pag.

cio è meno

l'itudine,

titolazione

rente perce-

llo al rosso,

o terminare

croché la colo-

me neutra

cientemen-

lorazione

necessario per

ri retrocedere

spara la colo-

variazione rossa delle molecole indissociate.

Per eseguire delle titolazioni alcali o acidimetriche sono ri-  
 chieste delle soluzioni di acidi o alcali normali o decinor-  
 mali. Si scioglie una quantità pesata dell'acido o dell'al-  
 cali da analizzare in un pallone tarato, se ne preleva una  
 parte con una pipetta, che si introduce in un bicchiere, si ag-  
 giunge una goccia della soluzione di indicatore e si diluisce  
 sino ad una concentrazione approssimativamente identica  
 a quella della soluzione a titolo di confronto noto.

Si lascia cadere goccia a goccia quest'ultima soluzione da  
 una buretta graduata, agitando continuamente, sino a  
 che si osserva un cambiamento di colore persistente. Dal  
 numero di c.c. consumati, conoscendo il titolo della soluzio-  
 ne di confronto, si determina la concentrazione di acido od  
 alcali della sostanza in esame.

Come soluzioni titolate per l'alcalimetria e l'acidimetria  
 sono più frequentemente usate: le soluzioni di carbonato  
 sodico. Questo sale permette di essere ottenuto facilmente pu-  
 ro e secco per calcinazione, e si presta per preparare diret-  
 tamente soluzioni a titolo noto (si deve titolare con meti-  
 lanarancio).

Le soluzioni titolate di acido ossalico, possono pure essere pre-  
 parate direttamente sciogliendo un peso noto di acido ossalico  
 purissimo in un volume conosciuto di acqua.

Il titolo delle soluzioni di  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$  si determi-  
 na invece per lo più paragonandole con altre soluzioni a tit-  
 lo noto. Il titolo delle soluzioni di acido cloridrico e solforico  
 può essere controllato per via gravimetrica.

Se una soluzione contiene contemporaneamente acidi di di-  
 versa forza, questi possono in qualche caso essere determina-  
 ti senza ricorrere alla loro separazione, titolandoli con indi-  
 catori diversi.

Analogamente in una soluzione contenente un carbonato  
 e un idrato alcalino si può titolare l'idrato con la fenolftaleina,



acido più debole dell'anione  $\text{HCO}_3^-$ . La soluzione appare colorata in rosso sinché non si è aggiunto tanto acido normale (A cc.) da trasformare tutto l'idrato in cloruro e tutto il carbonato in bicarbonato. Nella soluzione diventata incolore si introduce qualche goccia di metilarancio (acido questo più forte del carbonico) e si aggiunge moderatamente dell'acido nella quantità (B cc.) che occorre perché la colorazione gialla passi al rosso. In quell'istante tutto il carbonato è trasformato in cloruro.  $A+B$  dà la quantità totale di idrato e carbonato espressi in milligrammi di grammo molecola.  $2 \times B$  indica la quantità di carbonato;  $A-2B$  quella di idrato.

Numero altri problemi si possono risolvere in modo analogo.

### Metodi di ossidazione e riduzione.

In questi metodi si impiegano per la titolazione delle soluzioni di sostanze capaci di ossidare o di ridurre la sostanza in esame. Questa, perché tali metodi siano applicabili, deve essere quantitativamente ossidabile o riducibile, oppure deve poter reagire con altri reattivi, in modo da isolare delle quantità corrispondenti, di sostanze capaci alla loro volta di essere completamente ossidate o ridotte. Una soluzione rispetto a questi metodi si chiama normale se un litro di essa può ossidare un grammo atomico di  $\text{H}_2$  o se può ridurre  $\frac{1}{2}$  grammo-atomo di ossigeno o produrre delle reazioni equivalenti quali trasformare una gramminolecola di un catione  $n$ -valente in un catione  $n+1$  (o  $n-1$ ) valente.



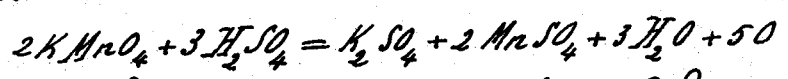
appare colorato normale e tutto il diventato incolore (acido momentaneamente perché la colorazione è tutta consumata); A-2B

in modo a.

titolazione del re o di ri. poche tali quantità, ed è poter realizzare delle paci alla date o ridotte. di si chiama re un grammo-atomico equivalente quasi un catione te.

La permanganometria impiega una soluzione titolata di permanganato potassico, non richiede l'uso di indicatori, perché la colorazione caratteristica violacea del permanganato, anche in soluzione diluitissima, denota quando l'ossidazione è terminata ed è presente un eccesso di reagente.

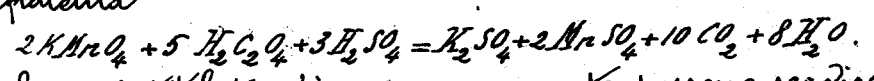
Siccome l'ossidazione in soluzione acida avviene secondo lo schema:



due molecole di permanganato equivalgono a 5 di ossigeno e quindi a 10 di idrogeno, perciò per preparare una soluzione normale di permanganato si dovrà sciogliere in un litro un quinto di grammo-molecola.

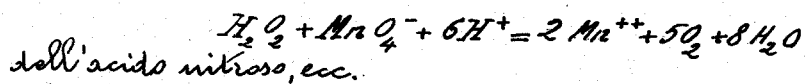
Per titolare il permanganato può servire una soluzione di ossalato sodico, il cui titolo può essere facilmente determinato coll'alcalimetria, trasformandolo per calcinazione in carbonato.

Si può anche usare per la titolazione del permanganato l'acido ossalico che si può a sua volta titolare con soda e ferronitralcina.

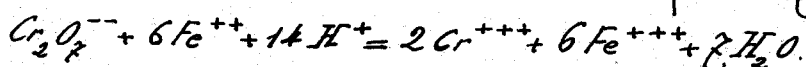


Le soluzioni titolate di permanganato possono servire nell'analisi del ferro, che viene ridotto a sale ferroso con  $SnCl_2$ ,  $H_2S$ , ecc. scacciando l'eccesso di questi e misurando la quantità di  $KMnO_4$  necessaria per trasformare quantitativamente il sale ferroso in ferrico.

Sono anche usate per le titolazioni dei sali di manganese:  $MnO_4^- + 3Mn^{++} + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+$  dell'acqua ossigenata e di alcuni perossidi.

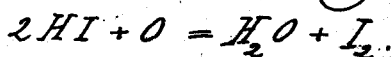


Il metodo al bicromato potassico, che viene ridotto a sale di cromo trivalente, ha minore importanza



Molto usati sono invece i metodi iodometrici:

Se si tratta una sostanza ossidante con una soluzione acida di ioduro potassico, l'acido iodidrico presente nella soluzione si ossida ad iodio che si scioglie nell'eccesso di ioduro con colorazione rossa



L'iodio liberatosi si titola con una soluzione  $\frac{1}{10}$  normale di iposolfito, (vedi pag. ) impiegando come indicatore la salda d'amido.

Possedendo una soluzione titolata di iodio si può inoltre determinare certe sostanze riducenti capaci di ridurre l'iodio libero allo stato di anione. Titolando la soluzione di iodio dopo la riduzione si determina per differenza la quantità di iodio precedentemente consumata.

L'iodometria serve inoltre per l'analisi degli alogeni e di tutte le sostanze, che con acido cloridrico riducono loro (perossidi, clorati ecc. capace di spostare l'iodio dalla soluzione di ioduro, per la determinazione dell'oro, dell'arsenico (che viene ossidato da trivalente o pentavalente), del ferro, del rame (i sali rameici con HI danno ioduro rameoso e iodio libero) dell'acido solforoso, dell'acido solfidrico e dei loro sali.

Era i metodi di riduzione l'unico che ha qualche interesse e quello che si basa sull'impiego di una soluzione titolata di cloruro stannoso, che viene ossidato durante la titolazione a stannico.

viene ridotto a  
portanza

$+ 2H_2O$ .

metrici:

una soluzione  
ico presente  
si scioglie nel

usione 1/10 nor  
ando come in

può inoltre de  
li durre l'iodio  
ione di iodio de  
la quantità di

egli alogeni e di  
lgo di oro (per  
dalla soluzione  
dell'arsenico  
ente), del ferro,  
ioduro rameoso e  
fidrico e dei lo

che ha qualche  
ego di una solu  
e ossidato du

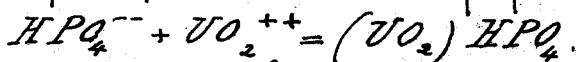
### Analisi volumetriche per precipitazione.

Fra i diversi metodi abbiamo quello di Gay Lussac usato specialmente per l'analisi dell'argento. Si precipita questo dalla soluzione nitrica come cloruro con una soluzione titolata di cloruro sodico. È necessario conoscere il tenore approssimato della soluzione da analizzare: si precipita la maggior parte dell'argento con una soluzione normale di NaCl introdotta in quantità leggermente inferiore a quella approssimativamente calcolata per la precipitazione totale, e si termina la precipitazione con una soluzione 1/10 normale che si aggiunge goccia a goccia agitando sino a che non si osserva più formazione di precipitato. Il metodo è molto esatto ma un po' lungo. Si preferisce perciò il metodo di Volhard, secondo il quale si precipita l'argento con una soluzione titolata di solfocianuro ammonico, e ci si accorge del termine della precipitazione usando come indicatore il cloruro ferrico che in presenza di tracce di solfocianuro solubile dà una intensa colorazione rossa.

I metodi di precipitazione vengono usati anche per la determinazione degli acidi alogenidrici, dell'acido cianidrico e solfocianidrico, che danno sali d'argento insolubili in acido nitrico diluito.

Per la determinazione dell'acido fosforico si può

usare invece una soluzione di acetato di uranile col quale dà un precipitato bruno di fosfato di uranile.



Come indicatore si usa il ferricianuro potassico. Questo quando la precipitazione è terminata e la soluzione contiene una traccia del sale di uranio in eccesso, dà con una goccia della soluzione una colorazione bruna.

## Acqua

### Generalità

Al seconda degli usi, a cui l'acqua viene adibita, diversi sono i requisiti di composizione e di purezza. In conseguenza sono pure diverse le determinazioni da eseguirsi per l'analisi. Mentre un'acqua, contenente tracce di nitrati o di microrganismi patogeni diventa e minime quantità di sali minerali disciolti, non deve essere adatta per uso potabile, la stessa acqua può ottimamente servire per certi usi industriali, per i quali è invece dannoso un forte contenuto di sali. Questi diversamente entro certi limiti non nuociono alla potabilità, ma sono anzi necessari. Per tali ragioni, prima di descrivere i vari metodi d'analisi, indicherò quali sono i requisiti ai quali le acque devono soddisfare per gli usi più importanti. In natura l'acqua, oltre che sotto forma di vapore ed allo stato solido, si trova abbondantemente come acqua meteorica, sotterranea, di sorgente, di fiume, di lago e di mare. Questi vari tipi si differenziano sostanzialmente per il diverso contenuto di sostanze disciolte o sospese. Queste ultime sono minime nell'acqua meteorica che è la più pura e che differisce dall'acqua distillata

di uranile col  
fatto di uranile:  
P<sub>0</sub>.

o potassico. Que-  
sto e la soluzione  
uranio in es-  
sere una colora-

adibita, diversi,  
i purezza. In  
zioni da eseguir-  
mente tracce  
diventi e mi-  
, non dove consi-  
amente servire  
ce dannoso un-  
te entro certi li-  
mo anzi necessa-  
e i varii meto-  
siti ai quali le  
importanti.  
ra di vapore ed  
è come acqua  
inno, di lago e  
niano sostanzial-  
re disciolte o so-  
acqua meteorica  
qua distillata

dei laboratori soltanto per il pulviscolo che trascina e per i  
gas e le sostanze disciolte nel lungo contatto con l'atmosfera:  
anidride carbonica, ossigeno, azoto, tracce di nitriti, di  
nitrati prodotti dalle scariche elettriche dei temporali  
e di ammoniaca. Per la mancanza di sali minerali,  
è insipida al gusto, ha scarse proprietà digestive ed è  
inadatta all'alimentazione animale. Ciononostante vie-  
ne usata a questo scopo in alcuni paesi caldi ove man-  
ca altra acqua potabile l'acqua di pioggia, raccolta in  
isterne e talvolta corretta con un'aggiunta di calce.  
Anche l'acqua della maggior parte delle sorgenti e dei  
fiumi è di origine meteorica, ma essendo stata lungo tempo  
a contatto col terreno ha disciolto più o meno grandi  
quantità di sali, che dipendono dalla natura del ter-  
reno stesso, dal tempo e dal modo con cui lo ha attraversa-  
to. L'acqua delle più profonde falde acquifere e quelle  
delle sorgenti perenni, che hanno compiuto un lungo per-  
corso sotterraneo, sono più ricche di sali. Quando questi  
raggiungono una percentuale eccezionalmente elevata o  
hanno una composizione anormale, o la temperatura  
supera i 25° (acque termali), le acque di sorgente  
sono chiamate acque minerali.

La maggior parte delle acque provenienti dal sottosuolo  
ha inoltre subito un lento processo di decantazione e di  
filtrazione attraverso le rocce porose o gli strati sabbiosi,  
che le ha private delle sostanze trascinate o sospese.

Tra i sali disciolti il più comune ed abbondante è in  
generale il bicarbonato di calcio, proveniente dall'azio-  
ne solvente dell'anidride carbonica disciolta nell'acqua  
sul carbonato di calcio contenuto in quasi tutti i terreni  
e specialmente nelle rocce calcaree.

Sebbene l'acqua meteorica contenga solo minore quanti-

ta di anidride carbonica, può arricchirsi fortemente nel  
l'attraversare gli strati superficiali dei terreni, specialmen-  
te se agricoli o boschivi, che contengono dell'humus dei  
residui organici. Le sostanze organiche nel terreno subi-  
scono una lenta decomposizione spontanea o di origine  
batterica. È una specie di lenta fermentazione aerobica  
o anaerobica che demolisce le molecole più complesse via  
via verso composti di scissione più semplici, sino alla di-  
struzione completa con sviluppo di acqua e di anidride  
carbonica. Per tale ragione i gas contenuti nel terreno  
agricolo, già a profondità di poche decine di centimetri,  
sono costituiti per il 5-10 ed anche il 20% di  $CO_2$ .

L'acqua può disciogliere circa un egual volume di ani-  
dride carbonica ( $\approx 2$  gr. di  $CO_2$  per litro alla pressione  
ordinaria, e quindi 20 gr. alla pressione di 10 atm.) e in  
conseguenza discioglie del bicarbonato di calcio, la cui so-  
lubilità diminuisce notevolmente con la temperatura  
(0,385‰ a  $0^\circ$ , 0,332‰ a  $15^\circ$ ).

L'acqua proveniente dal sottosuolo contiene inoltre numer-  
osi sali inorganici provenienti in gran parte dalla disgre-  
gazione per idrolisi delle diverse rocce. Il terreno, parti-  
colarmente quello agricolo, è costituito in gran parte da  
colloidi, alcuni inorganici come il caolino e le argille, al-  
tri di origine organica come l'humus. Tali colloidi han-  
no la facoltà di assorbire dei sali dalle loro soluzioni e  
di cederli a contatto con soluzioni molto più diluite. Eser-  
citano quindi una azione regolarizzante sulla concentra-  
zione dell'acqua.

L'acqua di costituzione del colloidale può contenere inoltre  
una quantità di sali disciolti o assorbiti, che sono ceduti  
solo con gran lentezza alle acque diluanti. Esiste un  
equilibrio tra la concentrazione  $c$  dei sali solubili conte-  
nuti nell'acqua assorbita dal colloidale e quella  $c'$  nel-  
l'acqua di laceraggio.

fortemente nel  
renni, specialmen  
ell'humus dei  
el terreno subi  
a o di origine  
entazione aerobica  
i complesse dia  
ici, sino alla di  
e di anidride  
unti nel terreno  
di centimetri,  
0% di  $CO_2$ .

Volume di anidride  
alla pressione  
di 10 atm.) e in  
calcio, la cui so  
empieratura

inoltre numero  
arte dalla disgre  
Il terreno, parti  
gran parte da  
e le argille, al  
li colloidali han  
loro soluzioni e  
in diluite. Esser  
ulla concentra

contenere inoltre  
che sono ceduti  
ti. Esiste un  
i solubili conte  
nella  $c'$  nel

~43~

$$c = Kc' \quad \text{dove } K \text{ è sempre } > 1$$

La costante  $K$  varia da colloide a colloide e per lo stesso da sale a sale.

I colloidali del terreno esercitano un assorbimento selettivo sui sali di potassio e di ammonio, non su quelli di sodio. Questo fatto ha una notevole importanza per l'agricoltura, perché questi sali costituiscono elementi nutritivi per i vegetali. Per questo assorbimento le acque di sorgente e quindi pure le acque del mare, nel quale le prime vengono a concentrarsi, contengono una quantità di sodio di gran lunga superiore a quella di potassio, pur trovandosi nelle rocce primitive questi due metalli in quantità pressapoco eguali.

Dopo il bicarbonato di calcio, il sale presente nelle acque per lo più in maggior quantità è il solfato di calcio. Esso proviene dal gesso  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  e dall'anidrite  $CaSO_4$ , rocce molto diffuse in natura e abbastanza solubili nell'acqua (gr. 1,25 per litro).

Molto variabile, ma per lo più molto inferiore a quella dei sali di calcio, è la concentrazione nelle acque dolci dei sali di magnesio. Questo è presente per lo più come bicarbonato, proveniente dalla dissoluzione dei calcari magnesiaci (dolomiti), o come solfato.

I sali di calcio e di magnesio influiscono notevolmente sul sapore e sulle proprietà delle acque, che vengono chiamate dure quando ne sono ricche.

Si definisce appunto durezza di un'acqua il suo contenuto di sali di calcio e magnesio.

Ma mentre la durezza, dovuta al bicarbonato, scompare con l'ebollizione, perché questo si decompone in anidride carbonica che si svolge ed in carbonato insolubile che si deposita, quella dovuta al solfato permane.

La prima è quindi chiamata durezza temporanea, la seconda permanente.



Il solfato di calcio si deposita solo, per la sua scarsa solubilità durante la concentrazione dell'acqua per evaporazione.

Oltre al calcio ed al magnesio, le acque dolci possono normalmente contenere i cationi sodio, potassio, ferro, alluminio, anionio. Il sodio è per lo più presente come cloruro, il ferro, come carbonato ferroso. Come vedremo in seguito le acque minerali possono contenere numerosissimi altri metalli ed anche certi elementi rari.

Gli anioni più comuni nelle acque e più abbondanti sono: il bicarbonico ( $\text{HCO}_3^-$ ), cloridrico, solforico, silicico, fosforico, nitrico. Inoltre le acque contengono dei gas disciolti, come l'anidride carbonica, l'ossigeno, l'azoto, l'elio (quest'ultimo è naturale). In certe acque minerali, specialmente in certe acque radisattive e possono contenere numerose sostanze solide come argilla, sabbia, ecc. sospese meccanicamente o in soluzione colloidale come la silice.

Diversa è la composizione delle acque di fiume e di lago. Varia, molto più di quella delle sorgenti, a seconda delle regioni e della distribuzione delle piogge. Parte delle acque di fiume proviene da sorgenti, altra direttamente dalla pioggia e dalla fusione delle nevi o dei ghiacci, risente quindi della loro composizione. L'acqua di fusione delle nevi contiene circa 0,05 gr. di sali per litro, composti principalmente di carbonati di sodio e potassio. In generale l'acqua dei fiumi è più povera di sali disciolti man mano che dalle sorgenti si avvicina verso la foce. Certe man mano quasi tutta l'anidride carbonica e il bicarbonato di calcio si decompongono depositando del carbonato, spesso sotto forma di concrezioni bianche, chiamate nelle regioni calcaree. La silice colloidale e l'idrato ferrico provenienti dall'ossidazione del bicarbonato ferroso vengono depositati, come pure tutte le sostanze solide sospese, trasportate dal fiume nel suo primo tratto a regime torrentuale. Così le sostanze organiche trascinate vengono depositate nell'ultima parte del corso del fiume per effetto del



carso solubilità  
zione.  
possano normal-  
alluminio, ammo-  
il ferro, come bi-  
ne minerali posse-  
col certi elemo-

ondanti sono:  
fosforico, nitrico.  
ne l'anidride  
o è naturale in  
que radisattivo),  
ne argilla, sab-  
ne colloidale co-

me e di lago e  
seconda delle sta-  
è delle acque di  
nt dalla pioggia  
ente quindi del-  
lle neri contiene  
palmente di cor-  
a dei fiumi è  
alle sorgenti si  
tutta l'anidri-  
ecompose deposi-  
regioni bian-  
colloidale e l'i-  
bicarbonato fer-  
stampe solide so-  
tto a regime tor-  
te dengano di-  
e per effetto del

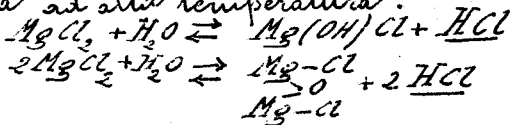
la fermentazione batterica che le decompone in anidride carbonica, ammoniacca, apto. Tutto ciò si intende a meno che il contenuto di sali non aumenti per condizioni speciali, come per lo sbocco di affluenti, di scoli di fabbriche o di città. Le acque dei laghi forniti di emissari hanno la composizione dei fiumi che li alimentano. Sono invece molto ricche di sali quando non hanno deflusso. Il Mar Morto ad e., esempio è una soluzione quasi satura di cloruro di sodio, che deposita in dune sulle rive, ha una densità di 1,2 e contiene circa 220 gr. per litro di sali disciolti.

L'acqua del mare ha un contenuto di sali molto più forte di quelle dei fiumi, perché questi continuamente trasportano dei sali nel mare, che si rimangono quando l'acqua evapora. La concentrazione è massima nelle regioni calde ove massima è l'evaporazione e nei mari senza fiumi immissari, come il mar Rosso. Sono meno salati invece i mari freddi nei quali sboccano molti fiumi e dove l'evaporazione è minima, come il mar Baltico.

L'acqua del Mediterraneo ha un peso specifico di 1,025, contiene 35 ÷ 38 gr. di sali disciolti e precisamente:

CaO = 0,61 gr. ; MgO = 2,36 ; Na<sub>2</sub>O = 15,58 ; H<sub>2</sub>O = 0,57  
Cl = 2,67 " ; Br = 0,07 ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2,51.

È notevole la scarsità di bicarbonato di calcio, che è invece il maggior componente delle acque di fiume. Tale sale viene fissato nel mare da varie specie di microrganismi che abitano specialmente nelle colonie corallifere. Queste hanno costruito in millenni col loro scheletro calcareo enormi banchi. Per il suo elevato tenore di sali minerali l'acqua di mare, oltre che per l'alimentazione, è inservibile per la maggior parte degli usi industriali. Per il suo contenuto di solfato di calcio e di sali di magnesio è anche inutilizzabile per l'alimentazione delle caldaie per le motrici marine. Il cloruro di magnesio si idrolizza ad alta temperatura:



L'acido cloridrico che con si libera corrode le lamiere.  
Il solfato di calcio invece durante l'evaporazione dell'acqua  
forma delle incrostazioni compatte.

Inoltre già a freddo l'acqua di mare esplica un'azione cor-  
rosiva su quasi tutti i metalli (resiste meglio il rame, spe-  
cialmente quello fosforoso).

### Analisi delle acque dolci

Si chiamano dolci quelle acque che contengano meno  
di 1 grammo di sali disciolti per litro. Le prove a-  
nalitiche si possono dividere in tre gruppi:

1°) saggi chimici preliminari e qualitativi che pos-  
sono essere sufficienti in qualche caso a determina-  
re la potabilità;

2°) analisi quantitativa sommaria;

3°) analisi quantitativa completa, che è richiesta  
meno frequentemente.

Spesso i dati chimici analitici sono completati da  
prove batteriologiche, che servono a confermare la  
potabilità, e da altri saggi fisici (temperatura,  
radioattività, etc).

Il prelevamento del campione deve essere fatto con  
tutta la accuratezza necessaria affinché la sua com-  
posizione sia veramente quella media e affinché cor-  
pi estranei non diano ad alterarne la natura pu-  
ritiva. Nel caso di acqua di pozzi il prelevamento  
non deve essere fatto né alla superficie né al fondo.

Nel caso di fiumi bisogna tener conto di tutte le con-

lamiera.  
ione dell'acqua

ca un'azione cor-  
plio il rame, spe,

Le prove a  
ppri:  
titativi che pos-  
a determinaz

e è richiesta

completati da  
l'ormone la  
uperatura,

serie fatto con  
se la sua com-  
è affinché cor-  
la natura pri-  
prelevamento  
è al fondo.  
di tutte le con-

~47~

tingenze locali, delle inquinazioni possibili dovute a  
immisione di acque di rifiuto. Nel caso di acqua  
di sorgente, si deve osservare qual'è il tipo di roccia  
da cui l'acqua sgorga, se fratturata, se argillosa o  
sabbiosa, la coltivazione dei terreni agricoli sovra-  
stanti.

Maggiori precauzioni si devono prendere quando  
si tratta di prelevare un campione per un'analisi  
si completa, specialmente per quanto riguarda i  
gas disciolti ( $CO_2$ ,  $H_2S$ ) e certi sali come il bicarbo-  
nato ferroso  $Fe(HCO_3)_2$  che si decompone all'aria co-  
me è detto a pag. 232.

Come recipienti collettori devono usarsi vasi di ve-  
tro trasparente a tappo smerigliato, lavati preceden-  
tamente con  $HCl$  e  $NaOH$ , e risciacquati più volte  
con la stessa acqua da cui si deve prelevare il cam-  
pione. Due o tre litri sono sufficienti per le analisi  
ordinarie, molto di più (da 20 a 30) per le ana-  
lisi complete.

Soggetti fisici. Limpidezza, colore, gusto, odore. So-  
prattutto la temperatura può indicare la provenien-  
za di un'acqua; è costante per le acque che subisco-  
no un lungo processo di filtrazione, incostante per  
le acque superficiali, notevolmente alta in causa del  
gradiente geotermico per acque che provengono da  
grande profondità.

Un'acqua potabile non deve contenere sostanze sospese ed apparire torbida, a meno che ciò proceda da azioni meccaniche contingenziali e che basti un semplice riposo a purificarle. Altrimenti è necessario per trattenere tutte le sostanze sospese un processo naturale o artificiale di filtrazione.

### Analisi quantitative.

Questa si limita per lo più al riconoscimento dell'ammoniaca, dell'acido nitrico e dell'acido nitroso. La sua presenza in quantità sensibili ne esclude se e l'altro la potabilità.

Sebbene queste sostanze non siano per se stesse dannose agli organismi animali, almeno nelle quantità che si trovano nelle acque, la loro presenza indica che le acque hanno attraversato sostanze organiche in putrefazione o sono venute a contatto con acque di rifiuto, e che perciò o sono infette o facilmente possono diventarlo.

Lo stesso dicasi per il cloro, l'acido fosforico e per grandi quantità di solforico, a meno che la natura geologica o mineralogica delle rocce attraversate (ad es. sempre rocce gessose) non ne giustifichi la presenza in quantità anormali. Altrimenti tali acque debbono ritenersi inquinate da acque di rifiuto. Anche l'idrogeno solforato, spesso facilmente ricano,

e sostanze sospese  
provenire da  
che basti un  
menti E neces-  
samente un pro-  
ve.

mento dell'am-  
o nitroso.  
ne esclude sen-

ri se stesse dan-  
nelle quanti-  
e presenza in  
sostanze orga-  
a contatto con  
sfette o facil-

storico e per  
che la natura  
versate (ad e-  
ni la presenza  
ali acque del-  
finito.  
mente ricano,

scibile all'odore, non deve essere presente nelle ac-  
que potabili, perché per lo più proviene dalla de-  
composizione di sostanze organiche. Può anche pro-  
venire dalla riduzione di solfati.

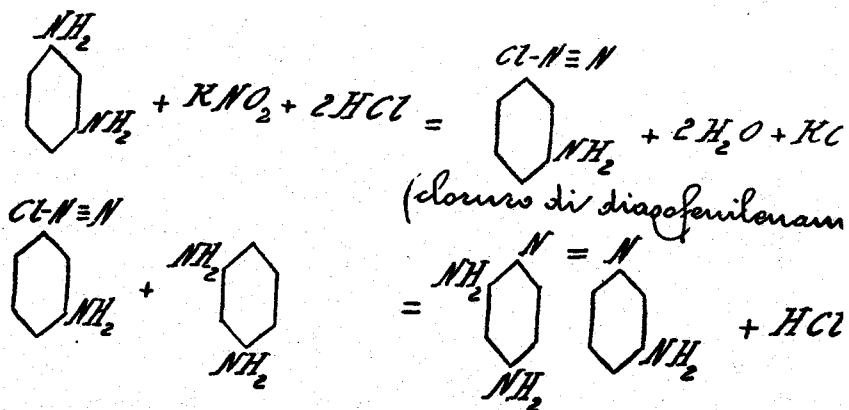
Le sostanze organiche non devono essere in quanti-  
tà superiore per litro a quella che può venire ossi-  
data da 8-10 mgr. di permanganato. Solo certe  
acque filtrate attraverso strati torbosi possono con-  
tenere quantità superiori senza compromettere  
la potabilità.

L'ammoniaca si riconosce dalla colorazione gial-  
la che si ha col reattivo di Nessler (Pedi catione  
ammonio: Parte I, pag. 307), aggiungendo 1-2 cc. di  
questo a 100 cc. di acqua.

L'acido nitroso si ricerca col reattivo di Griess:  
(Pedi acido nitroso: Parte I, pag. 356). Questo me-  
todo può essere anche applicato nell'analisi quanti-  
tativa, facendo il paragone colorimetrico con solu-  
zioni di nitriti a titolo noto.

Numerosi altri amino derivati della serie aro-  
matica possono venire impiegati per la ricerca dei  
nitriti.

La metafenilendiammina, ad esempio, dà con  
acido nitroso un sale di diazonio capace di co-  
mparsi con dell'altra metafenilendiammina ag-  
giunta in eccesso per formare il triammino azo,  
Benzene o bruno di Bismark.

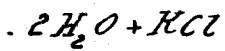


Acido nitrico. Invece degli ordinari reattivi si per la sua ricerca qualitativa (sali ferrosi, ind. pirogallolo in presenza di acido solforico, ecc.) che no dei risultati positivi solo se si è in presenza quantità di acido nitrico relativamente forti, si ferisce usare la difenilammmina, o la brucina che sono molto più sensibili. Ad un centimetro cu di acido solforico conc. si aggiunge qualche crist lino di difenilammmina e quindi poche gocce de l'acqua in esame. Una colorazione aggrura r la la presenza di nitrati.

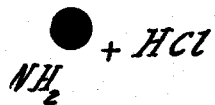
Sali di calcio. Si aggiunge all'acqua qualch. goccia di acido cloridrico, poi ammoniacca in cesso e ossalato ammonico: precipita l'ossalato calcio.

Sali di magnesio. Dopo il trattamento precede si concentra l'acqua a piccolo volume e si aggiunge fosfato sodico: precipita il fosfato ammonico magnesiacco se il magnesio è in quantità no troppo piccole.

Ferro. Si fa bollire qualche minuto una grande quantità di liquido, si filtra il precipitato contenen



(solfonammidina)



reattivi usati  
ferrosi, indaco,  
o, ecc.) che danno  
in presenza di  
te forti, si pre-  
micina che  
stimento cubo  
alche cristal-  
e scie del  
azzurra rid-

qua qualche  
misca in es-  
l'ossalato di

mento prece-  
volume e si  
solfato ammo-  
quantità non

una grande  
tato contenen-

te l'idrato ferrico, formato per ossidazione e per idrolisi del bicarbonato ferroso, si scioglie il precipitato in acido cloridrico e si saggia con solfocianuro o con ferrocianuro potassico (vedi catione ferrico: Parte I, pag. 235-236).

Acido solfidrico - Si tratta l'acqua con una soluzione alcalina di acetato di piombo. Precipita il solfuro nero.

Gli acidi solforico, fosforico, cloridrico si riconoscono con i reattivi caratteristici indicati nell'analisi quantitativa agendo sul residuo solido ottenuto per evaporazione dell'acqua in esame.

Anidride carbonica - Allo stato libero (acque acidule) si svela con una soluzione di fenolftaleina colorata in rosso con una traccia di alcali. Quest'ultimo venendo dal  $CO_2$  trasformato in bicarbonato, la colorazione rossa scompare.

Allo stato semicombinato (presenza di bicarbonati) dà con acqua di calce un precipitato bianco di carbonato.

Le sostanze organiche decolorano una soluzione diluitissima ed acida di permanganato.

### Analisi quantitativa

Descriveremo innanzitutto i metodi più comunemente usati per l'analisi sommaria, per lo più sufficienti per stabilire la potabilità di un'acqua, la sua adattabilità ad applicazioni industriali, o la possibilità di correggerla o di purificarla.

La prima determinazione che in generale si

eseguire è quella del residuo solido. Si evapora a bagno maria sino a seccchezza 200-500 gr. di acqua in una capsula di porcellina tarata secca a 110-120° e si pesa.

Tale determinazione è spesso accompagnata da quella della perdita alla calcinazione. Questa è data dalla diminuzione di peso che subisce il residuo per calcinazione a circa 400° (temperatura inferiore a quella del rosso; a temperature superiori potrebbero decomporsi i carbonati e dovrebbe corrispondere alla quantità di sostanze organiche presenti che durante la calcinazione vengono ossidate e distrutte. Questa determinazione, pur non essendo sempre sicura per quanto riguarda la quantità di sostanze organiche, può essere importante per l'osservazione dei fenomeni che si manifestano durante la calcinazione: colore del residuo, odori caratteristici, ecc.

Determinazione della durezza. (Sali di calcio e di magnesio). Ordinariamente i sali di calcio e di magnesio vengono contemporaneamente determinati con il metodo di Clark, basato fatto che tali metalli danno dei sali insolubili con gli acidi oleico e stearico. Per applicare questo metodo si usa una soluzione alcolica di saponi (oleato o stearato o palmitato alcalino). Questa soluzione aggiunta a dell'acqua distillata dà per sbattimento una schiuma persistente. Giungendola invece a dell'acqua dura si formano

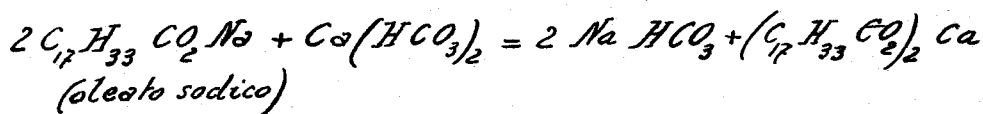


do. Si evaporano 200-500 gr. di allana tarata, si

● compagnata lcinazione. Que, i peso che subisce a 400° (tempe, so; a temperatur, i i carbonati) ntita di sostanz, è la calcinazio. Questa determi, e sicura per sostanze orga, er l'osservazione durante la dori caratteri.

2. (Sali di calcio i sali di mag, raneamente Clark, basato sul sali insolubili i applicare que, alcoolica di sa, ato alcalino). Que, qua distillata persistente. Ag, dura si forma

un precipitato del sale di calcio dell'acido grasso:



e non si ottiene per sbattimento la schiuma se non quando si è aggiunta una quantità di sapo, ne superiore a quella necessaria per precipitare completamente i sali di magnesio e di calcio contenuti nell'acqua. Il titolo della soluzione di sapone viene preliminarmente determinato confrontandola con una soluzione a titolo noto di cloruro di calcio o di bario.

La durezza si esprime in gradi, il cui significato è del tutto convenzionale. I gradi di durezza francesi esprimono in grammi di carbonato di calcio tutti i sali di calcio e di magnesio contenuti in 100 litri di acqua (1 grado francese corrisponde ad 1 milligr. di CaCO<sub>3</sub> in 100 cm.<sup>3</sup> di acqua).

I gradi tedeschi si esprimono in mgr. di CaO ogni 100 cc.; quelli inglesi in grani (0,064 gr.) per ogni gallone (4,5 litri).

La durezza totale si determina sull'acqua direttamente, mentre quella permanente corrisponde ai soli solfati di Ca e Mg si determina dopo aver precipitato per ebollizione i bicarbonati di calcio e magnesio presenti. La durezza temporanea dovuta a tali bicarbonati si ha per differenza.

Industrialmente per determinazioni rapide si

usa il metodo di Bontzen e Bondet (metodo idro-  
trico) basato sullo stesso principio del metodo di C  
Il liquido idrotimetrico si prepara sciogliendo 1  
di sapone di Marsiglia secco in 1.600 gr. di  
acq. a 90°. Il titolo di tale soluzione si determi-  
na con una soluzione contenente 0,25 gr. di cloruri  
di calcio per litro, che si ammette abbia un titolo  
di 22 gradi. Il grado idrotimetrico corrisponde  
a 10,3 mgr. di  $\text{CaCO}_3$  per litro e differisce quindi  
ben poco dal grado francese.

La buretta di Bontzen - Bondet ha una cap-  
acità di  $\text{cm}^3$  2,4 divisa in 22 parti. L'acqua dis-  
tillata introdotta in un cilindro di vetro graduato  
40 cc. Agendo su tale quantità di acqua ogni  
graduazione della buretta corrisponde ad un  
grado di durezza. La buretta porta oltre la gra-  
duazione un tratto inciso, che indica la quantità  
di soluzione necessaria per ottenere una schiuma  
persistente da 40 cc. di acqua distillata.

Per eseguire la determinazione si fa cadere nel  
cilindro contenente l'acqua che si agita fortemen-  
te, goccia a goccia la soluzione saponosa sino ad  
ottenere una schiuma che permanga per qual-  
che minuto.

Per determinare la durezza dovuta ai soli sali  
di magnesio si può anche usare il metodo idroti-  
metrico, ma dopo aver separato con ossalato ammo-  
nicale il calcio sotto forma di ossalato insolubile.  
L'acido nitroso e l'ammoniaca si determinano  
quantitativamente con i metodi colorimetrici,

et (metodo idrotimico)  
il metodo di Clark  
- sciogliendo 100 gr.  
1.600 gr. di al.  
che si determina  
5 gr. di cloruro  
di bario un titolo  
che corrisponde  
ferisce quindi di

ha una capa  
L'acqua dist  
tro graduato a  
li acqua ogni  
onde ad un  
a oltre la gra  
a la quantita  
e una schiuma  
illata.

fa cadere nel  
agita fortemen  
rossa sino ad  
ingia per qual

a ai soli sali  
metodo idroti  
ossalato ammo  
insolubile.  
determinano  
colorimetrici,

paragonando le colorazioni ottenute rispettivamente col reattivo di Griess o con quello di Nessler con soluzioni diluissime a titolo noto di nitrato sodico o di cloruro ammonico. L'acido nitroso si può anche determinare (in assenza di sali ferrosi e di sostanze organiche) dalle quantità di permanganato necessario per ossidarlo ad acido nitrico.

L'acido nitrico si determina col metodo di Schulze-Biemann che verrà descritto in seguito (v. analisi dei concimi) basato sulla riduzione ad ossido di azoto, o col metodo di Ulsch basato sulla riduzione dell'acido nitrico con idrogeno nascente ad ammoniaca e sulla determinazione colorimetrica di questa col reattivo di Nessler.

L'acido solforico e cloridrico si determinano gravimetricamente, precipitandoli in soluzione acida, rispettivamente allo stato di solfato di bario e di cloruro di argento. Se tali acidi sono presenti in minima quantità, si parte per l'analisi da grandi quantità d'acqua (1 litro o più) che si evaporano a bagno maria sino a piccolo volume (100-200 cc.).

Per le sostanze organiche si usa un metodo indiretto, basato sulla loro ossidabilità.

Non conoscendosi la loro costituzione (per lo più si tratta di sostanze umiche o proteiche di costituzione complessa) la loro analisi quantitativa sarebbe impossibile o difficilissima. Anche il metodo ordinario della combustione, assorbendo l'anidride

carbonica che si sviluppa scaldando in correnza di ossigeno, non è applicabile al residuo solido perché, venendo anche a svilupparsi del  $\text{CO}_2$  per calcinazione dei carbonati, si avrebbero dei risultati errati.

Si determina invece la quantità di permanganato necessario per ossidare per via umida e in soluzione acida le sostanze organiche. Queste vengono espresse in grammi di ossigeno o in grammi di  $\text{KMnO}_4$ . Siccome due molecole di questo corrispondono a 5 atomi di ossigeno:

$$2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}$$

2 x 157 80

1 gr. di  $\text{KMnO}_4$  corrisponde a 0,255 gr. di Ossigeno.  
Si ammette poi che 1 gr. di  $\text{KMnO}_4$  corrisponda a l'incirca a 5 gr. di sostanze organiche.

In pratica si usa una soluzione diluitissima (centesimo normale) di  $\text{KMnO}_4$ , che si aggiunge goccia a goccia all'acqua, acidificata con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sino a ottenere una colorazione rosa. Si detrae dal volume di  $\text{KMnO}_4$  consumato quello necessario per ottenere una eguale colorazione in di un egual volume di acqua distillata, esente di sostanze organiche. Questo metodo è solo applicabile quando l'acqua non contiene sali ferrosi, nitriti, o idrogeno solforato. Per l'idrogeno solforato è per lo più sufficiente il riconoscimento qualitativo bastando la più piccola traccia ad escluderne la potabilità (a meno che non provenga dalla riduzione di solfati nelle acque ferruginose). Uno anche esso viene determinato

do in corrente  
residuo solido,  
i del CO<sub>2</sub> per  
bero dei risult,  
● permanga  
umida e in so<sub>2</sub>  
Queste vengono  
grammi di  
esto corrispon,

+ 3H<sub>2</sub>O + 5O  
80  
di Ossigeno.  
corrisponda al,  
che.

il più minima  
aggiunge goc,  
n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sino ad  
estrae dal soluz,  
sario per otte,  
n equal soluz.  
stange organiche.  
ando l'acqua  
rogeno solforato.  
sufficiente il  
più piccola  
(a meno che  
fatti nelle ac,  
in determina,

to simmetricamente.

Limiti di composizione di un'acqua potabile.

Nella seguente tabella sono indicate le quantità massime, espresse in grammi, ogni cento litri, di sostanze disciolte in un'acqua, affinché questa possa ancora in base all'analisi chimica, ritenersi potabile. Per una garanzia completa (specialmente se si tratta di corsi d'acqua superficiali) è necessaria, oltre all'analisi chimica, anche l'analisi biologica.

Nelle ultime colonne sono indicate le composizioni dell'acqua di Milano (media di molti pozzi), di Roma (acqua marcia), di Genova (acquedotto Ode Ferrari - Galliera).

Composizione di alcune acque potabili di:

	Limite max. p.ta potabile	Milano	Roma	Genova
Residuo secco	50	15-25	28,6	7,59
CaO	12 (20)	5-12	11	0,72
MgO	4	0,5-1,5	3,3	1,57
SO <sub>3</sub>	10	1,5-10	0,26	0,91
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5 (2)	0,5-0,6	0,28	tracce
HNO <sub>2</sub>	0 (0,01)	0	0	"
NH <sub>3</sub>	0,02	0	0	0
Cl	3	0,5-1,6	0,39	2,80
SiO <sub>3</sub>	-	0	0,67	0,24
Sostanze organiche espresse in ossigeno	0,25	0,06	0,008	0

Dalla quantità di sali disciolti si nota come l'acqua di Roma provenga da regioni calcaree, come quella di Milano subisca un lungo percorso e permanenza nel sottosuolo, mentre quella di Genova, proveniente da regioni silicee magnesiache (serpentine) non rimanga che brevissimo tempo o affatto nel sottosuolo.

Acque minerali. Per poter essere considerate minerali è necessario che le acque di sorgente contengano sali o gas disciolti in quantità superiori al normale, oppure sali speciali non contenuti nelle acque comuni. In generale si richiede che contengano più di  $\frac{1}{2}$  grammo di sali disciolti.

Molto meno semplice che per le acque comuni è l'analisi delle acque minerali, data la grande varietà di sali speciali che possono contenere, la composizione variabilissima a seconda della località e la presenza spesso in quantità minime di elementi rari, e di sostanze radioattive, alla cui presenza sono talvolta attribuite le proprietà terapeutiche di certe acque minerali.

Tralasciando, per brevità, di indicare i metodi completi di analisi delle acque minerali, ci limiteremo ad indicare le denominazioni in base alla composizione chimica, e qualche determinazione più importante. Si chiamano:

<u>Acque acidule</u>	quelle che contengono $\text{CO}_2$ libera
<u>Acque alcaline</u>	" " " " del cloruro sodico
<u>Acque solfe</u>	" " " " grand. quant. " "
<u>Acque solsobromiodiche</u>	" " " " altre a cloruri anche bromuri e ioduri.

sta come l'ac,  
calcaree, come  
percorso e per,  
lla di Genova,  
niache (serpen,  
mpo o affatto

considerate mi,  
rgente conten,  
uperiori al nor,  
nuti nelle ac,  
e che conten,  
olti.

re comuni dol,  
data la gran,  
co tenere, la  
a della loca,  
minime di  
ide, alla cui  
oprietà tera,

re i metodi  
ali, ai limite,  
in base alla  
iminazione

O<sub>2</sub> libera  
del cloruro sodico  
vant. "

loruri anche bro,  
mri e ioduri.

Acque ferruginee: quelle che contengono bicarbonato fer,  
roso ed imbruniscono all'aria.

Acque amore: quelle che contengono solfato di sodio  
e di magnesio.

Acque sulfuree: quelle che contengono H<sub>2</sub>S. Depositano  
solfo all'aria.

Acque litiose: quelle che contengono sali di litio  
(quella di Salomaggiore contiene  
0,73 gr./litro di LiCl).

Acque arsenicali: quelle che contengono anidride ar,  
seniosa (l'acqua di Roncegno con,  
tiene 0,124 gr./litro di As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Acque termali se hanno una temperatura superiore  
ai 25-30°.

Delicata specialmente è l'analisi dei gas disciolti.  
Per lo più vengono estratti o per ebollizione o facen,  
do il vuoto con una pompa e raccogliendoli su ba,  
gno idropneumatico in una campanella graduata  
per misurarne il volume. Vengono poi analizzati  
con i metodi gasometrici di assorbimento (vedi:  
analisi dei fumi) assorbendo il CO<sub>2</sub> con KOH,  
l'ossigeno con pirogallolo, misurando il residuo di  
agosto. L'elio (presente specialmente in certe acque  
radioattive) ed altri gas rari vengono riconosciuti  
spettroscopicamente.

Specialmente importante è l'analisi quantitativa  
dell'anidride carbonica che viene determinata  
separatamente nelle varie forme in cui può essere  
presente: libera o semicombinata.

L'anidride carbonica totale si determina precipitandola con sali di calcio sotto forma di carbonato insolubile e determinando il  $\text{CO}_2$  del residuo (vedi: analisi dei calcari).

L'anidride carbonica libera si può titolare con un alcali in presenza di fenolftaleina, che viene decolorata dall'acido carbonico libero e non dai bicarbonati.

Per differenza si ha l'anidride semicombinata. Questa può anche venir determinata insieme a quella libera titolando con fenolftaleina e con  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Il carbonato di bario insolubile che si forma, a differenza del carbonato sodico, non ha reazione alcalina sulla fenolftaleina. Questa si colora in rosso solo quando tutto l'acido carbonico libero e semicombinato è precipitato e rimane in soluzione una traccia di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  inalterato.

Anidride carbonica totalmente combinata si ha solo nelle acque alcaline, contenenti carbonato sodico, e si determina per differenza, conoscendo quella totale e quella semicombinata.

Nelle acque ferugineose il ferro (ferroso) oltre che volumetricamente con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , può essere determinato colorimetricamente (quando è presente in quantità piccole) ossidandolo a sale ferrico e paragonando la colorazione ottenuta per aggiunta di un ferrocianuro alcalino.

L'idrogeno solforato nelle acque solfuree si determina volumetricamente in soluzione leggermente acida con una soluzione titolata di iodio:



termina precipi-  
tando di carbonato,  
e il  $CO_2$  del residuo

non titolare con  
alcuna, che viene  
o libero e non

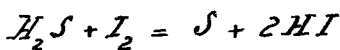
semicombinata.  
ta insieme a  
alcuna e con  
solubile che si  
sodico, non ba-  
ina. Questa si  
acido carbonico  
è e rimane in  
alterato.

combinata si  
reventi carbonato  
ga, conoscendo  
ata.

è (ferroso) oltre  
, può essere de-  
ndo è presente  
-sale ferrico e  
ta per aggiun-

solfuree si deter-  
zione leggermen-  
ta di iodio:

-67-



usando come indicatore la salda d'amido.

Specialmente importanti per le acque minerali  
oggi sono ritenute alcune determinazioni chimico-  
fisiche:

Concentrazione degli ioni  $H^+$  che indicano l'aci-  
dità o l'alcalinità di un'acqua che viene deter-  
minata con misure di conduttività.

Radiostività. Si misura dalla velocità con cui  
si scarica un elettroscopio in un volume d'aria  
che è stato fatto gorgogliare nell'acqua in esame.  
L'unità di misura, detta di Moch, è tanto piccola  
( $3 \cdot 10^{-12}$  Amp.) che tutte le acque, anche quella piada-  
na, corrispondono a qualche unità.

### Calcolo dei risultati dell'analisi.

Ordinariamente i sali sono espressi in grammi  
per ogni 100 litri ed i gas in cc. per litro.

Anticamente gli elementi non venivano indicati  
come tali, ma si ricostruivano dei sali ipotetici, u-  
nendo le basi e gli acidi ritrovati nell'analisi se-  
condo le combinazioni più probabili. Ad esempio  
tutto il sodio si esprimeva come cloruro, e l'ecces-  
so di cloro si riteneva combinato al magnesio.

Tutto l'acido solforico si riteneva combinato al cal-  
cio, ecc.

Ma questo metodo è inesatto perché in soluzione  
diluita i sali sono completamente dissociati.  
Nell'acqua non si hanno delle molecole  $NaCl$ ,

$\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ , ecc., ma si è in presenza degli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{SO}_4^{--}$  ecc. e quindi non ha nessun significato il supporli uniti tra di loro in sali ipotetici.

Si è allora proposto di indicare i vari elementi come ossidi o come anidridi a seconda che hanno carattere di metallo o di metalloide. Ad es:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ , ecc. La somma complessiva degli ossidi e delle anidridi deve essere eguale al residuo fisso.

Attualmente si preferisce esprimere la composizione con un metodo più razionale calcolando gli elementi presenti sotto forma di ioni.

### Analisi delle acque industriali e delle acque di rifiuto.

L'analisi delle acque industriali viene condotta con criteri spesso completamente diversi da quelli usati per l'analisi delle acque potabili e diversamente a seconda degli usi per i quali l'acqua viene richiesta. In alcuni casi è necessaria l'analisi per poter stabilire la quantità di reagenti chimici necessari per la purificazione, o semplicemente per eliminare quei tali componenti che sono nocivi per certe lavorazioni industriali. Per certe acque prelevate da corsi d'acqua naturali, la cui composizione però varia notevolmente colla stagione a seconda che prevale l'acqua di origine sotterranea ricca di sali o l'acqua superficiale dei periodi piovosi, è

za degli ioni  
non ha nes  
a di loro in

i vari elemen  
seconda che han  
ide. Ad es:  $CaO$ ,  
ida degli ossi  
ale al residuo

ere la compo  
le calcolando  
i ioni.

e delle acque

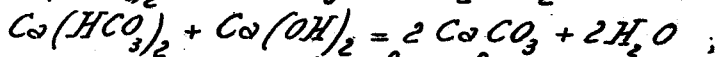
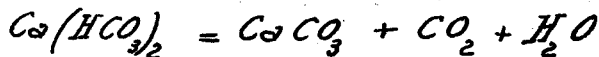
di e condot  
è diversi da  
que potabili  
i per i quali  
i casi è ne  
e la quanti  
ser la purifi  
rare quei to  
certe labora  
relevate da  
ossigione per  
seconda che  
ca ricca di  
di prodotti.

necessario controllare frequentemente la compo  
sizione.

A differenza che per le acque potabili, assume  
notevole importanza per certi usi industriali la  
durezza.

Siccome l'azione nociva dei bicarbonati di cal  
cio e di magnesio è identica ed identici sono i  
sistemi adottati per eliminarli, non è necessa  
rio conoscere la percentuale di ognuno dei due  
sali, ma essi vengono determinati globalmente.  
È necessario invece distinguere la durezza tem  
poranea dalla permanente, che si stabiliscono con  
il metodo idrotimetrico (vedi: analisi delle acque  
potabili).

Per eliminare la durezza temporanea si ricorre  
all'ebollizione oppure si usa l'acqua di calce:

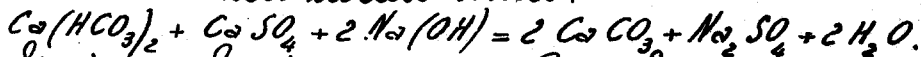


per la durezza permanente il carbonato sodico:



Il solfato di sodio molto solubile non è nocivo, come  
quello di calcio.

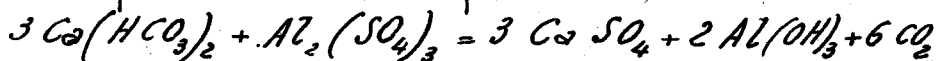
Se la durezza temporanea e quella permanente so  
no in quantità press'a poco eguali, si possono eli  
minare contemporaneamente con un solo tratta  
mento usando dell'idrato sodico:



Per eliminare la durezza si può anche impiegare  
il processo delle permutiti. Sono queste delle zeoli  
ti artificiali ottenute per fusione di rocce ricche di  
di silicato di alluminio con carbonato sodico. Si ot  
tengono così dei silicati di alluminio e sodio che messi  
a contatto con le acque da purificare ne fissano i sa  
li di calcio. Non si tratta però qui di un sem

plice assorbimento, ma di una vera reazione di doppio scambio per cui la permittite sodica diventa permittite di calcio e contemporaneamente vengono inviati in soluzione il doppio di ioni  $\text{Na}^+$  di quanti ioni  $\text{Ca}^{++}$  sono stati assorbiti.

Questa reazione è reversibile ed il senso in cui si sposta dipende solo dalla concentrazione relativa degli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{++}$  nella soluzione liquida e solida. Dopo un certo tempo si può riattivare la permittite esaurita immergendola in una soluzione concentrata di cloruro sodico. Si forma allora del cloruro di calcio e si rigenera la permittite sodica. Per eliminare le sostanze finemente sospese, oltre i metodi di filtrazione su dei letti sabbiosi, può servire la precipitazione di certi colloidi minerali che durante la precipitazione trascinano le sostanze sospese. Si usano a questo scopo l'idrato di alluminio e l'acido silicico che si formano per idrolisi rispettivamente del silicato sodico e del solfato di alluminio. Quest'ultimo reagendo col bicarbonato di calcio presente nelle acque:



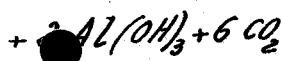
non aumenta la durezza permanente. Questo metodo è perciò vantaggioso quando le acque devono venire impiegate per quegli usi per i quali è dannosa una eccessiva durezza.

Ora gli usi per i quali è dannosa la presenza di sali disciolti, e particolarmente dei sali di calcio e di magnesio, è da ricordare:

L'alimentazione delle caldaie. L'acqua dovrebbe avere una durezza minima, non nitrati, né sostanze organiche, né sali di magnesio. Il carbonato di calcio si separa per lo più nel preriscaldatore (che per lo più è facilmente pulibile ed ispezionabile) sotto forma di polvere fina che è meno nociva del solfato di calcio che si deposita invece in croste dure sulla lamiera della caldaia. Nelle caldaie ad alta pressione questo inconveniente è aumentato

azione di dop.  
a diventa per  
nte vengono  
No di quan

sensu in cui  
a ne relati  
ne liquida e  
ttidare la per  
a soluzione  
na allora del  
nutite sodica.  
sospese, oltre i  
biosi, può ser  
i minerali che  
le sostanze so  
nto di allunni  
o per idrolisi  
el solfato di  
l bicarbonato



Questo me  
que vedano de  
quali e danno

la presenza di  
ali di calcio e

qua dovrebbe a  
rati, ne sostan  
Il carbonato di  
scaldatore (che  
regionabile) sot  
no nocida del  
in croste du  
lle caldaie ad  
e aumentato

per l'idrolisi che l'acqua esercita ad alta temperatura su alcuni sali (ad esempio sul cloruro di magnesio e sui sali di ferro), liberando degli acidi che esplicano una azione corrosiva sulle lamiere.

Le incrostazioni, oltre a ridurre il coefficiente di conduttività termica ed a diminuire quindi la quantità di vapore prodotto ed il rendimento della caldaia, possono portare ad un surriscaldamento ed anche all'arrossamento delle lamiere e quindi ad un loro più rapido logorio. Lo scarico frequente dell'acqua delle caldaie per impedire una concentrazione eccessiva di sali poco solubili è un inconveniente perché si interrompe il funzionamento e per la perdita di calore che ne segue.

Turano proposte sostanze disincrostanti (cloruro ammonico che tiene in soluzione il  $CaSO_4$ , il carbonato sodico che trasforma la crosta aderente di solfato di calcio in carbonato di calcio polverulento, ecc.) da aggiungere direttamente nella caldaia. Pur presentando talvolta un vantaggio immediato, tali sostanze sono nocive a lungo andare, perché vedano la quantità di sali disciolti che si ridepositano, più tardi, vedano la temperatura di ebollizione dell'acqua e favoriscono la formazione di schiuma che viene trascinata dal vapore.

Più razionale è la purificazione dell'acqua con i metodi chimici precedentemente descritti, o alimentare la caldaia con l'acqua di condensazione, come ordinariamente si fa per le motrici marine. L'acqua di condensa è esente di sali disciolti e deve solo essere purificata per decantazione dagli oli lubrificanti che trascina.

Anche l'acqua usata per tintorie, per la lavanderia, per la fabbricazione della seta artificiale vedano essere esenti di sali di calcio e di magnesio. Nel processo cupro-ammoniacale per la seta si eliminano le ultime tracce di sali di calcio come ossalato. Per gli zuccherifici, una forte quantità di sali disciolti impedisce la cristallizzazione delle melasse.

Per altre industrie come amidierie, fecolerie, distillerie, fabbriche di birra, zuccherifici, ecc. è necessario che l'acqua sia esente da microrganismi, che potrebbero produrre delle fermentazioni secondarie nocive.

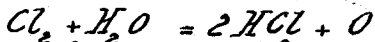
Nelle fabbriche di alcool che usano fermenti selezionati, l'introduzione di batteri estranei è specialmente dannosa. In questi casi sono richiesti gli stessi requisiti che si ammettono per le acque potabili.

Si possono anche sterilizzare le acque con mezzi chimici o fisici.

Tra i primi:

1) L'azione dell'ozono che ossida tutte le sostanze organiche e che lascia un gusto sgradevole all'acqua però facilmente rimovibile per aerazione.

2) Azione del cloro che ci fornisce uno dei processi più economici e sicuri e che agisce pure da ossidante sulle sostanze organiche, cedendo ossigeno secondo lo schema:



3) Azione dell'ipoclorito di calcio che agisce pure da ossidante, del triacido o dell'isotraccido (fluoruro e fluorosilicato di argento) che agiscono da forti antisettici.

Tra i secondi:

1) Azione dei raggi ultravioletti, che non è sicura se non per acque molto limpide, esenti da particelle sospese.

### Acque di rifiuto delle industrie.

L'analisi e la purificazione delle acque di rifiuto di certe industrie ha una grande importanza sia per l'ulteriore utilizzazione di queste acque sia per renderne possibile lo smaltimento. Non è permesso di introdurre in corsi d'acqua delle acque che siano putrescibili o che contengano delle sostanze che possano essere dannose alla fauna fluviale o alla vegetazione che viene irrigata o al bestiame che si

abbenera con tali acque.

Si possono distinguere due gruppi di acque di rifiuto: quelle che contengono sostanze organiche e che sono quindi atte ad entrare in putrefazione e quelle che contengono esclusivamente sali minerali.

Per le prime è importante la determinazione delle sostanze organiche, che si determinano o mediante prove di ossidabilità o semplicemente facendo il residuo secco e le perdite alla calcinazione.

Quando, per presenza di solfiti,  $H_2S$ , ipocloriti, nitriti, ecc., la prova di ossidazione dà dei risultati inesatti, si può indirettamente avere dei criteri sulle sostanze organiche dalla determinazione dell'apto organico.

È anche importante dosare l'apto totale col metodo di Reichardt (vedi: analisi dei concimi); meno importante è l'esame di quello combinato sotto le varie forme (apto organico, apto ammoniacale, più raro è l'apto nitroso e nitrico). Si determina pure l'idrogeno solforato. Oltre all'esame fisico (colore, odore, limpidezza, ecc.) è anche importante determinare la putrescibilità che si osserva lasciando per 8-10 giorni l'acqua in un recipiente di vetro aperto al riparo della luce diretta del sole.

La purificazione delle acque di rifiuto è più o meno facile a seconda dei casi. Talvolta si fa avvenire artificialmente una fermentazione molto rapida in fosse batteriche ripiene di coque o di materiale poroso (in genere la prima si fa avvenire una fermentazione anaerobica in fosse chiuse, poi una aerobica in fosse aperte). Dopo questa fermentazione l'acqua non contiene che apto sotto

colerie, di idroclorie, necessario che i, che potrebbero nocive. fermenti selegio, si è specialmen, iesti gli stessi re, stabili. que con mezzi

tutte le sostanze, edole all'acqua me. è uno dei processi re da ossidante eno secondo lo

che agisce pure sbiolo fluoruro parti antisettici.

che non è sicura i da particelle so

41e.  
cque di rifiuto importanza sia è acque sia per Non è permes, ette acque che elle sostanze che fluminale o alla tiame che si

forma di nitrati e tutte le sostanze organiche rimangono completamente distinte.

Molto importante e molto discussa è stata la purificazione delle acque solfitiche delle cartiere, ricchissime di sostanze organiche.

Uno dei metodi usati si basa sulla fermentazione anaerobica e nel ricupero per distillazione dell'alcol prodotto durante la fermentazione dei prodotti di idrolisi della lignina e della cellulosa.

---

## Calci e cementi

Materie prime: calcari e marne. Il carbonato di calcio, che è il composto naturale che ha forse la maggior importanza dal punto di vista delle applicazioni industriali ed in particolare per la fabbricazione delle calci e dei cementi, si presenta diffusissimo in natura in molte varietà di rocce, appartenenti a tutte le formazioni geologiche. Tra le due forme allotropiche del carbonato di calcio, la calcite e l'aragonite, la prima è senza dubbio la maggiormente diffusa nelle rocce calcaree.

Classificando le varietà naturali a seconda della loro purezza e delle applicazioni, si ha:

La calcite o spato calcareo, che rappresenta la varietà macrocristallina, allo stato puro incolore e trasparente. Ha qualche applicazione chimica (fabbricazione vetri, cerami, che, ecc.) ma non può venir impiegata per la fabbricazione delle calci perché si sgretola durante la cottura.



amiche rimangono  
tra la purificazione  
chissime di sostanz  
montazione anse,  
l'alcol prodotto da  
lini della lignina

fi

re. Il carbonato  
che ha forse la mag  
le applicazioni  
bricazione delle  
sissimo in natu  
eventi a tutte le  
re allotropiche  
l'aragonite, la  
ste diffusa nel

seconda della

enta la varietà  
isoperante. Ha  
re altri, cerami.  
la fabbricazione  
atura.

Il marmo costituito da calcite in aggregati microcristal  
lini. Si impiega, oltre che come materiale da costru  
zione, per la fabbricazione di calce purissima. Richiede  
una cottura molto lenta a temperatura elevata.

Il calcare compatto rappresenta la forma più diffusa e  
viene usato, a seconda della composizione, per la fabbrica  
zione delle calce grasse e delle calce leggermente idraul  
che. Costituito prevalentemente da carbonato di calcio, ha  
una purezza ed un aspetto molto variabile. Colore per lo  
più grigio, spesso giallastro o bruno, talvolta rosso, alcune volte  
quasi nero per la presenza di sostanze organiche. Mentre  
si hanno delle varietà contenenti il 99% di  $\text{CaCO}_3$ , altre  
contengono delle impurità diversissime: silice libera o  
combinata insieme ai costituenti dell'argilla, alluminio  
e ferro. Contiene quasi sempre piccole quantità di  
carbonato di magnesio in miscela isomorfa.

In Italia i calcari sono diffusissimi in quasi tutte le  
regioni ed occupano vaste zone degli Appennini, spes  
cialmente dei centrali, delle Prealpi e delle Alpi, so  
prattutto nelle orientali.

Fra le varietà accenneremo al calcare litografico, molto  
compatto, usato anche come argenia e per fabbricare calce;  
ai calcarei oragoriti, per lo più argillosi, usati per le calce  
idrauliche; ai calcarei bituminosi e soffici ricchi di so  
stanze organiche, spesso impuri di zolfo che qualche volta so  
no anche impiegati per fabbricare delle calce, e in tal  
caso richiedono per la cottura quantità minore di combu  
stibile.

La creta, agglomerato di grani amorfi di  $\text{CaCO}_3$ , usata,  
per la facilità con cui si polverizza, per la fabbricazione  
dei cementi artificiali.

Il tufo calcareo, spesso argilloso.

I calcarei dolomitici, contenenti quantità più o meno gran  
di di  $\text{MgCO}_3$ . Se questo è in quantità molecolare eguale  
al  $\text{CaCO}_3$  si ha la dolomite. La presenza del magnesio  
in quantità notevole è nociva per la fabbricazione delle  
calce. Se però questo elemento è presente nella quantità  
che corrisponde alla composizione della dolomite, la roccia  
può venire impiegata vantaggiosamente. Delicata ne è pe

re la cottura. Il volume del grassello (prodotto ottenuto dallo spegnimento della calce viva con acqua), è minore che per le calci grasse, ma sopporta nella confezione della malta notevole quantità di sabbia e dopo la presa acquista una grande durezza. Vi sono anche dei calcari dolomitici che possono venire impiegati per la fabbricazione di calci idrauliche.

Calci marnosi si ritengono quelli contenenti sostanze argillose in miscela (non combinate) col carbonato di calcio. A seconda della percentuale di  $\text{CaCO}_3$  si ha:

Calci per calci grasse	98 ÷ 100 %	$\text{CaCO}_3$
Calci leggermente marnosi	90 ÷ 98	" "
Calci marnosi	75 ÷ 90	" "
Marne	40 ÷ 75	" "
Marne argillose	40 ÷ 40	" "
Argille	0 ÷ 2	" "

Le marne ordinarie contengono quantità ponderali quasi uguali di calcare e di argilla. Le marne calcaree vengono usate per la fabbricazione di calci idrauliche.

### Composizione delle calci idrauliche e dei cementi e fenomeni chimici della cottura e della presa.

Scaldando una roccia calcarea dapprima si disidrata, poi si carbonizza, distillano e bruciano le sostanze organiche eventualmente presenti, infine il carbonato di calcio si dissocia in  $\text{CaO} + \text{CO}_2$ . La reazione è reversibile e la temperatura di decomposizione, come in tutti gli equilibri chimici, non è costante, ma dipende dalla concentrazione dei componenti, in questo caso dalla pressione parziale dell'anidride carbonica. Ad ogni temperatura per il carbonato di calcio corrisponde una determinata tensione di vapore del  $\text{CO}_2$ :

temp.	700°	800°	850°	900°	908°
mm/Hg.	50	195	370	700	760

Essendo la velocità di reazione funzione della temperatura, la cottura in pratica si fa a temperatura di 800° ÷ 900°. Una cottura troppo spinta ha però l'inconveniente di fornire calci lente a spegnersi. Il carbonato di magnesio si dissocia a temperature notevolmente inferiori, meno se è in soluzione solida col carbonato di calcio. Se il calcare è puro si ottiene con una

otto ottenuto dal  
è minore che  
zione della mal  
acquista una  
dolomitici che  
re si calci i:

menti sostanze  
bonato di cal,  
ha:  
÷ 100%  $CaCO_3$   
÷ 98 " "  
÷ 90 " "  
÷ 75 " "  
÷ 40 " "  
÷ 2 " "  
derali quasi  
ree tengono no,

dei cementi  
la presa.

si disidrata, poi  
organiche eden,  
cio si dissocia  
temperatura di  
simili, non è  
ei componenti,  
idride carbo,  
di calcio corri,  
del  $CO_2$ :  
908°  
760

la temperatura,  
10 ÷ 900°. Una  
si fornisce calci  
si dissocia a tem,  
soluzione solida  
ottiene con una

come grassa, se è meno puro, una calce più o meno magra  
a seconda della quantità di sostanze estranee (argilla) pre-  
senti.

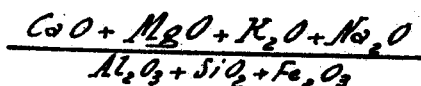
La calce grassa o calce aerea reagisce direttamente con l'ac-  
qua (si spegne) e forma il grassello. Col tempo riassume  
 $CO_2$  dall'aria e cede acqua trasformandosi in carbonato.  
Solo con grande lentezza si può combinare con la silice del-  
la sabbia a cui viene mescolata per la confezione della mal-  
ta, formando un silicato.

L'argilla o la silice colloidale presenti nel calcare durante  
la cottura di questo si disidratano in modo irreversibile, e,  
se la temperatura non supera gli 800°-900°, rimangono co-  
me sostanze inerti nella calce magrandola. Se la tempera-  
tura è maggiore, la silice e l'allumina, combinate nella  
argilla, si uniscono all'ossido di calcio formando dei silica-  
ti e degli alluminati di calcio, instabili alla temperatura  
ordinaria e capaci di reagire con l'acqua per formare dei  
sali idrati che, potendo far presa sott'acqua, conferiscono  
le proprietà idrauliche alle calci.

Se la quantità di sostanze argillose o di silice colloidale  
o finemente divisa è piccola, si ottengono delle calci a de-  
boli proprietà idrauliche; se invece tali sostanze sono in  
quantità maggiori (> 20% di argilla) si ha durante la  
cottura una semifusione della massa e si ottiene un pro-  
dotto che in frammenti non si spegne con l'acqua, e che,  
prima di venir usato come materiale cementizio, deve venir  
finamente macinato.

Senza entrare in particolari sulla fabbricazione dei ce-  
menti, ci limitiamo solo alle nozioni riguardanti la com-  
posizione chimica, che è necessario conoscere per comprende-  
re ed interpretare i risultati dell'analisi.

È importante da questo punto di vista conoscere il rap-  
porto fra gli ossidi ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) che hanno una  
funzione acida nelle combinazioni che si formano nella  
cottura, e gli ossidi a carattere basico ( $CaO$ ,  $MgO$ , ecc.). Dal  
valore di questo rapporto, detto indice di idraulicità, dipen-  
dono le proprietà idrauliche. Per i cementi a lenta presa (or-  
thland, tale indice può variare solo entro certi limiti ristret-  
ti. L'inverso dell'indice è detto modulo di idraulicità:



Utile è pure conoscere il rapporto fra silice e allumina che influisce sulle proprietà dei cementi. Tale rapporto è detto modulo di silicato.

Durante la cottura si formano degli elementi cristallini e delle sostanze vetrose. Ai composti cristallini furono proposti i nomi di Alite, Belite, Celite, ecc. L'Alite, che è il componente fondamentale, è formata da un tricalcio silicato  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  ( $\text{SiO}_2 + 3\text{CaO}$ ), composto non ottenibile direttamente per sintesi dalla quantità calcolata dei componenti se non a temperatura elevatissima, segregantesi dalle miscele ternarie contenenti un eccesso di  $\text{CaO}$ , quali sono quelle che per cottura formano i cementi. Mentre il silicato monocalcico e quello dicalcico sono stabili, non lo è invece il tricalcico, che alla temperatura ordinaria si scompone in silicato dicalcico ed in ossido:  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO}$ . Dalle calci con l'allumina si può ottenere una serie di alluminati. Per i cementi ha una funzione importante l'alluminato tricalcico e il dicalcio diferrito.

Il fenomeno della presa dei cementi è dovuto alla reazione fra detti composti e l'acqua, con formazione di idrosilicati e idroalluminati di calcio. L'impasto richiede il 27 ÷ 30% di acqua. In questa reazione la metà del calcio contenuto nel cemento si ritrova sotto forma di  $\text{Ca(OH)}_2$  libera. Questa idratazione non avviene con linker (materiale in pezzi quale proviene dai forni), ma solo se il cemento è in polvere finissima e non è che difficilmente completa. (Si è osservato che dei cementi tenuti 30 anni sott'acqua, rimacinati finamente fanno ancora presa con acqua.).

### Analisi di calcari.

Le determinazioni più importanti sono: la determinazione dell'acido carbonico, della silice, dell'allumina, del ferro, del calcio, del magnesio e dell'a,

acido solforico. Può essere anche talvolta richiesta la determinazione dell'umidità, dell'acqua combinata, delle sostanze organiche. Soprattutto interessante è la perdita di peso alla calcinazione.

Umidità - Si determina dalla perdita di peso che si ottiene scaldando a 105°-110° circa 2 gr. di calcare.

Acqua di combinazione e sostanze organiche

Vengono determinate contemporaneamente per perdita di peso riscaldando il campione precedente al rosso scuro, in presenza di aria.

Anidride carbonica. È questa la determinazione più importante dal punto di vista tecnico, sebbene in una analisi completa presenti poco interesse. Nel caso che si conosca la composizione approssimata di certi tipi di rocce e si tratti di fare delle analisi ripetute, ci si può limitare spesso alla determinazione del  $CaCO_3$  basandosi sul tenore in  $CO_2$ . Si usano diversi metodi a seconda della rapidità e dell'esattezza che si vuole raggiungere:

1°) per perdita di peso. È il meno esatto. Si introducono 2 gr. di calcare in un apposito apparecchio di vetro (apparecchio di Geissler) costituito da una bolla superiore contenente  $HCl$ , separata da un rubinetto in vetro dalla parte inferiore dell'apparecchio contenente il calcare. Ci pesa l'apparecchio inizialmente; si apre il rubinetto: l'acido cloridrico reagisce col carbonato di calcio o di magnesio volgendo  $CO_2$ . Questa passa attraverso un separatore di spruzzi e sfugge

ce e allumina  
bale rapporto

nti cristallini  
ta mi furono  
. L'Alite, che è  
ta un tricalcio,  
ottenibile diret-  
a dei componen-  
grogantesi dalle  
 $CaO$ , quali sono  
. Mentre il silio,  
bili, non lo è in-  
varia si scam-  
 $SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4 + CaO$   
una serie di  
me importante

into alla rea-  
na me di idro-  
sto richiede il  
a metà del cal-  
forma di  $Ca(OH)_2$   
; linker (ma-  
), ma solo se il  
be difficilmen-  
ti tenuti 30 an-  
mo ancora pre-

la determi-  
e, dell'allu-  
enio e dell'a-

nell'atmosfera. Ripesando l'apparecchio si ha per differenza di peso l'anidride carbonica volata. Le principali cause d'errore sono: l'umidità di cui è saturo il gas che si volge; l'anidride carbonica che rimane disciolta nell'acido diluito impiegato nella reazione; la differenza di densità tra l'anidride carbonica che rimane come gas nell'apparecchio e l'aria.

2) per assorbimento. Facendo volgere il  $\text{CO}_2$  con acido cloridrico diluito, spostandolo con corrente d'aria priva di  $\text{CO}_2$ , emicandolo con  $\text{CaCO}_3$  e facendolo assorbire da calce sodata in pezzi o da una soluzione di  $\text{KOH}$  collegata ad un ulteriore tubetto a cloruro di calcio. Dall'aumento di peso dell'apparecchio di assorbimento si ha il peso dell'anidride carbonica volata.

3) gas volumetricamente. Sono stati costruiti numerosi apparecchi, che si trovano in commercio sotto vari nomi, allo scopo di misurare il volume di gas ( $\text{CO}_2$ ) che si volge trattando un calcare con un acido diluito. Si usa l'acido cloridrico, perché con acido solforico l'attacco è incompleto, formandosi del solfato di calcio poco solubile che riveste la superficie dei granuli. In figura è disegnato l'apparecchio di Dietrich Fubling. Nella boccetta A si introduce una quantità pesata di calcare ed un tubetto chiuso ad una estremità contenente dell'acido cloridrico. Si porta a zero il livello del liquido nel tubo B sollevando il recipiente C. Si chiude A con un turacciolo che è forato e unito con un tubo di

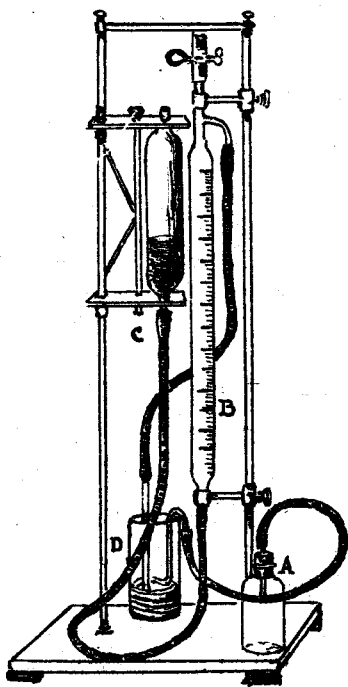
chiuso si ha per dif-  
solta. Se prin-  
ta di cui è satu-  
arborica che si  
impiegato nella  
tra l'anidride  
dell'apparecchio

lo svolgere il  $\text{CO}_2$   
lo con corrente

$\text{CaCO}_3$  e facendo  
già da una os-  
teriore tubetto  
di peso dell'ap-  
pess dell'anidri-

montati costruiti  
in commercio  
re il volume di  
calcare con un  
co, perché con a-  
formandosi del  
este la superficie  
e l'apparecchio  
a A si introdu-  
ed un tubetto  
dell'acido clo-  
liquido nel tu-  
chiude A con  
in un tubo di

gomma alla parte superiore del tubo graduato D.  
Agitando il recipiente A, l'acido cloridrico esce dal  
tubetto che lo contiene e viene a contatto col calcare.  
L'anidride carbonica che si svolge si raccoglie nel  
tubo B e si misura dal volume di acqua spostata.  
Prima di ogni lettura è necessario che i liquidi  
in B e in C siano allo stesso livello, affinché le  
misure di volume siano fatte alla pressione atmo-  
sferica.



In certi apparecchi il tu-  
bo B è circondato da al-  
tro tubo di diametro mag-  
giore che fa da termosta-  
to e protegge il gas dalle  
variazioni di temperatu-  
ra. Nell'apparecchio  
in figura il gas che si  
svolge viene raffreddato  
in un serpentino conte-  
nuto in un recipiente  
D pieno d'acqua.  
Per passare dal volume  
di  $\text{CO}_2$  misurato, al peso,  
è necessario conoscere  
la pressione e la tempera-

natura ambiente; si applicano allora le ordinarie for-  
mule di correzione per portare il volume alle condi-  
zioni normali di  $0^\circ$  e 760 mm. di  $\text{Hg}$  di pressione. Il  
coefficiente di correzione è:

$$\frac{273 (t - c)}{(273 + t) \cdot 760}$$

essendo la pressione atmosferica in mm. di  $Hg$  e la tensione del vapor acqueo a  $T^{\circ}$ .

Ciò semplicemente si calcola la correzione con l'apparecchio di Sonder, il quale è un recipiente di vetro contenente 100 cc. di gas a  $0^{\circ}$  e 760 mm., unito all'estremità superiore di un tubo graduato verticale contenente mercurio e collegato con un recipiente abbassabile pure ripieno di mercurio. Si legge il volume occupato dai 100 cc. alla temperatura e pressione ambiente, tenendo il livello del mercurio uguale nei due recipienti. Il rapporto fra il volume letto in cc. e 100 cc., dà il coefficiente di correzione all'istante della lettura.

4) Coi metodi acidimetrici. Si adopera un eccesso di soluzione decimormale di  $HCl$  che si fa reagire con un peso noto di calcare. Dalla diminuzione di titolo dell'acido si calcola la quantità di carbonato. Questo metodo presenta degli errori quando sono presenti altri minerali, oltre il carbonato, che sono attaccati dall'acido cloridrico diluito.

Una determinazione molto rapida è quella della perdita alla calcinazione. Durante il riscaldamento prima si elimina l'acqua igroscopica, poi quella combinata e le sostanze organiche. Al rosso chiaro, scaldando con la soffieria o meglio in fornello elettrico, si elimina l'anidride carbonica che si determina per differenza di peso. Il riscaldamento si prolunga finché si è raggiunto il peso costante. Se sono presenti sali di metalli alcalini o dei solfati, possono sfuggire durante la calcinazione



nr. di  $H_2$  e

zione con l'ap.  
recipiente di re,  
o un., unito  
naso verticale  
n recipiente  
Si legge il  
eratura e pres  
mercurio n.  
s fra il volume  
te di corre.

si adopera un  
Cl che si fa  
Dalla dimi,  
la quantità  
degli errori  
; oltre il carb.  
idrico diluito.  
è quella del,  
te il riscalda  
oscopica, poi  
niche. Al  
ia o meglio in  
e carbonica  
o. Il riscalda  
nto il peso co  
alli alcalini o  
calcinazione

causare degli errori per lo più lievi.  
Carbonato di calcio. Si determina indirettamen  
te dall'anidride carbonica, supponendo che sia  
tutta combinata sotto forma di carbonato di cal,  
cio. Se è presente del carbonato di magnesio si  
hanno dei valori in eccesso.

Per l'analisi completa si attacca il calcare con  
acido cloridrico: resta un residuo di silice e silica,  
te insolubili. Dal filtrato si separa la silice solu  
bile (vedi: Parte prima: Acido silicico). Nel filtrato  
per addizione di  $NH_3$  e  $NH_4Cl$ , lavando, seccando e calci  
nando il precipitato, si determinano contemporanea  
mente l'alluminio ed il ferro sotto forma di sequi  
ossidi. Per lo più non si procede alla loro separa  
zione. Volendo si titola il ferro con i metodi di  
ossidazione e riduzione e si determina l'alluminio  
per differenza.

Il calcio si precipita come ossalato e si pesa do  
po averlo trasformato per calcinazione in ossido;  
il magnesio come fosfato ammonico magnesiacco  
e si pesa come pirofosfato dopo averlo calcinato.  
I metalli alcalini si introducono nel residuo e si  
trasformano in solfati o in cloruri.

Se si ha nella dissoluzione del calcare in  $HCl$   
un residuo abbondante o se si deve far l'analisi  
di rocce silicate per determinare la percen  
tuale di  $SiO_2$ , si deve procedere alla disaggrega  
zione con carbonato sodico (vedi: Parte I)

Importante per i calcari e le marne che debbono  
servire alla fabbricazione dei cementi è la distin

zione fra silice insolubile e silice solubile. È necessario che il rapporto fra questi due tipi non sia inferiore ad un determinato valore.

Questa distinzione non è assoluta perché dipende dal modo di attacco e dal grado di suddivisione della roccia, ma ha un certo valore perché alla facilità di dissolversi negli acidi corrisponde una grande suddivisione o almeno una facile reattività che permette che anche a temperature non eccessivamente alte la silice e l'allumina si combinino con la calce per formare quei silicati e alluminati che sono i costituenti principali dei cementi.

I solfati (solfato di calcio) che sono per lo più dannosi per la fabbricazione delle calce e dei cementi, si determinano nella soluzione cloridrica del calcare per precipitazione con  $\text{BaCl}_2$  e pesata allo stato di  $\text{BaSO}_4$ .

Molti cementi artificiali vengono attualmente fabbricati non da rocce naturali di composizione adatta per essere direttamente cotte, ma da miscele di calcari, di marne od argille artificialmente preparate. Così cementi artificiali si ha il vantaggio di poter ottenere una maggior costanza di tipo quale difficilmente si ritrova nei banchi marinosi naturali. In tali casi il controllo analitico della composizione ha una grande importanza.

subile. È neces-  
se tipi non sia-  
e.  
perché dipen-  
o di suddivisio-  
ore perché  
cidi corrispon-  
meno una faci-  
che a tempera-  
ce e l'allumi-  
onmare quei si-  
tuenti principa-

no per lo più dan-  
li e dei cemen-  
cloridrica del  
,  $CO_2$  e pesata al

attualmente  
di composizione  
te, ma da mi-  
lle artificiali  
ificiali si ha il  
ggior costanza  
na nei banchi  
il controllo ana-  
ande impor-

-79-

## Analisi delle calce e dei cementi

Calce sece. Ottenute per cottura dei calcari più puri. Come controllo di fabbricazione per riconoscere se la calce contiene ancora del calcare non cotto, o per determinare lo stato di conservazione, ossia per riconoscere se la calce ha assorbito acqua o  $CO_2$  dall'atmosfera, si determinano questi componenti determinando la perdita alla calcinazione a temperature superiori a quelle di scissione del carbonato di calcio.

Una determinazione tecnica importante è quella che dà il rendimento in grassello, ossia il peso della pasta di calce che è fornita da un chilogrammo di calce viva. Tre o quattro kg. di calce fratturata e stacciata per eliminare la polvere, si spengono a poco a poco con un eccesso di acqua. Dopo qualche ora si staccia la poltiglia per eliminare la parte non cotta, che si pesa a parte; si raccoglie su un filtro di tela il grassello, che si pesa dopo aver però, mediante una pressa eliminata la maggior parte dell'acqua. Si può anche seccare completamente il grassello per evaporazione a bagno maria. Per ottenere dei valori ragionabili nelle varie analisi, è necessario seguire esattamente il metodo in tutti i dettagli che vengono all'uopo prescritti.

Difficilmente possono aver valore per le calce aeree le prove di resistenza meccanica per la grande

lentezza con cui si compie la carbonatazione e la disidratazione della calce, necessarie perché la calce possa raggiungere una resistenza apprezzabile.

Calci idrauliche. - Le determinazioni che possono avere importanza per l'analisi delle calci idrauliche sono: la perdita alla calcinazione, la determinazione della calce libera e di quella combinata alla silice, indice di idraulicità, la silice combinata e la silice non combinata, l'allumina. Talvolta si dà semplicemente la percentuale di argilla (silicato di alluminio) presente.

Una posizione speciale occupano le calci aventi deboli proprietà idrauliche, ottenute per debole cottura (poco sopra i  $400^\circ$ ) di rocce dolomitiche. In tali prodotti tutto il  $\text{CO}_2$  non è stato scacciato, ma sono contenenti dei carbonati basici. Se la cottura fosse stata spinta più in alto fino ad eliminare tutto il  $\text{CO}_2$ , tali proprietà idrauliche sarebbero scomparse.

Cementi. - Tratteremo specialmente dei cementi a lenta presa o cementi Portland per la loro maggior importanza. I cementi a rapida presa (cemento romano) fabbricati per cottura non troppo spinta di calcari contenenti anche 25% e più di argilla, differiscono dalle calci idrauliche perché non si spongono in pezzi e devono perciò essere macinati finamente prima dell'uso. Svolgono poco calore con l'acqua e differiscono dal Portland per la minor resistenza ( $\frac{2}{3} \div \frac{1}{2}$ ).

sonatazione e la  
rie perché la  
ensa apprezza,

inioni che pos-  
lisi delle calci  
alcinazione, la  
e di quella com-  
ulicita, la sili-  
inata, l'allumi-  
la percentuale  
resente.

o le calci aden-  
unte per debole  
cie dolomitiche.  
è stato scaccia-  
ti basici. Se la  
alto fino ad eli-  
idrauliche sa-

ente dei cemen-  
ed per la loro  
a rapida presa  
stura non trop-  
che 25% e piu  
idrauliche per-  
dono perciò esse-  
ll'uso. Solgo-  
scono dal cor-  
÷ 1/2).

Oltre al controllo della composizione della materia  
prima, difficilmente costante, è applicato il control-  
lo della finezza di macinazione.

Cementi Portland - La composizione di un  
buon cemento è compresa entro i seguenti limiti:<sup>(1)</sup>

	Composiz. medio	
Ca O	60 ÷ 62,5	62
Si O <sub>2</sub>	20 ÷ 24	22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 ÷ 9	7,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 ÷ 4	2,5
Mg O	1 ÷ 4	2,5
S O <sub>2</sub>	1 ÷ 1,75	1,5

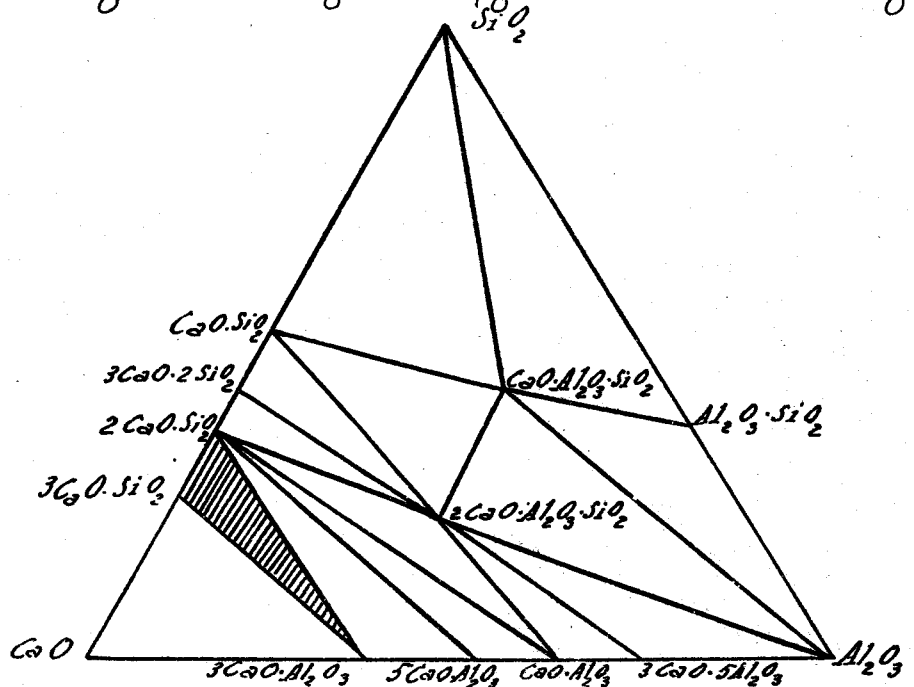
Si ammette che la magnesia possa essere contenuta  
solo in quantità inferiori al 5% perché altrimen-  
te i cementi si fessurano facilmente dopo la  
presa. Gli alcali possono essere presenti fino al 3%.  
L'acido solforico (solfato di calcio) non deve super-  
rare il 2%. Il gesso, anche in piccola quantità,  
ha la proprietà di rallentare la presa e viene per-  
ciò spesso aggiunto a tale scopo dal fabbricante nel  
cemento, perché i cementi fabbricati di fresco sono  
a presa troppo rapida, e, non potendo venir  
subito impiegati, dovrebbero rimanere lungo tem-  
po immagazzinati affinché avvenga la maturazione

(1) Meade. "Portland Cement", 1925.

Una quantità troppo forte di gesso ( $> 2,5\%$ ) è dannosa. Per tale ragione sono anche da evitarsi per l'impatto le acque che hanno una grande durezza permanente.

Il 90% dei componenti sono costituiti da calce, silice, allumina. Il ferro, il magnesio e l'acido solforico non sono nocivi nelle proporzioni indicate, ma non sono dei componenti necessari. Si sono ottenuti degli ottimi cementi artificiali con sola calce, silice, allumina.

Il primo esame sistematico e completo del sistema  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  si deve a Bianchin e Wright ed è schematicamente rappresentato dal diagramma triangolare in figura. I vertici del triangolo rap-



presentano l'ossido puro; i lati le miscele binarie; le miscele ternarie sono rappresentate dai punti interni. La percentuale, ad esempio, in  $\text{CaO}$  è data dalla distanza del punto in esame dal lato opposto al vertice che rappresenta il componente. Così per gli altri elementi. L'unità di misura è la centesima parte della

2,5%) è dannosa.  
arsi per l'imp  
e durezza per

tutti da calce,  
e l'acido sol  
qui indicate, ma  
Si sono otten  
in sola calce,

ma  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$   
ente rappresentat  
si del triangolo rap.

altezza del triangolo. Le composizioni sono rappresentate in peso. (non molecolari).

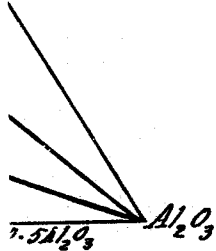
La composizione del cemento corrisponde al punto F. Effettivamente nel cemento cotto sono presenti i tre composti:  $3CaO \cdot SiO_2$ ;  $3CaO \cdot Al_2O_3$ ;  $2CaO \cdot SiO_2$ . Possono segregare solo queste tre fasi contemporaneamente i punti compresi nel triangolo tratteggiato. Solamente se l'equilibrio non si è raggiunto, perché la miscela non era omogenea o per insufficiente cottura, si ritrovano nel cemento le due fasi  $5CaO \cdot 3Al_2O_3$  e  $CaO$  che appartengono ai due triangoli vicini.

Ovvero durante la cottura si forma prima il  $5CaO \cdot 3Al_2O_3$  che si trasforma nel  $3CaO \cdot Al_2O_3$  solo a temperature superiori ai  $1935^\circ$ . Solo dopo si forma il  $SiO_2 \cdot 3CaO$ . È però necessario che si abbia una fusione parziale e le fasi indicate si segregano dalla massa fusa. Essendo la temperatura di fusione più bassa per le miscele ternarie che per le binarie, si può avere a  $\sim 1475^\circ$  la combinazione della maggior parte della calce (la fusione completa si ha solo a  $\sim 1900^\circ$ ).

I cementi ordinari contenenti  $Mg$ ,  $Fe$  hanno una composizione analoga a quella dei cementi di pura  $CaO, SiO_2, Al_2O_3$ . La magnesia infatti rimane in soluzione solida con la calce. Il ferro forma un ferrite di calcio che ha proprietà analoghe agli alluminati, ma che contiene meno  $CaO$  dell'alluminato tricalcico.

Trattando il cemento con acqua dapprima si forma, all'inizio della presa, un gel di tricalcio alluminato e forse piccole quantità di silicato monocalcico. Col tempo avviene una cristallizzazione che accresce la resistenza del cemento; si formano dei cristalli aguliformi visibili al microscopio. Tali cristalli sono costituiti da idrato di calcio e da un doppio idrato dell'alluminato tricalcico ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$ ). La durezza aumenta man mano che procede l'idrolisi dapprima del silicato tricalcico, poi di quello dicalcico, con formazione di idrato di calcio e silicato monocalcico, composti che hanno ambidue un'importante azione coagulante. L'azione ritardante del solfato di calcio sulla presa, è interpretata in diversi modi: il gesso pare abbia la proprietà di ritardare la cristallizzazione ed eserciti un'azione protettiva sui sol-  
lidi.

$Al_2O_3 \cdot SiO_2$



e; le miscele ternarie, ad esempio, in esame dal lato inverte. Così per gli alluminati, la prima parte della

Nei cementi contenenti gesso si forma durante la presa un sale doppio di solfato ed alluminato di calcio che contiene 30 molecole di acqua di cristallizzazione ( $3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ) molto voluminoso, che produce delle screpolature nel cemento.

La determinazione dell'indice di idraulicità è interessante, ma soprattutto è interessante la determinazione della silice insolubile negli acidi che è un indizio di cottura incompleta. Per la determinazione della calce, allumina, ecc. vedi: Calci idrauliche.

I processi moderni di fabbricazione dei cementi artificiali (prodotti mescolando il calcare con della silice ed argilla nelle quantità teoriche e cuocendo la miscela) portano spesso a dei prodotti ad elevata resistenza ( $500 \text{ Kg/cm}^2$ ) molto superiore a quella prescritta dai Regolamenti ( $200 \text{ Kg/cm}^2$ ). Il fabbricante ordinarariamente mescola questi prodotti con della materia inerte (calcare, sabbia) finamente macinata, in modo che la miscela corrisponda al grado di finezza ed alla resistenza minima prescritta.

L'analisi chimica complessiva del cemento porta in questi casi a dei risultati erranei, e si ottengono indici di idraulicità diversi dai prescritti, una quantità elevata di calce e anidride carbonica (se l'inerte è calcare), di silice insolubile (se l'inerte è sabbia).

Non permette però l'analisi chimica anche per i cementi naturali di trarre da sola delle conclusioni sicure sulla qualità di un cemento. Se determinazioni analitiche ora accennate hanno soltanto un significato negativo in quanto possono dimostrare la



ante la presa un  
che contiene  
 $20 \cdot Al_2O_3 \cdot 3 \cdot SO_3 \cdot 30 \cdot O$   
ure nel cemento.  
ambicita e inte,  
e la determi,  
idi che e un  
eterminazione  
drauliche.

dei cementi  
are con della  
e e cuocendo  
tti ad elevata  
e a quella  
2). Il fabbri-  
prodotti con  
finamente ma-  
a al grado  
prescritta.

mento porta  
, e si ottengo,  
scritti; una  
banica (se l'i,  
l'inerte e sab,

anche per i  
conclusioni  
determina,  
oltanto un  
mostrare la

cattiva qualita', ma non sono sufficienti a stabilire i  
prezzi e le qualita'. Troppo complessa, se non addi-  
rittura impossibile, risulterebbe un'analisi chi-  
mica che tendesse ad individuare quantitativamente  
i vari composti (silicati, alluminati, ecc.) presenti  
in un cemento. Si preferisce perciò limitarsi a  
delle determinazioni di carattere pratico o a dei  
saggi fisici che sono sufficienti a determinare il va-  
lore di un cemento. Tra le prove fisiche e chimico-  
fisiche sul cemento prima dell'impasto, accenneremo  
solo alle seguenti:

1°) Finezza di macinazione. Condizione necessa-  
ria per ottenere una presa completa. Si determina  
stacciando il cemento su stacci che hanno un nu-  
mero di fori per  $mm^2$  sempre maggiore e pesando  
mai mano le porzioni che restano sui diversi stac-  
ci. Si determina quanto rimane nello staccio di  
900 e in quello di 4900 maglie per  $cm^2$ .

2°) Stato di conservazione. Si determina dalla  
perdita alla calcinazione (vedi: Calci).

3°) Densita'. Si puo' determinare semplicemente  
con delle soluzioni di ioduro di metilene a peso spe-  
cifico noto, nelle quali si introduce del cemento.  
Le parti a peso specifico superiore vanno a fondo,  
mentre le altre galleggiano. Questo metodo e' ottenu-  
to per riconoscere i vari tipi di materie cementan-  
ti avendo essi diverso peso specifico. Le calci idrauliche  
da 2,7 a 2,9; il cemento Portland circa 3,05. Si puo'  
anche riconoscere se si e' in presenza di miscele, ad-  
 con cemento di scorie, avendo questo un peso spe-

cifico inferiore. Si riconoscono facilmente nei cementi artificiali le sostanze inerti aggiunte dal loro peso specifico inferiore ( $\sim 2,8$ ).

Il peso specifico si può anche determinare con dei picnometri contenenti un liquido che non reagisce col cemento, ad es. benzolo. Può anche essere interessante la densità apparente, ossia il peso in Kg. di cemento contenuto in un recipiente di un litro. La densità apparente è molto inferiore a quella vera, per gli spazi vuoti che restano fra granulo e granulo. È questa però una determinazione empirica e non assoluta in quanto dipende dal modo con cui si assesta e si comprime nel recipiente la polvere di cemento.

4) Altra prova di carattere tecnico è la determinazione del tempo di presa. Questo ultimo si determina dalla penetrazione di un ago di determinato diametro caricato con un dato peso su una malta normale nei vari tempi dopo l'impasto. Si usa l'ago di Picot ( $\phi$  1,3 mm., peso 300 gr.). L'inizio della presa è dato da quando la punta dell'ago non penetra più fino al fondo, il termine quando penetra per meno di  $1/10$  di mm. Si determina anche il tempo di presa sott'acqua. Il tempo di presa aumenta con la conservazione (la qualità del cemento però non peggiora col tempo se la conservazione è ben fatta). La temperatura ha influenza sulla presa. L'aumento di temperatura durante la presa deve essere minimo (in caso di verso è presente della calce libera).

mente nei cementi  
dal loro pe.

minare con dei  
be con reagisce  
e essere interes  
peso in Kg. di  
è di un litro.  
iore a quella de  
fra granulo e  
ragione empiri  
nde dal modo  
nel recipiente

ecrico è la deter,  
Questo ultima si  
in ago di deter,  
ato peso su una  
po l'impasto.  
eso 300 gr.). Si  
la punta del,  
, il termino  
i mm. Si deter,  
t'acqua. Il tem  
azione (la qua,  
col tempo se la  
eratura ha in,  
temperatura  
no (in caso di,

### 5) Quantità di acqua necessaria per l'impasto.

Si impiega una quantità di acqua superiore alla necessaria e se ne scaccia l'eccesso introducendo in una forma speciale l'impasto sul quale si batte con un maglietta un certo numero di colpi; (Si prescrive il lavoro in kg. che deve essere sviluppato nella compressione) e si misura l'acqua che esce. Se ulteriori prove tecniche di resistenza, che hanno pure una grandissima importanza, si eseguono sulla malta normale ottenuta impastando una parte di cemento con tre parti in peso di sabbia normale (deve passare attraverso uno staccio di 1,5 mm. ed essere trattenuta da uno di 1 cm.). Si compie dopo l'impasto in una forma (si prescrive una compressione di 120 colpi di maglietta sviluppanti un lavoro di  $0,3 \text{ Kg/cm}^2$ ). Le prove si eseguono 28 giorni dall'impasto e si considera la media di varie determinazioni. (La media di 4 sulle 6 eseguite che danno valori più elevati). Si deve raggiungere  $20 \text{ Kg/cm}^2$  alla trazione e  $250 \div 300 \text{ Kg/cm}^2$  alla compressione.

Altre prove di carattere fisico sono: la indeformabilità per introduzione sott'acqua, aderenza, porosità, permeabilità, resistenza dopo l'azione di ripetuto gelo e disgelo.

Importante, ma purtroppo spesso trascurata, è la determinazione della deformabilità del calcestruzzo normale durante e dopo la presa, che è dannosa e dovuta ad un eccesso di calce, o a cottura incompleta, o a insufficiente stagionatura del cemento nei ma,

Calcestruzzo in opera. La determinazione del cemento nel calcestruzzo in opera, è molto difficile e solo possibile se si conosce la composizione della sabbia e della ghiaia usata e si basa sulla determinazione dell'anidride carbonica, della silice solubile, dell'allumina, ecc. Importante è la determinazione dell'acqua combinata che proviene quasi esclusivamente dai prodotti di idratazione del cemento ed è proporzionale all'incirca alla quantità di questo contenuta nel calcestruzzo, possedendo ordinariamente la sabbia e la ghiaia solo quantità trascurabili di acqua combinata. Si macina il calcestruzzo e si determina la differenza di peso fra il prodotto seccato a  $110^{\circ}$  e a  $400^{\circ}$ . Questa determinazione aggiunta a quella della silice solubile e dell'allumina solubile (confrontate con quelle della sabbia, ghiaia, ecc.) possono in molti casi essere sufficienti a determinare la quantità di cemento contenuta in un calcestruzzo. Questa determinazione è resa più sicura se si conosce la composizione del cemento impiegato, o se è possibile dedurla dalla analisi di campioni di boiaccia.

L'uso, purtroppo molto diffuso oggi, di cementi artificiali, sofisticati con polvere di materiali inerti per ridurre l'alta resistenza ai limiti ordinari dei cementi naturali e soprattutto per ridurre il costo (sofisticazione non vietata dalle norme attualmente vigenti, perché riguardano soltanto i valori della resistenza delle malte normali) rende meno facile la determinazione del cemento in un calcestruzzo, a me-

inspezione del cemento  
è difficile e solo pos-  
sibile della sabbia  
ella determina  
la silice solubile,  
la determinazione  
quasi esclusiva  
del cemento ed  
quantità di questo  
è ordinariamente  
trascurabili  
il calcestruzzo  
fra il prodotto  
determinazione  
solubile e dell'al-  
cali della sabbia  
non essere suffi-  
cienza cemento conte-  
determinazione è  
impossibile del  
dedotta dalla

no che non si conosca a priori o si sia potuto analiz-  
zare la composizione del cemento originale.

Prove utili per il calcestruzzo in opera come con-  
trollo della fabbricazione, sono la porosità ed il peso  
specifico apparente. Questo, a parità di sabbia  
usata, è tanto maggiore quanto maggiore è il ce-  
mento e il grado di compressione durante la get-  
tata e minore la quantità di acqua di impasto.

La porosità si può determinare facendo la differenza  
fra i due pesi specifici apparente e assoluto, oppure  
(per i calcestruzzi porosi) determinando la quantità  
di acqua in peso che viene assorbita da un calce-  
struzzo che è stato immerso sott'acqua, dopo adere es-  
tratto, con una pompa a vuoto, l'aria contenuta  
nei pori.

Cementi misti = Vengono fabbricati specialmente  
nei paesi a forte produzione metallurgica per utiliz-  
zare le scorie d'alto forno, capomorto senza valore ed  
ingombrante, di cui esistono enormi disponibilità.

Si ottengono miscuando fino all'inizio di vetrificazione  
delle miscele di calce e scorie di alto forno. La mas-  
sa viene granulata per colata in acqua e poi suc-  
cessivamente è macinata finamente. Si usano per  
lo più in miscela col cemento Portland sino al 30%.  
Per riconoscerlo dal cemento Portland furono proposte la  
determinazione della densità e della alcalinità, ma  
hanno un valore incerto. La quantità del ferro non  
ha nessun significato. Più sicura è la reazione col

, di cementi ar-  
teriali inerti  
niti ordinari dei  
ridurre il costo  
me attualmente  
è i valori della  
ende meno facile  
calcestruzzo, a me,

permanganato. Le scorie producono da un ambiente riducente e contengono perciò il ferro allo stato bivalente o del solfuro di calcio formatosi per riduzione dal solfato; queste sostanze vengono ossidate dal permanganato che si decolora ossidando i sali ferrosi a ferrici e i solfuri a solfati. Dalla quantità di soluzione di permanganato che viene decolorata, si ha un metodo molto semplice e rapido di riconoscimento.

Si può anche ottenere la separazione per ordine di densità. Il cemento di scoria ha un peso sp. 2,94  $\gamma$ , il Portland 3,035. Hanno densità minore le parti, celle di carbone, gesso, ecc.; superiore le pagliuzze di ferro, di carburi metallici, ecc. Anche semplicemente analizzando separatamente la parte che galleggia in una soluzione di ioduro di metilene di densità  $\gamma$  3, e quella che va in fondo; oppure analizzando separatamente la polvere che passa attraverso uno staccio di grande finezza e quella che rimane sopra, se si hanno delle composizioni diverse significa che si è in presenza di cementi misti. È difficile che cementi di origine diversa abbiano esattamente lo stesso grado di macinazione. I cementi di scoria hanno poi rispetto a quelli di Portland una percentuale maggiore di silice e minore di calce. In generale i cementi di scoria sono considerati di qualità inferiore; la loro resistenza all'aria lascia a desiderare, sono però adoperabili con vantaggio per lavori idraulici. Indipendentemente dai cementi misti la separazione delle sostanze presenti in un cemento per ordine di densità è importante per riconos-

scere se sono state aggiunte sostanze estranee. Infatti in molti paesi è solo permessa ad un cemento una correzione non superiore al 2% in peso al solo scopo di regolare il tempo di presa.

### Cementi fusi o cementi all'alluminio o alla bauxite

xite - Sono cementi artificiali ottenuti mescolando la calce con la bauxite. Si formano degli alluminati di calcio; mancano, o sono in piccola quantità, i silicati. Differiscono dai cementi ordinari perché contengono un elevato tenore di allumina che sostituisce la silice. Alla temperatura di cottura si ha una fusione della miscela. Il cemento fa presa con grande rapidità e le gettate si possono disarmare dopo poche ore. Vengono perciò usati in costruzioni per le quali è richiesto un rapido disarmo. Oggi sono spesso sostituiti per tale scopo dai cementi artificiali ad alta resistenza, ottenuti attraverso una macinazione finissima.

Prodotti idraulificanti - Esistono in natura delle rocce silicate per lo più di origine vulcanica che mescolate a della calce aerea le impartiscono proprietà idrauliche, ossia le permettono di far presa sotto acqua. Le pozzolane del Lazio, di origine vulcanica, vennero usate fin dall'epoca romana e i cementi di pozzolana fabbricati in questo modo hanno resistito alle azioni delle intemperie fino all'epoca nostra. Le pozzolane vengono all'uso mescolate col 20 ÷ 30% di calce aerea. Prodotti naturali analoghi sono il trass sul Reno e le pozzolane di Santorino.

Affinché un materiale abbia delle proprietà idraulificanti deve contenere della silice sotto una forma molto suddivisa o facilmente attaccabile. Le ceneri di

ambiente ri,  
to bivalente  
zione dal  
permanenza,  
si ferrici  
soluzione di  
un metodo  
5.

er ordine di  
so sp. 2,94 v,  
ne le parti  
raglianze di  
mplicemente  
galleggia in  
di densità  
alizzando  
delo uno  
imane so,  
erse signifi  
isti. È dif.  
bisano esatto,  
cementi di  
lland una  
di calce.  
onsiderati  
aria lascia  
ntaggio per  
tai cementi  
ti in un ce,  
per ricano,



carbone, corti residui della fabbricazione dell'alluminio, dell'allume, ecc. che hanno della silice sotto una forma suddivisa facilmente combinabile hanno proprietà idraulicizzanti. Si può stabilire il loro valore determinando la silice solubile negli acidi (ammettendo che sia solo questa forma di silice quella che può combinarsi rapidamente con la calce per formare durante la presa degli idrosilicati a proprietà idrauliche).

Si scioglie la roccia macinata in  $HCl$  diluito, si separa e si lava più volte con  $HCl$  diluito il residuo insolubile formato di silice e silicati insolubili che eventualmente si analizzano a parte. Il filtrato si evapora a bagno maria e si insolubilizza con la  $SiO_2$  che la data e calcinata si pesa. Nella soluzione residua si può determinare l'alluminio, il ferro e poi il calcio.

Gesso - Il solfato di calcio si trova in natura principalmente in due minerali: allo stato anidro nella anidrite, con due molecole di acqua di cristallizzazione nel gesso  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . L'idratazione della anidrite avviene solo con grande lentezza che interessa solo il geologo e l'anidrite non può perciò essere impiegata come materiale da costruzione. Il gesso indure, che costituisce notevoli giacimenti di rocce, può fornire per cottura diversi prodotti. A temperatura di  $120^\circ \div 180^\circ$  (teorico  $107^\circ$ ) perde della acqua di cristallizzazione formando il gesso semidrato  $2CaSO_4 \cdot H_2O$  che è quello che viene più usato. Esso facilmente assorbe acqua per ritornare nella forma idrata e viene usato ordinariamente per intonachi e rivestimenti interni di costruzioni. Il gesso per la sua solubilità in acqua ha solo un impiego limitato come materiale da costruzione.

Per cotture più forti si ottiene il solfato di calcio anidro



re dell' allu.,  
ella silice sotto  
ubinalibile bau,  
tabilire il loro  
negli acidi (mu  
di silice quella  
e la calce per  
ilicati a proprie

2 diluito, si sepa,  
il residuo insolu,  
ubili che eventual,  
sto si evapora  
i la SiO<sub>2</sub> che la,  
e residua si puo  
rei il calcio.

natura princi  
idro nella anidrite,  
come nel gesso  
addiene solo con  
l'acqua e l'anidrite  
materiale da co.  
notevoli giaci  
diversi prodotti.  
2°) perde della  
so semidrato  
usato. Esso facil  
e forma biidrato  
che e rivestimen,  
na solubilita  
me materiale  
to di calcio anid

dro. Se la cottura non e troppo spinta puo riassorbire  
ancora acqua, fa presa pero molto lentamente, assume  
granua durezza. A temperature piu elevate si ha il  
con detto gesso morto che non ha nessun valore come  
materiale da costruzione.

Analisi - L'analisi si eseguisce sciogliendo in HCl  
diluito, determinando il residuo insolubile insolubi,  
lizzando la silice, precipitando con NH<sub>3</sub> ed NH<sub>4</sub>Cl  
l'allumina e il ferro e determinando il calcio come  
ossalato. L'acido solforico si puo determinare a parte  
come solfato di bario.

Se la quantita di calcio e superiore a quella  
necessaria a combinarsi con l'acido solforico trovato  
e se e presente della silice solubile, cio significa  
che il gesso e stato mescolato a del cemento (miscel  
la da sconsigliarsi perche la resistenza della malta  
lascia a desiderare). Ordinariamente pero si fanno  
dei saggi piu semplici, e cioe: determinazione  
delle impurezze. Sciogliendo 1 gr. in un litro di ac,  
qua a 35° e meglio in iposolfito sodico al 5% e pe,  
sando il residuo insolubile (il solfato di calcio di,  
idrato si scioglie).

Questo saggio e l'unico che serve a separare l'a,  
nidrite presente, essendo questa praticamente insolu,  
bile. Lo stato di conservazione si puo determinare  
dalla perdita alla calcinazione che ci indica la  
quantita di acqua combinata.

Il tempo di presa serve a distinguere il gesso semi,  
idrato da quello cotto a temperatura leggermente piu  
alta, fino alla quasi completa disidratazione, perche

il primo fa presa in pochi minuti, l'altro impiega anche qualche ora.

### Analisi dei combustibili solidi

L'analisi dei combustibili fossili, per il loro enorme consumo e per le grandi varietà di tipi, ha assunto oggi una notevole importanza industriale. Si può affermare che nessuna industria consumatrice di quantità notevoli di carbone, possa essere razionalmente condotta senza un controllo sistematico del valore del combustibile e del rendimento degli apparecchi di combustione.

I principali carboni naturali che hanno importanza industriale come materiali combustibili, sono: la torba, la lignite, il litantrace, l'antracite. I carboni fossili hanno tutti la stessa origine, e cioè provengono dalla decomposizione lenta di sostanze organiche di origine vegetale e non rappresentano altro che diversi stadi di queste decomposizioni. Dei carboni vengono ottenuti anche artificialmente con la carbonizzazione di sostanze vegetali (carbone di legno) oppure dei carboni naturali soprannominati (coke).

Il valore dei carboni come combustibili dipende essenzialmente dal loro effetto o potere calorifico, che è la quantità di calore, espressa in calorie, che 1 Kg. di combustibile può sviluppare bruciato nel completo=

altro impiega

mente; il loro potere calorifico industriale è in media il seguente: carbone di legno = 6700 ÷ 7000; torba = 3500 ÷ 4000; lignite bruna = 5000 ÷ 5500; lignite picca = 6000 ÷ 6500; carbon fossile = 8000 ÷ 9200; coke = 7100.

Solidi

il loro enorme pi, ha assunto iale. Si può af, natrice di quan, apicualmente tico del valore egli apparecchi

hanno importan, du, tibili, sono: traccite. I carbo, ; e cose pruden, stampe organi, esentano altro ioni. Dei car, tamente con, i (carbone in, spramensione,

tibili dipende aborifico, che è ie, -sie 1 Rgr. nto completa=

Non tutti i paesi usano la stessa classificazione per distinguere le diverse qualità di carbone; la più diffusa è la classificazione francese che distingue i carboni nelle seguenti categorie: carboni secchi a lunga fiamma, che bruciano con fiamma lunga e un forte sviluppo di fumo. Per distillazione danno un coke metallizzabile e poco resistente; carboni grassi a lunga fiamma, bruciano con fiamma lunga e forte sviluppo di fumo, ma danno più calore dei carboni secchi a lunga fiamma; carboni grassi maréchales o carboni da fucina, bruciano con fiamma meno lunga e meno brillante e producono anche meno fumo dei precedenti, danno temperature elevate e si agglomerano meno facilmente; carboni grassi a corta fiamma o carboni per coke, non si accendono così facilmente come i precedenti e bruciano con fiamma azzurrone, la più corta e più spissa; carboni magri o antraciti, non si accendono che difficilmente e bruciano quasi senza fumo, con fiamma corta e di poca durata; sviluppano un calore considerevole. La composizione di questi tipi, debitate le ceneri, è rappresentata dalla seguente tabella:

Classificazione	Coke %	Materie volatili %	Natura e aspetto del coke	Potere calorifico in calorie	Analisi elementare			
					C %	H %	O+N %	O+N / H %
1° Carboni secchi a lunga fiamma	55-60	45-40	Subiroulento	8000-8500	70-80	4,5-5,5	19,5-15	4-3
2° Carboni grassi a lunga fiamma	60-68	40-32	Agglomerato spesso fuso	8500-8800	80-86	5,8-5	14,2-10	3-2
3° Carboni grassi	68-74	32-26	Fuso più o meno spugnoso	8800-9300	84-89	5-5,5	11-5,5	2-1
4° Carboni grassi a corta fiamma	74-82	26-18	Fuso compatto	9300-9600	88-91	5,5-4,5	6,5-4,5	1
5° Carboni magri o antraciti	82-90	18-10	Soggermente unito	9200-9500	90-93	4,5-4	5,5-3	<1
6° Antraciti	90-92	10-8	Subiroulento	9000-9200	93-95	4-2	3	1,05

Una classificazione più scientifica proposta negli Stati Uniti d'America, si basa sul rapporto fra carbonio e idrogeno:

Gruppo		C/H
A	grafite	infinito
B	} antracite	30
C		26 ÷ 30
D		26 ÷ 23
E	semiantracitici	23 ÷ 20
F	semibituminosi	20 ÷ 17
G	} bituminosi	17 ÷ 14,4
H		14,4 ÷ 12,5
I	} ligniti	12,5 ÷ 11,5
J		11,2 ÷ 9,3
K	torbe	9,3
L	legno	7,2

Commercialmente per lo più i carboni si distinguono per la grossezza dei loro pezzi.

Si chiama « tout venant » o carbone di miscela, il carbone come proviene dalla miniera, cioè in pezzi grossi, umidi e con molta polvere; carbone grosso quello in pezzi di 15 ÷ 20 cm.; carbone medio quello grosso come il pugno; carbone piccolo quello della grandezza di una noce; carbone in polvere il residuo delle crollature varie che è usato per fare mattonelle ed altri diversi tipi di agglomerati che hanno frequente impiego.

Composizione dei carboni fossili - Il componente principale è, come è noto, il carbonio: però a differenza di quanto una volta si riteneva, raramente questo carbonio si ritrova allo stato elementare incombustibile. Soltanto la grafite e certe antraciti che per speciali condizioni geologiche hanno subito un contatto con masse effusive calde, sono costituite da carbonio. I bituminosi si ritiene non contengano del carbonio incombustibile. La possibilità di idrogenare completamente certi combustibili fossili ed anche certi semicoke ottenuti a bassa tempera-

negli Stati U.  
bani e idrogeno:

$\frac{C}{H}$   
finito  
30  
 $6 \div 30$   
 $6 \div 23$   
3  
 $0 \div 17$   
 $7 \div 16,4$   
 $4 \div 12,5$   
 $2,5 \div 11,5$   
 $12 \div 9,3$   
9,3  
7,2

quanto per la gros-  
sola, il carbone  
rossi, umidi e res-  
i  $15 \div 20$  cm.; car-  
one piccolo quel-  
poche il residuo  
mattonele ed  
route impiego.

Il componente  
a differenza di  
questo carbonio  
nato. Soltanto  
condizioni ges-  
se effusive cal-  
ci si ritiene  
ato. La possibili-  
combustibili  
bassa tempera-

-97-

tura, dimostra che il carbonio si trova combinato in  
composti complessi e molto condensati, con l'idrogeno,  
con l'azoto e con l'ossigeno. Essendo il calore di for-  
mazione di questi composti relativamente piccolo, ne  
risulta che certi combustibili grassi ad elevato tenore  
di idrogeno e a tenore di carbonio basso rispetto al-  
l'antracite, hanno un potere calorifico superiore a que-  
sta.

La struttura chimica dei composti organici presenti nei car-  
boni è tuttora pochissimo nota. Dall'esame microscopico si so-  
scavano nei carboni fossili diversi costituenti ai principali dei  
quali furono dati i nomi: 1°) fessiro, opaca, nera, a struttu-  
ra fascicolare che non presenta proprietà di fornire coke com-  
patti; 2°) duroiro, componente duro e molto scuro; 3°) elo-  
roiro, di apparenza vitrosa che ha la proprietà di dare coke  
compatto; 4°) vitroiro, di aspetto concorde che presenta pro-  
prietà agglomeranti. I tentativi di estrarre mediante solven-  
ti i diversi componenti dei carboni fossili, hanno dato scarsi  
risultati. Si sono però separate delle frazioni con etere, piri-  
dina e con cloroformio, la cui presenza, scarsa per le antraci-  
ti, è caratteristica per certi carboni bituminosi e si ammet-  
te che certi componenti facilmente estraibili produrgano dal-  
la fossilizzazione dei materiali resinosi contenuti nelle so-  
stanze vegetali dalla cui decomposizione si sono generati  
i giacimenti di carbon fossile. Tali componenti resinosi  
che contengono dei gruppi naftenici o idroaromatici, pini o  
meno saturi, fortemente polimerizzati, generano durante la  
combustione fiamme lunghe e luminose, e per distilla-  
zione a temperatura notevolmente bassa, formano notevoli  
quantità di idrocarburi cicloparaffinici. Tali componenti  
resinosi hanno subito durante i processi di fossilizzazione  
una alterazione meno profonda di quella della cellulosa, liqui-  
na e sostanze proteiche aptate presenti nei vegetali.

Il componente cellulosico che non può venir estratto con sol-

renti a differenza di quello resinoso, contiene delle catene di atomi a struttura furanica e durante la distillazione genera idrogeno, metano e fenoli.

Altro componente importante è derivato dalla lignina trasformata in umina. Questa, insieme ai componenti resinosi, si ritarderebbe concentrata nei carboni fossili, mentre la lignina sarebbe stata in gran parte distrutta dalla fermentazione batterica.

Certi carboni fossili contengono notevoli quantità di zolfo e di azoto. La percentuale di questi elementi, anche se in quantità tali da non alterare sensibilmente il potere calorifico dei carboni fossili, ha una importanza decisiva per certi usi dei carboni. L'azoto combinato si trasforma in gran parte in composti cianici e ammoniacali di notevole valore, la cui estrazione dai prodotti di distillazione può economicamente essere molto redditizia e decidere sulla utilizzabilità di certi combustibili poderi (nella distillazione di certe torbe, un terzo degli utili è rappresentato dal sottoprodotto ammoniacale). Mentre fino a pochi anni or sono la quasi totalità dell'ammoniacca proveniva dalla distillazione del carbon fossile, oggi l'ammoniacca sintetica ne ha limitato notevolmente l'importanza.

Un componente la cui azione è ritenuta generalmente nociva, è lo zolfo. Molte ligniti, e purtroppo molte ligniti italiane, contengono delle percentuali di zolfo elevatissime: 5 ÷ 10% e talvolta anche di più. Tale zolfo nella combustione genera anidride solforosa che ha un'azione corrosiva sulle caldaie mentre per distillazione si trasforma in gran parte in idrogeno solforato che rende il gas inusabile per certi usi.

re delle catene di  
distillazione genera  
dalla lignina tra  
ai componenti  
carboni fossili,  
e parte distrutta

doli quantità di  
i elementi, au-  
re sensibilmen-  
ti, ha una im-  
barbi. S'agosto  
te in composti  
alore, la cui estr.  
è economicamen-  
sulla utilizzabi-  
la distillazione  
appresentato dal  
co a pochi anni  
sca provenida  
oggi l'ammonia-  
ute l'importanza  
tenuta general-  
e, e purtroppo mol-  
essenziali di pol-  
e di più. Tale  
te solforosa che  
mentre per di-  
in idrogeno sol-  
citi usi.

-99-

I componenti minerali sono di natura diversissima; oltre che dagli elementi presenti nei vegetali primitivi, si producono in gran parte dal terreno nel quale si sono formati ed anche da argille e sabbie che nei depositi alluvionali rimasero mescolate ai residui vegetali. Si definisce appunto cenere fissa quella uniformemente distribuita nel carbone, a differenza della cenere totota alla ganga, che non può venir eliminata con processi meccanici.

Preso del campione - Trattandosi spesso di determinare la composizione anche di grosse partite di migliaia di tonnellate, quali possano essere rappresentate dal carico di una nave, si comprende quale importanza assuma spesso il prelevamento di un campione medio. Anche per una miscela di carboni di un'unica provenienza, le impurezze minerali non sono mai uniformemente suddivise e la composizione perciò varia anche nei diversi punti di uno stesso giacimento.

Per il prelevamento del campione per l'analisi, se il combustibile è ammucchiato, si prende qualche pala in alto, qualche a metà, qualcuna in basso di ciascun mucchio; se è in tagoni, si prelevano ~20 kg. di carbone per tagone nel modo predetto. Si mescolano le quantità così prelevate e si frantumano in piccoli pezzi; si stendono poi questi su di un piano in modo da ottenere uno strato di altezza uniforme, e si procede, per successive suddivisioni e macinazioni, alla presa del saggio come è già stato indicato (v. pag. 8).



La presa del campione può essere anche eseguita meccanicamente per mezzo degli apparecchi Sturtevant che hanno raggiunto oggi una notevole diffusione e permettono di ottenere risultati soddisfacenti con riduzione di mano d'opera e in un tempo molto minore.

Analisi chimica immediata. Sui combustibili si possono eseguire due specie di analisi e cioè l'analisi sommaria (immediata) e l'analisi elementare. L'analisi sommaria, generalmente impiegata nell'industria, consiste nella determinazione della umidità, delle ceneri e delle materie volatili; il carbonio fisso viene calcolato per differenza. L'analisi elementare dà invece gli elementi costitutivi del combustibile. I risultati sono generalmente riferiti al combustibile secco.

Umidità. Tutti i combustibili solidi contengono una certa percentuale di acqua che, specialmente per la torba e la lignite è notevolissima (fino all'80% e più) tanto che esse devono aver subito un parziale essiccamento all'aria prima di essere usate. Siccome durante la combustione bisogna che quest'acqua evapori a spese del calore di combustione del combustibile, si comprende facilmente come per combustibili poveri una forte percentuale di acqua produca una tale diminuzione del potere calorifico, da rendere antieconomica l'utilizzazione.

L'acqua, per carboni di formazione antica (antracite) e per il coke, si determina tenendo in stufa per



be eseguita mes.  
Isi Sturtevant  
le diffusione  
e disfacenti con  
unpo molto mi.

combustibili  
si e cioè l'ana  
isi elementare.  
piegata nell'in  
della umidità,  
il carbonio fis  
alisi elemen  
del combusti  
iferiti al cam.

lidi contengano  
specialmente  
na (fino all'80%)  
o un parziale  
isate. Siccome  
quest'acqua era  
del combusti  
per combusti  
acqua produ  
calorifico, da  
me.  
è antica (antia  
do in stufa per

2-3 ore, a  $105^{\circ} \div 110^{\circ}$ , circa 2 gr. di combustibile polve,  
rizzato ed osservando la diminuzione di peso. Per  
combustibili molto bagnati non è possibile la polve  
rizzazione allo stato umido; in tal caso essi vengono  
prima essiccati parzialmente, poi polverizzati e ripor  
tati in stufa fino ad essiccamento completo.

Per carboni grassi bituminosi da gas comunque  
ricchi di materie volatili (in mattarelle ottenute  
per impasto con bitume o catrame) durante l'essica  
mento si può avere una perdita di tali materie  
volatili e per certi combustibili bituminosi si può a  
vere in presenza di aria una lenta ossidazione.  
Durante tale ossidazione (che è lentissima alla  
temperatura ordinaria, ma rapida a temperatura  
più elevata, così da poter suscitare, quando si han  
no umecchi notevoli di combustibile, anche l'accen  
sione spontanea) si ha dapprima un aumento di  
peso per assorbimento di  $O_2$  e poi una diminuzione  
per eliminazione di  $CO_2$ . In questi casi si determi  
na l'umidità in essiccatore a vuoto contenente, come  
ostanza igroscopica,  $H_2SO_4$ . Questo metodo ha l'in  
conveniente di essere molto lento. È allora preferi  
bile per combustibili molto alterabili e per analisi  
rigorose, scacciare l'umidità facendo passare sul combu  
stibile, tenuto in recipiente chiuso a  $110^{\circ}$ , una  
corrente di idrogeno secco o di  $CO_2$  ed assorbire l'us  
midità, facendo passare il gas in tubetti di assorbi  
mento a  $CaCl_2$ . Per controllo, la diminuzione di peso  
del combustibile e l'aumento dei tubetti a  $CaCl_2$  de  
vono essere uguali. Le altre determinazioni, per la da

riabilità del fattore umidità, si sogliono eseguire sul combustibile secco.

Ceneri = Rappresentano i costituenti minerali del carbone che rimangono dopo combustione completa. Tali costituenti minerali subiscono durante l'incenerimento delle reazioni di ossidazione e il peso delle ceneri può essere leggermente diverso a seconda delle condizioni dell'esperienza ed è diverso da quello posseduto da questi composti nel carbone primitivo (ad es.  $FeS_2$  diventa  $Fe_2O_3$ ; il  $CaSO_4$  viene ridotto dal carbone a solfuro e trasformato in parte in  $CaCO_3$ ). Per la determinazione delle ceneri si scalda dapprima lentamente 2 ÷ 3 gr. di carbone in crogiuolo di porcellana, o preferibilmente di platino, dapprima obliquo, fino alla completa eliminazione delle materie volatili; si toglie poi il coperchio e si calcina fortemente un paio d'ore. Se si scaldasse fortemente fin dall'inizio si potrebbero avere delle proiezioni e si avrebbe formazione di un coke difficilmente combustibile. Si lascia raffreddare in essiccatore e si pesa.

La composizione chimica delle ceneri varia notevolmente: mentre il carbone di legna dà delle ceneri alcaline difficilmente fusibili e contenenti soprattutto sali di potassio, calcio o magnesio (che danno solo leggermente a seconda della specie del legno e soprattutto della composizione del terreno), le ceneri di carbon fossile hanno composizione variabilissima e sono influenzate anche dalla natura geologica dei sedimenti di formazione. Anche la

o eseguire sul  
 titolenti mine,  
 combustione  
 subiscono duran  
 ossidazione e il  
 te diverso a se,  
 ed è diverso  
 nel carbone  
 &  $CaSO_4$  viene  
 unato in parte  
 le ceneri si  
 gr. di carbone  
 bilmente di pla  
 mpleta elimina  
 poi il copers  
 ore. Se si  
 i potrebbero ade  
 sione di un  
 lascia raffredd

neri varia no  
 qua da delle  
 e contenenti  
 questo (Se da  
 i specie del le  
 el terreno), le  
 sione varia  
 dalla natura  
 e. Anche la

quantità delle ceneri può variare notevolmente e per certe ligniti raggiunge il 20 ÷ 30%. Oltre al trasporto di una materia inerte, si ha in tali casi anche lo vantaggio di dovere scaricare dalle griglie dei forni di combustione un capomanto ingombrante e senza valore.

La composizione delle ceneri può interessare specialmente per usi metallurgici, perché certi componenti, come zolfo e fosforo, danneggiano il ferro e le sue leghe, mentre  $Si$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ , hanno influenza sulla fusibilità della scorie. Inoltre la fusibilità delle ceneri è un inconveniente notevole per la combustione nei focolari. Sono facilmente fusibili le ceneri neutre, specialmente quelle contenenti sali di ferro; lo sono invece difficilmente quelle molto basiche e quelle acide contenenti principalmente  $Al_2O_3$ .

Determinazione delle materie volatili, del rendimento in coke e del carbonio fisso.

Durante il riscaldamento del carbone fuori del contatto dell'aria, avviene prima la disidratazione, poi una decomposizione parziale, con sviluppo di sostanze gassose e liquide:  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ , idrocarburi delle varie serie, etilene, benzolo, aceto, ammoniaca, basi organiche, ecc., durante la quale quasi tutto l'ossigeno e l'idrogeno combinati si liberano sotto forma di composti gassosi e volatili. Rimane un residuo di coke contenente le ceneri.

Per la determinazione delle materie volatili, si in

troduce 1 gr. di combustibile in un crogiolo munito di coperchio e pesato, si pone il crogiolo su una fiamma a gas di 18 ÷ 20 cm. di altezza (o in forno elettrico la cui temperatura arrivi almeno a 800°). Le materie volatili che si svolgono formano un'atmosfera riducente dentro il crogiolo, impedendo la combustione del carbone, e si svolgono dalle fessure fra crogiolo e coperchio bruciando con fiamma chiara. Quando tale fiamma scompare, le sostanze volatili sono interamente volte; dopo un paio di minuti si spegne la fiamma, si lascia raffreddare il crogiolo in essiccatore e si pesa. La quantità delle sostanze volatili determinate dipende fortemente dalla temperatura alla quale si fa la determinazione (le ultime tracce di idrogeno, idrocarburi si liberano soltanto verso i 1000°).

La perdita di peso  $P'$  dà l'umidità  $U$  più le sostanze volatili  $M$ , ossia:  $P' = U + M$ ; il peso  $P$  di residuo dà il coke ossia il carbonio fisso  $F$  più le ceneri ossia:  $P = F + C$ ; e se  $Q$  è la quantità di carbone usato:  $P + P' = Q$ .

Per riferire i risultati al combustibile secco, se  $U$  è l'umidità, si ha:

$$\text{ceneri \% } C_1 = \frac{C \cdot 100}{Q \left(1 - \frac{U}{100}\right)}$$

$$\text{rendimento coke \% } F_1 = \frac{P \cdot 100}{Q \left(1 - \frac{U}{100}\right)}$$

$$\text{materie volatili \% } M_1 = \frac{(P' - U) \cdot 100}{Q \left(1 - \frac{U}{100}\right)}$$

$$\text{carbonio fisso \%} = \frac{(P-C) 100}{L(1 - \frac{V}{100})} = 100 - (C_2 + M_2)$$

Determinazione dello zolfo - Lo zolfo può essere contenuto nei carboni sotto diverse forme: 1°) sotto forma di combinazioni organiche; 2°) sotto forma di combinazioni inorganiche: solfuri metallici (di ferro).

Scaldando un carbone fuori del contatto dell'aria (distillazione), la maggior parte dello zolfo organico viene eliminato come H<sub>2</sub>S, o COS, o CS<sub>2</sub>, o come composto organico (tiofeni, solfuri alchilici, ecc.), mentre il rimanente resta nel coke. Bruciando invece il carbone all'aria, gran parte dello zolfo si trasforma in SO<sub>2</sub> e viene indicato col nome di zolfo nocivo, perché esercita un'azione corrosiva sul ferro (intacca la lamiera delle caldaie). Negli alti forni, lo zolfo combinato può passare dal coke nella ghisa, qualunque sia il suo stato. A seconda quindi degli usi interessa determinare lo zolfo nocivo o quello totale.

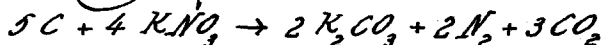
A.) Zolfo totale - Si scalda una miscela intima, di circa 1 gr. di carbone finamente polverizzato con 0,5 gr. di carbonato sodico potassico e 1 gr. di MgO, ricoperta con uno strato di 0,5 gr. di MgO, in crogiolo di platino fino a fusione tranquilla. Si agita spesso la massa con un filo di platino e dopo due ore si cessa il riscaldamento, si scioglie la massa fusa in acqua calda e si filtra. Si ossida il filtrato con bromo per trasformare il zolfo e il solfito formatosi in solfato e si precipita con cloruro di bario in soluzione

crogiolo munito di sguaino su una mezza (o in forma di almeno a peso formano sguaino, impediscono e si sciolgono dal rucchiando con una scompare, molte; dopo un a, si lascia raffreddare si pesa. La quantità dipende forte, e si fa la determinazione, idrocarburati.

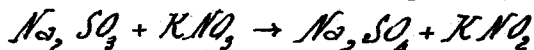
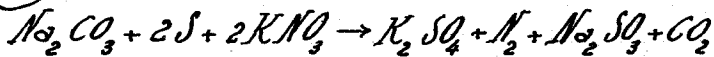
2°) più le sostanze pesi P di cenere, F più le ceneri, l'età di carbone bile secco, se V è

acida, tutto lo zolfo come solfato di bario che viene filtrato, lavato, essiccato, calcinato e infine pesato.

Oggi si preferisce però determinare lo zolfo col metodo di Collet, che ad una buona precisione unisce il pregio di una notevole rapidità. Si mescola a tale scopo 1 gr. di combustibile con 30 gr. di una miscela di una parte di nitrato potassico e due parti di carbonato sodico secco. La miscela viene scaldata al rosso in una capsula di platino. In queste condizioni si produce l'accensione spontanea della miscela essendo la reazione fortemente esotermica:



Lo zolfo presente si trasforma in solfato per un processo di ossidazione:



Si scioglie in acqua la massa fusa, si acidifica la soluzione, si scaccia l'anidride carbonica e i vapori nitrosi, e si precipita all'ebollizione con  $BaCl_2$  il solfato di bario. La percentuale dello zolfo presente è data dalla formula:

$$S = \frac{P \cdot 0,1364 \cdot 100}{Q \left(1 - \frac{V}{100}\right)}$$

**B) Zolfo nocivo** = Lo zolfo nocivo si determina sottraendo, dallo zolfo totale lo zolfo che rimane nelle ceneri. È da notare che, a seconda del modo con cui avviene la combustione, la quantità di zolfo nelle ceneri può alquanto variare.

Analisi elementare - Carbonio e idrogeno - Per la determinazione del carbonio e dell'idrogeno di un carbone si usa il metodo dell'analisi organica elementare. Si scalda perciò il combustibile in una corrente di ossigeno puro e secco: il carbonio e l'idrogeno si trasformano in  $CO_2$  ed  $H_2O$  che si raccolgono in tubi di assorbimento a calce sodata (o potassa) e a cloruro di calcio (o  $H_2SO_4$ ). L'aumento di peso di questi tubi dà la quantità di acqua e di  $CO_2$  formati per combustione dell' $H$  e del  $C$  contenuti nel combustibile.

La corrente di ossigeno proveniente da una bombola regolabile con valvola di riduzione, gorgoglia in una bottiglia di ladaggio ad acido solforico ed entra ad un estremo del tubo di combustione. Questo è di vetro molto difficilmente fusibile o meglio di quarzo fuso, di  $\sim 80$  cm. di lunghezza ed è riscaldato in apposito forno a gas ed elettrico. Il tubo di combustione contiene una spirale di ossido di rame, poi una radice di porcellana nella quale si trova il combustibile in esame; si ha quindi uno strato di ossido di rame che ossida le sostanze organiche in caso di combustione imperfetta, uno strato di cromato di piombo per fissare i composti solforati e infine una spirale di rame<sup>(1)</sup> che serve a ridurre i composti ossigenati dell'apote. All'altra estremità del tubo di combustione sono uniti i tubi di assorbimento dopo i quali si dispone di solito un tubo di sicurezza a cloruro di calcio.

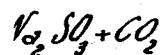
Prima di fare la combustione si assicura della ermeticità del dispositivo e lo si espica facendo una determinazione a vuoto, ossia senza il combustibile da analizzare. In questa prova preliminare non si deve aver nessun aumento di peso degli apparecchi di assorbimento. Dopo raffreddamento si introduce la radice di porcellana col combustibile (0,4 ÷ 0,5 gr.) e, dall'altra estremità del tubo di combustione, la spirale di rame ridotta. Quando il dispositivo è a posto si fa passare una lenta corrente di ossigeno. Si scalda la parte del tubo contenente il cromato di piombo,

(1) Prima di ogni determinazione la spirale viene ridotta scaldandola in una fiamma a gas al rosso scuro ed introducendo la pancia rovente in un bicchierino contenente alcool metilico. L'alcol ossidandosi ad aldeide:  $CH_3OH + O = H_2O + CH_2O$  riduce l'ossido di rame eventualmente presente.

viene filtrata,

colpo col meto,  
re unisce  
rescola a ta,  
di una mi,  
due parti di  
scaldata al  
este condizio,  
ella miscela  
a:

er un proces,



idificata so,  
e i vapori  
Bo  $Cl_2$  il  
colpo presente

determina  
rane nelle  
modo con cui  
colpo nelle ce,



lo e l'ossido di rame, e, dopo qualche minuto, anche la parte contenente la radice. In tali condizioni avviene la combustione del carbone e l'acqua e l'anidride carbonica formatosi sono trascinate dalla corrente di ossigeno negli apparecchi di assorbimento. Affinchè l'acqua non abbia a rimanere condensata nei tubi freddi, è sufficiente far passare in lenta corrente 4-5 litri di ossigeno. Finita la combustione i tubi di assorbimento sono ripesati osservando tutte le precauzioni necessarie affinchè non abbiano ad assorbire acqua e anidride carbonica dall'ambiente.

L'aumento di peso del tubo ad acido solforico moltiplicato per 0,1119 dà il peso di idrogeno; l'aumento del peso del tubo ad idrato potassico moltiplicato per 0,2727, dà il peso del carbonio. Si può anche eseguire la determinazione del carbonio e dell'idrogeno facendo avvenire la combustione in bombola indecisa che nel tubo da combustione ordinario. Si usa a tale scopo la stessa bombola di Berthelot usata per la determinazione del potere calorifico (vedi questo). Dopo la combustione si scarica la bombola facendo passare i gas negli apparecchi di assorbimento e infine si scaccia l'ossigeno, che ancora rimane, con una corrente di aria secca e priva di anidride carbonica.

L'acqua si determina per pesata diretta della bombola, o meglio scacciandola con una corrente di aria secca e calda e raccogliendola in apparecchi di assorbimento.

Il metodo è meno esatto per la presenza di piccole quantità di acidi (nitrico e solforico) che si formano dall'azoto e dallo zolfo del carbone, durante la combustione in ossigeno compresso.

Fosforo = La determinazione del fosforo ha solo interesse per il carbon fossile che viene usato per certe applicazioni metallurgiche. Siccome tutto il fosforo del combustibile si ritrova sotto forma di acido fosforico nelle ceneri, la sua determinazione si eseguisce in queste. Si parte generalmente da 2 gr. di ceneri che si sciolgono in acido cloridrico; nelle soluzioni si determina l'acido fosforico coi soliti metodi.

Azoto = La quantità di azoto presente in un comb.



anche la par,  
i addiene la  
vide carbonica  
nigeno negli  
ca non abbia  
iciente far pas.  
Fin a la cam,  
sservando tutte  
no ad assorbire

brico multipli  
ento del peso  
27.27, da il peso  
uminazione  
e la combustio  
ustione ordi,  
la di Berthelot  
ifico (vedi que  
ola facendo  
s e infine si  
ma corrente  
ella bombola,  
ria secca e  
orbimento.

piccole quan  
raro dall'a,  
ombustione

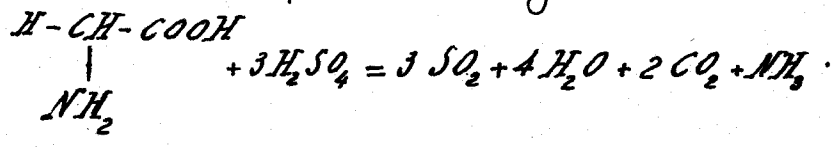
a solo interesse  
applicazioni  
mbustibile si  
meri, la sua  
arte general,  
acido cloridri,  
coi soliti me,

in un com,

combustibile ha un'importanza enorme per i combu-  
stibili che devono venir sottoposti alla distillazione.  
Durante la distillazione gran parte dell'apoto si sol-  
ge sotto forma di ammoniaca che si condensa nel-  
le acque ammoniacali; dalla lavorazione di queste  
proveniva una volta la quasi totalita del solfato am-  
monico commerciale che rappresenta ancor oggi us-  
no dei capomorti di maggior valore delle fabbric-  
che di gas e di coke metallurgico.

Specialmente per certi giacimenti di combustibili  
poteri come le torbe, la convenienza dello sfruttamento  
e subordinata alla condizione che la percentuale di a-  
poto superi un determinato valore.

L'apoto si determina nei carboni col metodo di Hjeldahl.  
Si tratta 1 gr. di carbone con 20 ÷ 30 cc. di acido solforico  
fumante, si aggiunge 1 gr. di mercurio o di ossido di  
mercurio che agisce da catalizzatore e si scalda in un  
pallone di vetro resistente a collo allungato. Si conti-  
nua il riscaldamento fino a che il liquido dapprima mol-  
to scuro, non sia quasi completamente decolorato. Con que-  
sto trattamento tutto l'apoto organico si trasforma in am-  
moniaca e quindi in solfato ammonico. Questo metodo  
viene largamente usato per la determinazione dell'apo-  
to organico in moltissimi casi (acque di rifiuto delle in-  
dustrie, concimi naturali o artificiali, sostanze coloranti,  
analisi organiche ordinarie. Ad esempio, il gruppo degli  
amminoacidi si decompone come segue:



Trattando la soluzione di solfato ammonico con sterrata, con soda, si libera l'ammoniaca che per distillazione si separa e si raccoglie in una soluzione titolata di acido cloridrico. Si titola l'eccesso di acido con soluzione titolata di soda. La diminuzione del titolo dell'acido cloridrico corrisponde all'ammoniaca assorbita.

Determinazione del potere calorifico = Il potere calorifico dei carboni si può determinare o in base ai risultati dell'analisi industriale, o in base a quelli dell'analisi elementare o direttamente mediante la bombola calorimetrica di Berthelot Mabler modificata in collaborazione con Picille.

Col primo metodo il potere calorifico si ottiene mediante la formula di Gentil:

$$Q = 82C + Am$$

Essendo il potere calorifico cercato,  $C$  il carbonio fisso,  $m$  le materie volatili ed  $A$  un coefficiente di proporzionalità calcolabile per mezzo di un diagramma in funzione delle materie volatili contenute nel combustibile secco e privo di ceneri. Volendo basarsi invece sui risultati dell'analisi elementare, si usa la formula di Dulong modificata da M. Artls:

$$Q = \frac{8100C + 29000(H - \frac{1}{8}O) + 2500S - 600W}{100} (1)$$

nella quale 8100 è il potere calorifico del carbonio, 29000 il potere calorifico dell'idrogeno, 2500 il potere calorifico dello zolfo, 600 il calore di evaporazione dell'acqua e  $W$  l'acqua igroscopica.

co con stentata,  
e distillazione si  
titolata di acido  
con soluzione  
de dell'acido  
satura.

20 = Il potere cal.  
o in base si ri  
se a quelli del  
diante la bomb.  
modificata in  
si ottiene me.

1) carbonio fisso,  
ente di propor.  
diagramma in  
ste nel combu.  
basarsi invece  
; si usa la for.  
Arts:

2500S-600W (1)  
del carbonio,  
2500 il potere  
daporazione del.

Queste formule, per la determinazione indiretta del potere calorifico, danno dei valori soddisfacenti e abbastanza vicini a quelli determinati sperimentalmente. Si deve notare però che questo non è che un puro caso applicabile solamente ai carboni fossili perché per gli altri combustibili i risultati sono notevolmente discordanti. Affinché fossero esatte, bisognerebbe che il calore di formazione dei composti presenti nel carbon fossile fosse nullo, cosa che invece non è (si ha quindi un errore in eccesso). La quantità di calore svolta nella combustione di sostanze che hanno la stessa formula bruta, ma diversa costituzione chimica, è in generale diversa, perché è influenzata dalle differenze fra i calori di formazione degli elementi. Ad esempio l'idrazobenzolo svolge 8680 calorie, mentre la benzidina che ha identica formula bruta  $C_{12}H_{12}N_2$  svolge solo 8470 calorie. Anche due polimeri o semplicemente due forme allotropiche, differiscono nel calore di combustione; così la grafite dà 7900 calorie, il diamante 7860, il carbone di legna 8137.

Il carbonio nei combustibili fossili ordinari non si trova però né allo stato di grafite, né di carbonio amorfo, ma combinato con l'ossigeno e l'idrogeno per formare composti molto condensati.

Nella formula (1) si è supposto che l'ossigeno sia completamente combinato con l'idrogeno a formare solo acqua. Con questa supposizione si fa un errore in difetto, perché l'ossigeno fa parte in generale di combinazioni meno esotermiche dell'acqua. In complesso però gli errori in parte si compensano e le differenze dai valori determinati direttamente, non superano in generale le 100 ÷ 200 calorie.

Quando è richiesta una notevole precisione, il potere calorifico si determina direttamente con la bomba calorimetrica che è basata sulla combustione, in ossigeno sotto pressione, di un peso noto di carbone, e nella misura, per mezzo di un calorimetro, del calore sviluppato.

La bomba calorimetrica, di circa 650 cc. di capacità, è in acciaio dolce smaltato o platinato inter-

namente, oppure in acciaio resistente agli acidi (acciaio al cromo - nichel) ed ha uno spessore di ~ 8 mm. Nella sua parte superiore è additato un coperchio munito di un rubinetto che serve all'introduzione dell'ossigeno prima dell'esperienza ed all'uscita del gas dopo di essa. Il coperchio reca inoltre due elettrodi di platino uno dei quali sostiene una capsula pure di platino contenente il combustibile da bruciare, e l'altro è unito al primo da una sottile spirale di ferro che pesca nel carbone, in modo che, facendo passare al momento dell'esperienza una corrente elettrica attraverso le due aste di platino, il filo di ferro diventa incandescente, brucia e accende il carbone.

Per questa determinazione si pesa esattamente nella capsula di platino 1 gr. di combustibile, si uniscono i due elettrodi mediante la spirale di ferro di cui si conosce esattamente il peso, si riempe la bombola con ossigeno compresso a 25 atmosfere e la si mette nel calorimetro. Si agita l'acqua del calorimetro per permettere al sistema di mettersi in equilibrio e si cominciano le osservazioni. Queste consistono nel determinare la variazione della temperatura prima, durante e dopo l'accensione. Si hanno così i dati per determinare la correzione dovuta alla perdita di calore subita dal calorimetro durante l'esperienza.

Terminata l'osservazione si apre prima il rubinetto di uscita dell'ossigeno e poi la bomba. Si lava questa con acqua distillata per raccogliere l'acido nitrico

agli acidi (ac,  
 essere di ~ 8 mm.  
 un coperchio  
 l'introduzione  
 all'uscita dei  
 tre due elettro.  
 ma capsula pu  
 bile da bruciare,  
 tile spirale di  
 che, facendo  
 una corrente e,  
 so, il filo di fer,  
 accende il car.

esattamente  
 bruciabile, si uni,  
 irabile di ferro di  
 si riempie la  
 atmosfera e la  
 ra l'acqua del  
 ra di mettersi  
 radiazioni. Queste  
 pzione della tem,  
 accensione. Si  
 la correzione  
 a del calorime,

na il rubinetto  
 mba. Si lava que,  
 iere l'acido nitrico

e l'acido solforico (formatosi dall'azoto e dallo zolfo con-  
 tenuto nel carbone); la soluzione viene prima titola-  
 ta con una soluzione di soda ottenendosi così l'acidi-  
 ta dovuta contemporaneamente ai due acidi, e poi in  
 essa si precipita l'acido solforico come solfato di ba-  
 rio. La differenza fra l'acidità totale e l'acido sol-  
 forico così determinato, dà l'acido nitrico e quindi  
 l'azoto contenuto originariamente nel carbone. Allor-  
 ra se  $\Delta$  è la differenza di temperatura osservata  
 fra l'accensione e il massimo,  $\alpha$  la correzione dedu-  
 ta al raffreddamento,  $P$  il peso dell'acqua del ca-  
 lorimetro,  $P'$  l'equivalente in acqua della bomba  
 con i suoi accessori,  $p$  il peso dell'acido nitrico for-  
 matosi,  $p'$  il peso della spirale di ferro, 0,23 cal-  
 rie il calore di formazione di 1 gr. di acido nitri-  
 co diluito, 1,6 calorie il calore di combustione di  
 1 gr. di ferro, il potere calorifico del carbone in esa-  
 me è dato da:

$$Q_0 = (\Delta - \alpha)(P + P') - (0,23p + 1,6P')$$

In questa formula non si tien conto dell'acido sol-  
 forico che si ottiene dall'ossidazione dello zolfo conte-  
 nuto nel carbone; l'errore infatti è trascurabile  
 in una analisi industriale.

Potere calorifico inferiore - La determinazione  
 del potere calorifico con la bomba di Mahler dà il  
 potere calorifico superiore (acqua condensata).

Il potere calorifico inferiore è ottenuto togliendo dal potere calorifico superiore il numero di calorie cor<sub>2</sub> rispondenti alla condensazione dell'acqua fornita dall'idrogeno contenuto nel combustibile secco.

Si doserà dunque l'idrogeno nel combustibile secco, e si toglierà dal potere calorifico superiore tante volte 54 calorie quanto è il numero che esprime la percentuale di idrogeno nel carbone.

### Combustibili Liquidi

I principali combustibili liquidi, o olii combustibili, sono oggi forniti dai prodotti della distillazione del petrolio naturale (mazout), del catrame di lignite, del catrame di carbon fossile. Questi ultimi sono frequentemente usati nei motori a combustione interna ad olio pesante (motori Diesel).

Minor interesse presentano, almeno per ora, gli olii che si possono ricavare dagli scisti bituminosi, si abbondanti specialmente in Scozia e da noi a Oragusa e in Abruzzo.

Petrolii - Il petrolio greggio, qualunque sia la sua provenienza, è formato da un miscuglio più o meno complesso di idrocarburi appartenenti a diverse serie omologhe, liquidi per la maggior parte alla temperatura ordinaria, che pur avendo ciascuno un diverso punto di ebullizione, formano miscele

togliendo dal  
 calore con  
 acqua fornita  
 tibile secco.  
 combustibile sec,  
 superiore tan,  
 nero che espi,  
 arbore.

che hanno una curva di distillazione continua e  
 che difficilmente si possono separare anche me-  
 diante ripetute distillazioni frazionate.

Accanto a questi idrocarburi sono presenti piccole quan-  
 tità di composti organici solforati, aprotati, ossigenati (solfo,  
 ri alchilici, ammine, ecc.). Così i petroli della Pensilva-  
 nia contengono zolfo e piccole percentuali di nafteni  $C_n H_{2n}$ ,  
 benzolo e idrocarburi non saturi; i petroli dell'Ohio contengono  
 più alte percentuali di nafteni e i composti solforati  
 da essi isolati corrispondano alla serie  $(C_n H_{2n+1})_2 S$ ; i petro-  
 li della California sono caratterizzati da un elevato tenore  
 di azoto (fino al 2%) e da una complicata composizione con-  
 tenendo anche notevoli quantità di composti aromatici e di  
 composti ossigenati; i petroli russi sono ricchi di nafteni  
 e contengono inoltre benzoli, terpeni e anche acidi nafteni-  
 cini  $C_n H_{2n-1} COOH$ .

Di

oli combustibili,  
 la distillazione  
 il catrame di  
 v. Questi ultimi  
 motori a cam-  
 stori Diesel).  
 per ora, gli  
 sistemi bituminosi,  
 a, e da noi a

lunque sia la  
 miscuglio più  
 appartenenti a  
 maggior parte  
 avendo ciascun  
 mano miscela

Petrolio greggio

Dens. specifico	0,80 ÷ 0,97 %
Carbonio	82 ÷ 86 %
Idrogeno	12,5 ÷ 14 %
Azoto	0 ÷ 2 %
Ossigeno	0 ÷ 1,6 %
Zolfo	0,1 ÷ 1 %
Acqua	0 ÷ 2 %
Punto di accensione	0° ÷ 110°
Viscosità	3° ÷ 30° Engler
Percentuali di distillato	
fino a 130°	3 ÷ 20 %
da 130° a 270°	12 ÷ 50 %
da 270° a 300°	5 ÷ 30 %
Residuo	20 ÷ 65 %

La lavorazione e la raffinazione del petrolio greggio consiste  
 in una distillazione frazionata per mezzo della quale lo  
 si divide in diverse frazioni distinte l'una dall'altra per  
 alcune proprietà fisiche (densità, volatilità, ecc.) e quindi per  
 gli usi a cui possono venir destinate. Le frazioni principali



in cui si dividono i prodotti della distillazione del petrolio greggio, sono: l'essenza di petrolio costituita dagli idrocarburi più volatili; l'olio illuminante e gli oli pesanti costituiti dagli idrocarburi meno volatili. La resa di questi tre prodotti varia assai a seconda delle fabbriche e dei petroli greggi mes, si in lavorazione; per esempio gli oli americani danno una maggior quantità di essenze e di olio illuminante di quelli russi; mentre i petroli russi danno una maggiore quantità di residui atti alla preparazione degli oli pesanti. In generale però i petroli pesanti hanno minor valore di quelli leggeri in quanto che la loro lavorazione è più costosa ed i prodotti più poveri.

I residui della distillazione dei petroli sono di colore nerastro, di odore sgradevole, meno facilmente accendibili, volgendosi vapori infiammabili solo a temperature superiori a  $100^{\circ}$  (Abel), viscosi, con densità superiore a 0,900; scaldati a pressione ordinaria si decompongono. Servono direttamente come combustibili: in America sono usati per preparare il gas d'olio; per carburare il gas illuminante o il gas d'acqua. L'uso di questi residui come combustibili si è andato molto generalizzando specialmente in America per il riscaldamento di caldaie per macchine marine e locomotive, di forni per fusione e per ferriere. I residui russi danno in commercio anche col nome di Astaki o Maqut; hanno un punto di infiammabilità intorno a  $70^{\circ}$ , contengono da 26 a 40% di oli leggeri distillanti fino a  $310^{\circ}$  ed hanno un potere calorifico di  $10000 \div 10700$  calorie.

Densità delle frazioni ottenute dalla distillazione dei petroli

	idroc. paraffinici	idroc. naftenici
Etere di petrolio	$0,63 \div 0,67$	—
Gasolina di gas naturali	$0,62 \div 0,67$	$0,67 \div 0,70$
Gasolina	$0,70 \div 0,75$	$0,70 \div 0,76$
Cherosene	$0,79 \div 0,82$	$0,815 \div 0,82$
Olio solare	$0,81 \div 0,82$	—
Olio da gas	$0,82 \div 0,84$	$0,85 \div 0,87$
Oli neutri	$0,85 \div 0,88$	—
Oli paraffinici	$0,88 \div 0,90$	—



zione del petro  
ta tagli idrocar  
santi costituiti  
uesti tre prodotti  
toli grezzi mes  
icanti danno u  
illuminante di  
una maggiore  
tegli olii pesanti.  
minor valore di  
ione e piu cos

no di colore ne  
accendibili  
nature superio  
superiore a 0,900;  
rgano. Servano  
erica sono usati  
il gas illumina  
vidui come  
do specialmen  
da per mac  
ione e per res  
cio anche col  
di infiamma  
0% di olii leg  
e calorifico di

Analisi dei petroli

idroc. naftenici

0,67 ÷ 0,70

0,70 ÷ 0,76

0,815 ÷ 0,82

0,85 ÷ 0,87

—  
—

Cera di paraffina  
Olii lubrificanti  
Olio nero  
Residuo

	idroc. paraffinici	idroc. naftenici
Cera di paraffina	0,87 ÷ 0,94	
Olii lubrificanti	0,88 ÷ 0,92	0,92 ÷ 0,94
Olio nero	—	0,94 ÷ 0,95
Residuo	—	0,97 ÷ 0,99

Analisi del petrolio grezzo (nafta) e dei suoi derivati. L'analisi dei petroli, per la molteplicità delle applicazioni e le proprietà molto variabili dei loro derivati, ha grande importanza, dovendo da una parte proteggere i consumatori contro facili sofisticazioni e dall'altra non ostacolare l'industria con restrizioni troppo severe. Essa è basata su varie determinazioni di indole pratica specialmente riguardanti i saggi di distillazione e quelle impurezze che non sono trascurabili per un buon funzionamento degli impianti di riscaldamento.

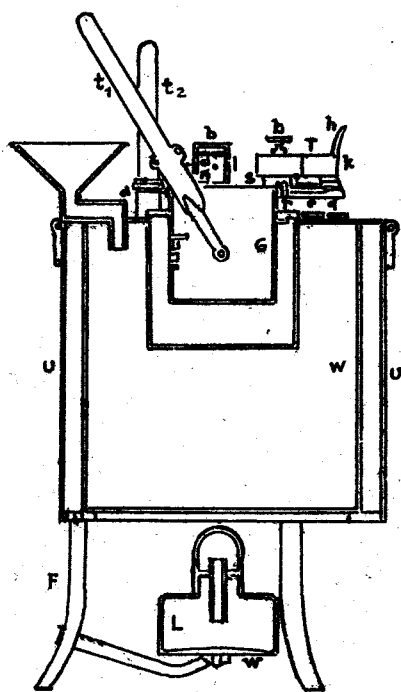
Tenore in acqua e impurezze meccaniche

Per la determinazione del tenore in acqua, si sottopongono alla distillazione 100 ÷ 200 cc. di petrolio grezzo mescolato con un egual volume di toluolo e si raccoglie il prodotto distillato in una apposita provetta graduata. A distillazione finita la provetta viene immersa in un bagno di acqua calda in modo da facilitare la riunione dell'acqua al fondo. Talvolta si viene anche a determinare l'acqua diluendo il petrolio con toluolo direttamente nella provetta graduata. Mediante agitazione e riscaldamento, l'acqua si raccoglie nella parte inferiore.

Le impurezze meccaniche si dosano sciogliendo il petrolio in benzolo e filtrando la soluzione su un filtro tarato che si essicca, si calcola e si pesa.

Punto di infiammabilità = Il punto di infiam

inabilita' e la temperatura alla quale il petrolio emette, in condizioni determinate, dei vapori combustibili che, mescolati all'aria, esplodano se posti a contatto di una fiamma. Il punto di infiammabilita' di un gran numero di oli greggi e circa  $0^{\circ}$  e inferiore quando contengono in prevalenza benzina, superiore quando sono poveri di materie volatili. Esso si determina comunemente mediante l'apparecchio di Abel; quello di Penski e meno usato.



Apparecchio di Abel  
fig. 1

Nell'apparecchio di Abel il petrolio e introdotto fino ad un determinato livello in un recipiente chiuso con un coperchio e scaldato a bagno maria. Il coperchio e munito di un termometro che pesca nel petrolio, e reca un foro che puo essere aperto o chiuso mediante apposita piastra, dal quale si svolgono i vapori di petrolio.

Un meccanismo assicura meccanicamente il movimento della piastra e l'accensione di una piccola fiamma posta sopra di essa. Ogni volta che si apre il foro la fiamma si accende e viene in con-

tatto coi vapori di petrolio, per spegnersi non appena la piastra chiude la detta apertura. Quando la temperatura del petrolio ha raggiunto il punto di infiammabilità, i suoi vapori venendo a contatto con la fiamma si accendono e bruciano con fiamma azzurra.

La determinazione finita, poiché il punto di infiammabilità è influenzato dalla pressione, bisogna ridurre questa alla pressione normale di 760 mm. Ciò si ottiene con tabelle appositamente calcolate. Il locale in cui si fa la determinazione deve essere alla temperatura media di 15°C. e l'apparecchio accuratamente al riparo dalle correnti d'aria.

Densità. Questa determinazione ha notevole importanza, perché - in grosso modo - la densità è inversamente proporzionale alla volatilità ed al potere calorifico.

La determinazione della densità non può però servirci di guida sicura nella determinazione della composizione di un petrolio, a meno che non se ne conosca l'origine, perché mentre per esempio un petrolio della Pennsylvania di densità 0,855 non dà che piccole quantità di olio illuminante, un petrolio caucasico di uguale densità fornisce una notevole porzione di tale frazione.

La densità si può misurare con gli areometri indicanti direttamente la densità. La temperatura dell'ambiente deve essere di 15°; l'unità al,

le il petrolio dei vapori cam, edano se posti o di infiammabilità è circa 0°; rivelarsi bene, i materie 70, nte mediante uschi è meno

apparecchio di petrolio è in, fino ad un dato livello in ipiante chiuso e coperto e a bagno maria. Il coperto è di un termo, che pesca nel, e reca un fo, può essere al, chiuso median, sita piastra, ale si svolgono i di petrolio. amente il mo, di una picco, i volta che si, viene in cam,

la quale si si riferisce è la densità dell'acqua a 4°. Per temperature differenti si corregge la densità osservata per mezzo delle tabelle di Menz deljeff. La densità si può determinare anche coi picnometri. I più comodi sono quelli controllati che contengono esattamente 10 cc. Il peso dell'olio che riempie questi picnometri, diviso per 10, dà direttamente la densità cercata alla temperatura dell'esperienza. Per la determinazione della densità a temperatura elevata si usa il picnometro di Sprengel o la bilancia di Mohr; il picnometro o la provetta contenente l'olio, sono portati alla temperatura voluta in un bagno di liquido (acqua, olio, ecc.) bollente o di vapore.

Saggio di distillazione frazionata. La distillazione frazionata, cioè la separazione delle singole frazioni, su cui si basa la lavorazione del petrolio greggio, serve a stabilire il valore di un dato prodotto commerciale. Si può seguire per questo saggio il metodo di Kisting. Si sottopongono alla distillazione 600 cc. di olio contenuti in un pallone da distillazione della capacità di 1000 cc. di forma prescritta e si regola il riscaldamento in modo da distillare 2-3 cc. al minuto.

Si determina la densità e il volume a 15° delle frazioni distillate e il punto di fusione del residuo. In questa determinazione si raccolgono, per gli olii aventi un peso specifico inferiore

dell'acqua a  
 regge la den-  
 sità di Men-  
 ure anche coi  
 li controllati  
 peso dell'olio  
 per 10, da di-  
 temperatura  
 ne della den-  
 sificatore  
 ; il picnomet-  
 ro portati al-  
 di liquido (ac-

le inferiore a 0,830: 1°) benzina greggia distilla-  
 ta fino a 150°; 2°) olio illuminante, frazione da  
 150° a 300° più la prima metà della frazione da  
 300° a 320°; 3°) olio lubrificante, il residuo dimini-  
 to di  $\frac{1}{4}$ . Per gli oli il cui peso specifico è superio-  
 re a 0,830, si considera come seconda frazione  
 quella distillata da 150° a 250°, più la prima me-  
 tà del distillato da 250° a 300°. La seconda metà  
 costituisce l'olio medio. Per un esame più accura-  
 to si compie la distillazione frazionata con gli  
 usuali apparecchi di laboratorio e si misurano i  
 volumi di distillato a intervalli di temperatura  
 di 10°.

Questi valori si possono rappresentare grafica-  
 mente: dall'esame delle curve che con si ottien-  
 gono, si può dedurre la composizione e le caratteri-  
 stiche del petrolio in esame.

noter - La di-  
 sione delle  
 razione del  
 lore di un  
 seguire per  
 . Si sottopon-  
 o contenuti  
 la capacità  
 si regola il  
 e 2 ÷ 3 ca.

Determinazione della paraffina - (idrocarbu-  
 ri saturi solidi alla temperatura ordinaria). Quan-  
 do il petrolio contiene soltanto quantità piccole di asfalto, si  
 può determinare in esso la paraffina per raffreddamento.  
 A tale scopo si distillano 100 gr. di olio in modo da separa-  
 re la frazione bollente fino a 300°. Il residuo è raffredda-  
 to per parecchio tempo a 0° e la paraffina che in queste  
 condizioni cristallizza, viene raccolta, compressa fra car-  
 ta da filtro in modo da essicarla, e pesata.

me a 15°  
 li fusione  
 one si rac-  
 specifico inizia

Determinazione dell'asfalto - La presenza dell'asfalto  
 nei petroli è facilmente riconoscibile per il loro colore bruno,  
 è quindi inutile ricercarlo fra i prodotti di distillazione.

o in petroli spuri. Nei petroli l'asfalto è contenuto in soluzione o anche in sospensione finissima. La sua presenza è nociva anche per i combustibili usati nei motori a combustione interna (Motori Diesel).

L'asfalto è un prodotto non volatile proveniente dalla ossidazione o dalla resinificazione di idrocarburi non saturi; ha una composizione complessa e ancora non ben nota, poiché spesso contiene composti solforati ed anche composti azotati. Dal punto di vista analitico può essere distinto in tre varietà: asfalto duro insolubile in benzina; asfalto medio solubile in benzina ma insolubile in una miscela di 1 parte di alcool e 2 di etere; asfalto molle solubile in benzina ed alcool-etere (1:2); insolubile in alcool amilico. La ricerca analitica è appunto basata sulla separazione di questi tre tipi sfruttando le differenti solubilità. Per la determinazione dell'asfalto duro è necessario usare sempre benzina della stessa natura affinché i risultati possano essere confrontati. Si agitano 5 gr. di olio con 200 gr. di benzina; dopo 2 ore si filtra l'asfalto che viene lavato, risciolto in una capsula tarata con poco benzolo, essiccato in stufa a 105° e pesato.

Per la determinazione dell'asfalto medio si sciolgono 5 gr. di olio in 25 volumi di etere e alla soluzione si aggiungono lentamente 12 volumi di alcool al 96% in peso. Si filtra tra la soluzione e l'asfalto raccolto è lavato con la miscela di alcool-etere e poi sciolto in benzolo; si essicca il residuo per un quarto d'ora a 105° e si pesa.

Per la determinazione dell'asfalto molle, si agitano in un pallone 10 gr. di olio con 100 gr. di alcool amilico fino a che l'asfalto separato sia fissato sulle pareti del pallone. Si decanta allora il liquido e l'asfalto residuo è sciolto in etere, poi essiccato e pesato.

Potere colorifico - Si determina con la bomba calorimetrica già descritta fra i combustibili solidi (vedi pag. ).

Acidità inorganica ed organica - L'acidità inorganica

ganica si determina mescolando 100 cc. di acqua distillata, con una piccola quantità di olio e si scaldando la miscela dopo averla agitata. Si lascia in riposo in modo da ottenere la separazione in due strati: si prelevano 30 cc. dello strato acquoso e si trattano con una soluzione contenente 0,3 gr. di arancio di metile in 1000 cc. di acqua. In presenza di acidi, l'arancio di metile si colora in rosso.

Per verificare invece l'acidità organica, si scioglie una piccola porzione di olio in una miscela composta di tre parti di etere ed una parte di alcool etilico al 95% e alla soluzione si aggiungono alcune gocce di fenolftaleina. Si osserva se il liquido diventa rosso dopo l'aggiunta di alcune gocce di una soluzione di soda caustica al 4%. In pratica però una leggerissima acidità data da acidi organici è difficilmente editabile e può essere tollerata.

Determinazione delle ceneri e dello zolfo.

Per la determinazione delle ceneri si sottopongono alla distillazione 500 ÷ 1000 cc. di olio greggio. Quando il contenuto del pallone è ridotto a ~ 1 cc. lo si versa per mezzo di benzina o etere in una capsula tarata. Si evapora la benzina o l'etere e si incenerisce il residuo che dopo raffreddamento si pesa. Un buon olio illuminante non deve contenere più di 2 mgrs. di ceneri per litro.

La determinazione dello zolfo riveste grande importanza specialmente per i petroli dell'Ohio che sono assai ricchi di composti solforati. Questi vengono eliminati mediante desolforanti come il piombato ( $K_2 PbO_2$ ) o col processo di Frasch che è basato sulla distillazione del pe,

tenuto in so,  
ma presenza  
notori a com,

te dalla ossi,  
n saturi;  
non ben nota,  
che composti  
re distinto in  
; asfalto me,  
a miscela di  
solubile in  
licool amilico.

separazione  
bilità. Per la  
usare sempre  
tati possano  
con 200 gr. di  
re lavato, sciol,  
, essiccato in

si sciolgono 5 gr.  
e si aggiunge,  
in peso. Si fil,  
e la miscela di  
il residuo per

agitano in un  
lito fino a che  
pallone. Si des,  
ciolto in etere,

a con la bon,  
ambustibili so,

L'acidità inar,



trolio in presenza di ossido di rame. Un buon petrolio non deve contenere più del 0,02% di zolfo. La determinazione dello zolfo si effettua comunemente col metodo di Engler che consiste nel bruciare il petrolio in una piccola lampada e nell'aspirare i prodotti della combustione attraverso una soluzione di ipobromito potassico. L'acido solforico formatosi è dosato come solfato di bario.

Solubilità. La solubilità delle frazioni della distillazione del petrolio in una miscela determinata di cloroformio ed alcool diminuisce col crescere della densità dei frazionamenti ossia più rapidamente nei petroli americani che in quelli russi: su ciò si basa un metodo proposto da Piche e Halphen per distinguere le due sorta di petroli. A 4 gr. di ciascuna frazione si aggiunge con una buretta una miscela in parti uguali di cloroformio ed alcool a 93° C. circa, finché, agitando, si abbia un liquido limpido. Il numero di cc. di miscela a tal uopo impiegati, mentre è circa il medesimo per le frazioni a piccola densità dei petroli russi e americani, per le frazioni di maggior densità è superiore per i petroli americani che per i russi. Ad esempio se per 4 gr. della frazione di densità 0,750 si sono impiegati in ambedue i casi ~ 4,2 cc. di miscela, per 4 gr. della frazione di densità 0,830 occorre, no 5 cc. nel caso del petrolio russo e 11,3 nel caso del petrolio americano.

Benzina. La benzina è la frazione di petrolio che distilla fino a 190°. Allo stato greggio può essere debolmente colorata, ma dopo distillazione frazionata è incolore. Ha un peso specifico in generale inferiore a 0,830 e costituisce il 5-40% dei petroli greggi leggeri e 1-4% di quelli pesanti. Oggi una gran parte della benzina viene preparata con processi di cracking,



un buon petrolio  
zolfo. La deter-  
minazione col me-  
re il petrolio in  
i prodotti del  
e di ipobromito  
dosato come sol-

razioni della di-  
eterminata di  
essere della den-  
samente nei pes-  
cio si basa un  
ri distinguere le  
una frazione  
iscela in parti  
D'è circa, finché,  
Il numero di  
ventre è circa  
densità dei petro-  
maggiore densi-  
che per i mesi  
di densità 0,750  
4,2 cc. di mi-  
ta 0,890 occorre  
1,3 nel caso del

frazione di pe-  
lo stato greggio  
ri dopo distilla-  
un peso specifici  
e costituisce  
ri e 1÷4% di  
arte della benz-  
di craking,

ossia dalla decomposizione pirogenica di frazioni  
pesanti di minor valore, ed anche per raffredda-  
mento o per assorbimento da gas naturali.

Le principali determinazioni che si compiono  
per l'analisi industriale di una benzina, sono:  
la densità, la prova di distillazione e in qualche  
caso la ricerca della presenza di sofisticanti a  
minore potere calorifico: benzolo e suoi analoghi,  
alcol, ecc. Specialmente la distillazione fraziona-  
ta è la determinazione che fornisce le migliori in-  
dicazioni sulle proprietà di una benzina. La vola-  
tilità di una benzina è la condizione essenziale  
perché avvenga facilmente la carburazione e perché  
la combustione sia completa nei cilindri senza  
lasciare dei residui carboniosi. Si usano a questo  
scopo, quando si vuole ottenere una buona separa-  
zione dei componenti, le colonne da distillazione  
frazionata di Glinsky o di Singer. Per condensa-  
zione l'inizio dell'ebollizione è la temperatura  
alla quale la prima goccia di liquido cade all'e-  
stremità del refrigerante. Ogni volta che si è  
raggiunta la temperatura di frazionamento, si  
interrompe il riscaldamento del pallone in cui  
si compie la distillazione e si lascia che la tem-  
peratura scenda di 20°. Si riscalda poi di  
nuovo fino al punto di frazionamento. Per carat-  
terizzare le singole frazioni così separate si fa se-  
guire il nome generico di benzina dell'indica-  
zione dei limiti di distillazione. Ordinariamente  
si tollera che il 5% della benzina distilli al

disotto del limite superiore di ebollizione. Tale limite che una volta non doveva superare  $100^{\circ} \div 110^{\circ}$ , oggi, dato il grande consumo è stato aumentato e portato sui  $150^{\circ} \div 190^{\circ}$ .

A seconda degli usi a cui vengono destinate, le diverse qualità di benzina dovranno rispondere a vari requisiti. Con le benzine per auto, moto e per usi industriali devono essere incolore, pressoché esenti da polso, ed esenti da umidità e impurezze di qualunque natura. La benzina per auto non deve contenere più del 3% di idrocarburi non saturi; deve cominciare a distillare a  $50^{\circ} \div 60^{\circ}$  e distillare completamente prima di  $120^{\circ}$  senza lasciare più del 2% di residuo a  $150^{\circ}$ . La benzina per auto invece deve cominciare a distillare a  $50^{\circ} \div 70^{\circ}$  e distillare completamente prima di  $190^{\circ}$ ; la distillazione da  $100^{\circ}$  a  $190^{\circ}$  deve essere regolare e non preponderante verso il limite massimo.

Olio illuminante. L'olio illuminante si ricava dalle frazioni di mezzo della distillazione frazionata del petrolio greggio, purificandole opportunamente per mezzo di successivi trattamenti con acido solforico atto a togliere specialmente i componenti solforati, con soluzioni alcaline e nero animale. La resa in olio illuminante varia assai a seconda della provenienza dell'olio greggio impiegato e dei sistemi di lavorazione.  
L'olio illuminante bolle fra  $150^{\circ}$  e  $300^{\circ}$  ed ha una

ione. Tale li-  
rare  $100^{\circ} \div 110^{\circ}$ ,  
aumentato

destinate, le  
o. ● spondere  
per olio, auto  
incoloro, pres-  
sione e im-  
benzina per  
% di idrocar-  
v distillare a  
prima di  
residuo a  $150^{\circ}$ .  
rinciare a di-  
pletamente  
 $100^{\circ}$  a  $190^{\circ}$  de-  
nte verso il

inante si ri-  
distillazione  
ficandole sp-  
di trattamenti,  
pecialmente  
alcaline e  
inante varia  
ell'olio grezzo

$300^{\circ}$  ed ha una

densità di  $0,78 \div 0,84$ . Le proprietà che servono  
alla determinazione del suo valore commerciale,  
sono il colore, la densità, il punto di infiammabi-  
lità, il comportamento alla distillazione e la so-  
lubilità in appropriati solventi.

Oli combustibili. Gli oli combustibili si posso-  
no raggruppare in due categorie speciali e cioè:  
prodotti distillati, intermedi fra il petrolio e i lubri-  
ficanti leggeri (Gasoil, motorina, nafta fluidissima,  
residui di petrolio, ecc.) e residui di distillazione (Ma-  
gut, nafta, Astaki, Sakura, Bunker-oil, ecc.).

I prodotti distillati devono avere un colore bruno  
ed essere esenti da impurità ed umidità. Il loro  
punto di infiammabilità può variare da  $66^{\circ}$  a  $80^{\circ}C$ ;  
la viscosità a  $20^{\circ}C$ . deve essere al massimo di  $2,5^{\circ}$   
Engler e il potere calorifico superiore di 10500 ca-  
lorie. Devono cominciare a distillare a  $190^{\circ}$  e fino  
a  $250^{\circ}$  deve passare dal 20 al 35% dell'olio; fino a  
 $300^{\circ}$  deve passare dal 65 all'85% ed il residuo a  $350^{\circ}$   
non può essere superiore al 5%.

I residui di distillazione hanno un colore nero,  
un punto di infiammabilità compreso fra  $66^{\circ}$  e  
 $150^{\circ}$  e un potere calorifico superiore di almeno 10000  
calorie. Al massimo possono contenere 1% di im-  
purezze; devono avere una viscosità a  $50^{\circ}$  variabile  
da  $7^{\circ}$  a  $20^{\circ}$  Engler e il loro contenuto in zolfo non  
può superare il 5%.

Oli di cotone. Si ottengono mediante distilla-

zione frazionata del catrame greggio di carbon fossile e si distinguono in olii di catrame greggio, olii leggeri, medi o carbolicci e pesanti, essendo essi il prodotto immediato della prima distillazione del catrame. Mediante distillazione frazionata degli olii greggi, si hanno le essenze, gli olii leggeri, carbolicci, antracenicci e gli olii pesanti. Le essenze contengono gli idrocarburi più volatili, acqua, ammoniaca e passano fino a  $105^{\circ}$  -  $110^{\circ}$ . Gli olii leggeri sono i prodotti che passano da  $110^{\circ}$  a  $210^{\circ}$ ; hanno un peso specifico di 0,975 e contengono, oltre ad una certa quantità di olii carbolicci, benzolo e toluolo, e sono appunto le materie prime di questi prodotti. Gli olii carbolicci o olii medi distillano da  $210^{\circ}$  a  $240^{\circ}$  contengono naftalina (25 ÷ 30%) e dopo la separazione di questa hanno un peso specifico di  $\sim 1,002$ . Questi olii servono alla preparazione dell'acido fenico (di cui ne contengono 25 ÷ 30%), dei cresoli e delle basi piridiche. Gli olii pesanti distillano da  $240^{\circ}$  a  $270^{\circ}$  e contengono naftalina in grande quantità (più del 40%).

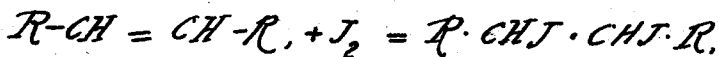
L'analisi degli olii di catrame è basata sulla determinazione dei caratteri fisici, della densità, del punto di infiammabilità, del potere calorifico del tenore in cresolo in golo e in idrocarburi saturi. Tra i caratteri fisici ha importanza soprattutto il colore per gli olii leggeri che devono essere poco colorati. Se l'olio è di colore chiaro, ma non è limpido, vuol dire che contiene dell'acqua che può essere determinata per distillazione nella prim

o di carbon foss,  
 me greggio, oli  
 essendo essi il  
 istillazione del  
 azionata degli  
 lii leggeri, car,  
 Le essenze con,  
 acqua, ammo,  
 li oli leggeri so,  
 210°, hanno un  
 altre ad una cer,  
 e solubolo, e sono  
 i prodotti. Gli  
 ro da 210° a 240°  
 e dopo la separa,  
 ifico di ~ 1,0025.  
 e dell'acido fe,  
 2%), dei cresoli  
 uti distillano da  
 in grande quan,

è basata sulla  
 i, della densità,  
 potere calorifico,  
 idrocarburi non  
 nportanza sopra,  
 he devono essere  
 e chiaro, ma non  
 dell'acqua che  
 risio nella prima

frazione raccolta. La densità, il punto di infiamma,  
 bilita e la distillazione, si eseguiscano coi metodi già  
 indicati. Nella distillazione si deve però anche de,  
 terminare la proporzione percentuale di distillato  
 che solidifica sul ghiaccio, perché ciò può servire  
 di guida nella determinazione della ricchezza del,  
 l'olio in paraffina. Per la determinazione si agitano  
 in una provetta graduata 50 parti di olio con 20  
 parti di soda a 38° Bé e si immerge la provetta in  
 acqua calda per favorire la separazione. Se l'olio  
 contiene cresoto, si forma uno strato intermedio  
 fra l'olio e la soda; il volume di questo strato in  
 cm<sup>3</sup> indica il tenore per cento in cresoto.

Lo zolfo è determinato bruciando 5 gr. di olio in  
 un pallone contenente ossigeno. Si fanno assorbire  
 l'acido solforoso e il solforico formati, dal perossido di  
 sodio e dall'acqua e si precipita con cloruro di bar,  
 rio. Gli idrocarburi non saturi si determinano ap,  
 prossimativamente per mezzo del numero di iodio  
 secondo i metodi di Hübl e di Nijs. Questi si basan,  
 no sul fatto che i doppi legami possono essere rotti  
 dagli alogeni che si fissano alle due valenze del car,  
 bonio rese libere.



## Lubrificanti

I lubrificanti sono quelle sostanze che, introdotte fra le parti di macchine in movimento e a contatto fra di loro, ne diminuiscono o scusano l'attrito. Si possono suddividere, a seconda della loro consistenza, in liquide e solide, avvertendo però che una distinzione netta in questo senso non è possibile avendosi un passaggio graduale da quelle affatto fluide, a quelle più dense e vischiose fino a quelle veramente solide alla temperatura ordinaria. Meglio si possono suddividere a seconda della loro composizione, in lubrificanti grassi, composti da un olio vegetale o animale, oppure da un grasso, o anche da un miscuglio dei medesimi; lubrificanti chimici, a cui apparterebbero quelli formati dalle sostanze ottenute dalla lavorazione dei residui della distillazione degli oli minerali, di resina, di catrame, oppure formati da questi residui mescolati con sostanze grasse, tal quali o seppionate; lubrificanti minerali, come sarebbero, ad esempio, il talco, la grafite. Qualunque sia però la composizione di un lubrificante, lo scopo che questo deve raggiungere è quello di diminuire nel maggior grado possibile nelle condizioni di impiego l'attrito delle differenti parti di macchine escanando del lavoro che altrimenti sarebbe perduto; di più non deve dare un attacco chimico sulle parti di macchine con cui viene in contatto, non alterarsi possibilmente all'aria, ed infine avere un prezzo che stia in relazione con l'effetto utile prodotto.

I caratteri di un buon lubrificante e le sue proprietà che devono essere esaminate dal meccanico e dal chimico, sono perciò subordinate alle applicazioni che se ne deve fare e soprattutto alla temperatura raggiunta, dagli organi in moto, come che si vendono in commercio, già preparati, lubrificanti per cilindri a vapore surriscaldato che sono densissimi alla temperatura ordinaria o addirittura solidi mentre sono fluidi alla temperatura di lavoro; analoghi quelli per compressori, per l'alta temperatura prodotta dal lavoro di compressione, ecc.; mentre sono alla temperatura ordinaria fluidissimi quelli che vengono impiegati per le macchine frigorifere. In certi casi si sono richiesti delle elevate purezze (oli per fusi) o elevata resistenza agli agenti chimici (compressori frigoriferi ad ami-

dride solforosa), mentre in altri casi è solo sufficiente che presen-  
tino buone proprietà lubrificanti.

Le sostanze più importanti per la lubrificazione sono certame-  
nente gli oli minerali e gli oli vegetali: i primi danno sempre  
più acquistando il favore degli industriali a motivo del loro  
prezzo, delle eccellenti proprietà lubrificanti e della loro inal-  
terabilità all'aria, tanto che la loro preparazione è diventata uno  
dei rami più importanti dell'industria del petrolio. Partico-  
larmente i petroli russi sono adatti a questo scopo in quanto  
contengono molte frazioni ad elevato punto di ebollizione e  
sono ricchi di cicloparaffine che pare presentino proprietà  
lubrificanti maggiori degli idrocarburi grassi normali. Si  
adoperano però anche oli vegetali, e specialmente olio di colza,  
di ricino, di palma, di olio e di cocco (precedentemente puri-  
ficati) che hanno lo svantaggio di irrancidire perché saponi-  
ficano dando glicerina e l'acido libero. Contengono eteri di a-  
cidi, come l'oleico, non saturi, che presentano una minore  
stabilità agli agenti ossidanti. Si usano pure grassi animali.

I grassi consistenti formano un gruppo speciale di lubrificanti.  
Sono impiegati per gli usi più duri e in particolare per gli usi  
nei macchinari che lavorano a forte carico e piccola velocità.

Sono essenzialmente costituiti da una emulsione di sapone calcareo  
in un olio minerale. Secondo l'uso al quale sono destinati, si ag-  
giunge talvolta anche olio di resina, talco, ecc. Sono usati sopra-  
tutto quando la lubrificazione con olio è troppo scomoda.

Per gli oli destinati alla lubrificazione, si usa di pre-  
scrivere i caratteri che devono avere per un determi-  
nato scopo, cioè quale deve essere il loro calore, la loro  
viscosità, densità, infiammabilità, acidità; se possono  
o no contenere resine, sostanze grasse, olio di schisto,  
ecc.; quale deve essere il loro comportamento alla di-  
stillazione, quanto olio leggero cioè possono contenere;  
quale deve essere il loro comportamento al congelamento,  
fino a quale temperatura cioè non devono lasciar  
depositare paraffine solide.

è fra le parti di  
oro, ne diminuisce  
e della loro con-  
sempre a distinguono  
un passaggio gra-  
dualmente o dischioc-  
ra ordinaria. Me-  
composizione, in-  
e o animale, op-  
medesimi,  
oli formati dal-  
vi della distilla-  
; oppure formati  
e, tal quali o sa-  
ro, ad esempio, il  
origine di un  
gere è quello di  
e condizioni di  
schime esaurien-  
to, di più non  
macchine con un  
all'aria ed infine  
etto utile prodotto.  
ne proprietà che  
il chimico, sono  
tode fare e sopra-  
in moto, cioè:  
lubrificanti per  
invi alla tempera-  
sono fluidi alla  
compressione, per  
compressione, ecc.;  
viscosissimi quelli  
fero. In certi ca-  
-fusi) o elevata  
igoriferi ad un-



Oli lubrificanti

Tipo	Provenienza	Densità	Punto di solidific.	Punto di accensione	Viscosità Engler a 25°	Colore
Leggero	Russia	0,87 ÷ 0,90	-20° ÷ -40°	150° ÷ 180°	4,5 ÷ 9°	giallo
	Pensilvania	0,86 ÷ 0,87	-1° ÷ -3°	155° ÷ 185°	3,5°	giallo
Medio da macchina	Russia	0,91	-15°	195°	14°	aranciato
	Pensilvania	0,89 ÷ 0,92	0,3°	195° ÷ 205°	8° ÷ 16°	verde rosso
Pesante chiaro	Russia	0,91	-15°	200°	22° ÷ 36°	rosso bruno
	Texas	0,93 ÷ 0,94	-5° ÷ -18°	185°	26°	verde violaceo
Pesante scuro	Russia	0,91	-15°	160°	37° ÷ 50°	nero arancio
	Pensilvania	0,88	10° ÷ 30°	260° ÷ 290°	15° ÷ 25°	Verde rosso
Per cilindri e vapore	Russia	0,91	-10°	220° ÷ 230°	12° ÷ 15°	blau rosso
	Texas	0,95	-5°	215°	—	verde rosso
	Pensilvania	0,90	0°	325°	60°	verde nero
Per cilindri e vapore surriscaldato	Russia	0,93	0°	270°	40°	" "
	Texas	0,95	-11°	230°	—	" "

Le principali ricerche da farsi riguardo a questi oli sono dunque quelle che riguardano colore, densità, viscosità e potere lubrificante, acidità e presenza di sostanze grasse. L'acidità si determina sciogliendone una porzione in etere o in alcool e titolando con soluzione di potassa decimo normale. La presenza di sostanze grasse si rileva saponificandone una porzione con potassa alcoolica, indi nel liquido acquoso ricercando gli acidi grassi con l'aggiunta di un acido minerale, oppure facendo il numero di saponificazione dell'olio in questione. Il colore dell'olio si verifica confrontandolo col colore di un al,



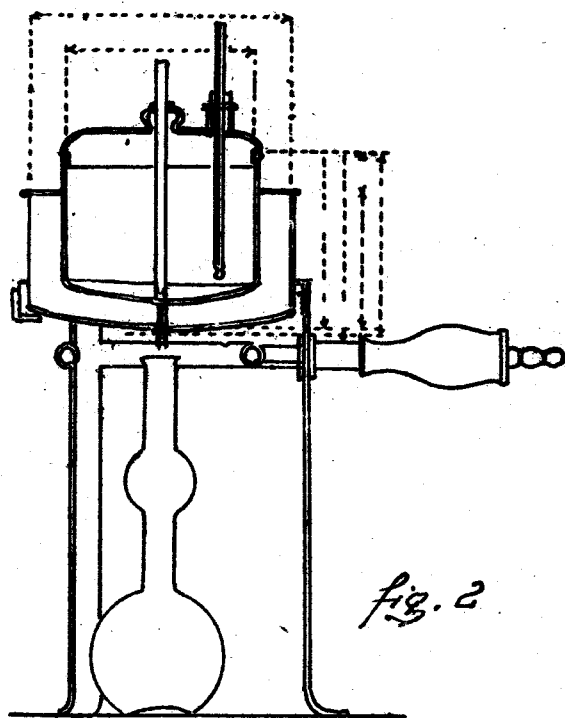
olio o di una soluzione colorata, presa come tipo; il confronto si fa riempiendo una bottiglia di vetro bianco a pareti parallele con l'olio da esaminare, ed un'altra bottiglia delle stesse forme e dimensioni col liquido tipo ed osservando con un colorimetro il loro colore. Se l'olio da saggiarsi è torbido per presenza di paraffine o di acqua, è bene scaldarlo in stufa prima di introdurlo nella bottiglia o filtrarlo. La densità di un olio si determina con gli areometri, ed in qualche caso se è necessaria maggior precisione, con la bilancia di Mohr o col picnometro. La densità viene determinata a 15°C., riferita a questa temperatura considerando che il coefficiente di dilatazione medio è 0,07 per ogni grado di temperatura.

La viscosità di un olio si determina per mezzo dei viscosimetri dei quali se ne hanno di differenti costruzioni. Il viscosimetro più usato e di più facile maneggio è quello di Engler, e consiste in un recipiente cilindrico di ottone munito nel centro del fondo di un piccolo foro inidoneo, circondato da un altro recipiente più grande, in modo che fra i due si possa mettere acqua calda o fredda per riscaldare o raffreddare l'olio situato nel recipiente interno. Con questo strumento si misura la viscosità specifica, misurando il tempo che l'olio impiega ad effluire dal foro inferiore in rapporto a quello impiegato nelle stesse condizioni da un egual volume di acqua distillata e bollita. La temperatura a cui si fa la determinazione è di 20° e si procede nel seguente modo: si chiude il foro del viscosimetro, si riempie il recipiente interno con l'olio da

Viscosità Engler a 25°	Colore
4,5 ÷ 9°	giallo
3,5°	giallo
14°	aranciato
8° ÷ 16°	verde rosso
22° ÷ 36°	rosso bruno
26°	verde bruno
32° ÷ 50°	nero aranc.
Viscosità a 50°	
15° ÷ 25°	verde rosso
12° ÷ 15°	blau rosso
—	verde rosso
60°	verde nero
● 0°	" "
—	" "

a questi oli sono viscosità, vischiosità di sostanze grasse, una porzione che di potassa caustica si potassa alcoolica, di grammi con facendo il numero. Il colore colore di un olio

saggiarsi fino a che il livello interno di questo tocchi le tre punte che trovansi nelle pareti del recipiente, indi si mette sotto il foro del viscosimetro un palloncino adente sul collo una tacca che segna il volume di 200 cc. Si porta l'olio esattamente alla temperatura di  $20^{\circ}\text{C}$ ., si apre il foro e si osserva quanto tempo impiega l'olio ad effluire nel palloncino fino a che arrivi a riempirlo fino alla tacca. Il tempo impiegato dall'olio ad effluire, diviso per quello richiesto dall'acqua, che di solito è  $52'' \div 54''$ , rappresenta la viscosità dell'olio saggiato. Il viscosimetro deve essere



Viscosimetro d'Engler.

dopo ogni determinazione, accuratamente lavato con petrolio caldo, indi con etere ed asciugato con carta bibula.

La viscosità richiesta per un olio lubrificante dipende dalla temperatura degli organi in movimento. Affinché il velo di liquido non venga espulso, il lubrificante

non deve essere troppo fluido, e deve esserlo tanto meno quanto maggiore è la pressione specifica sulle parti metalliche da lubrificare.

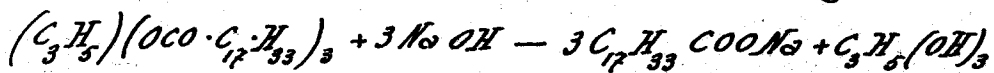
La determinazione del contenuto in olii leggeri si fa nel seguente modo: si prende un palloncino a tubo, latatura laterale del diametro di 8 cm., con collo di 10 cm. di lunghezza per 1,6 cm. di diametro; vi si pesano 100 gr. dell'olio da esaminare, si chiude il collo con tappo di sughero attraversato da un termometro con graduazione fino a  $360^{\circ}$ , indi si adatta al tubo laterale un'allungia munita del suo refrigerante e si scalda, moderatamente in principio, indi più fortemente il palloncino. Se il lubrificante contiene olii leggeri, dopo un certo tempo questi distillano fino alla temperatura di  $310^{\circ}$  C. e si raccolgono all'estremità dell'allungia in un palloncino tarato. L'olio leggero distillato si pesa e rappresenterà quello contenuto in 100 gr. dell'olio esaminato. Qualche volta gli olii lubrificanti contengono dell'acqua sospesa o sciolta, che produce sussulti o proiezioni nell'interno del palloncino. In questi casi bisogna procedere con cautela alla distillazione, o cercare di disidratare prima l'olio da esaminare. Se l'olio, per effetto del riscaldamento si decompone, ciò che si riconosce generalmente dalla formazione di fumi bianchi nell'interno del palloncino e dal fatto che distilla lentamente un olio leggero con punto di ebollizione molto inferiore a  $310^{\circ}$ , la distillazione fatta nel modo suaccennato non ha valore ed è necessario ripeterla a pressione inferiore alla atmosferica.

Per i lubrificanti la temperatura di fusione non è determinabile con esattezza, non essendo un lubrificante un composto definito ma una miscela di molti

questo tocchi  
del recipiente,  
tro un palloncino  
na il volume  
all' tempera,  
quanto tem,  
ino fino a che  
tempo impie,  
lo richiesto  
resenta la di,  
o deve essere  
ogni determi,  
one, accurata,  
te lavato con  
olio caldo, indi  
etere ed essic,  
con carta bi,  
/.

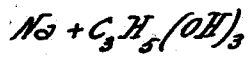
iscosità richie,  
per un olio lu,  
cante dipende  
e temperatu,  
degli organi  
movimento. Al,  
se il velo di li,  
o non venga  
so, il lubrifi,  
de esserlo tem,  
specifico sul,

composti; essi non presentano una temperatura di so-  
lidificazione definita, ma solidificano entro un largo  
intervallo. Per gli oli molto consistenti, e specialmen-  
te per i grassi, si determina il punto di sgocciolamen-  
to, che è la temperatura alla quale si stacca la prima  
goccia di liquido da un foro di determinato diametro,  
posto alla base di un recipiente ripieno del grasso in  
esame, e riscaldato esternamente a bagno d'acqua.  
Un'altra determinazione importante per i lubri-  
ficanti è quella del numero di saponificazione che  
indica la quantità di potassa, espressa in milligram-  
mi, necessaria per saponificare un grammo di sostan-  
za. Nell'analisi dei lubrificanti, il numero di sa-  
ponificazione serve per scoprire la presenza degli oli  
vegetali o animali in quanto che il numero di sapo-  
nificazione dei lubrificanti costituiti da oli mine-  
rali è pressoché nullo. Gli oli vegetali o animali  
(eteri di acidi grassi) sono dalla soda saponificati nel  
sale sodico dell'acido grasso e nell'alcol. Ad es. etere  
glicerico dell'acido oleico dà oleato sodico e glicerina:



Per questa determinazione si introducano 2,5 ÷ 4 gr. di  
olio puro e filtrato e 50 cc. di una soluzione alcolica  
 $\frac{1}{2}$  di potassa in un pallone da 200 cc. munito di  
refrigerante a ricadere e si riscalda su bagno di  
sabbia per mezz'ora agitando spesso. Si aggiunge al-  
lora alla soluzione calda 1 cc. di fenolftaleina al-  
l'1% e si titola subito l'eccesso di potassa con acido  
cloridrico  $\frac{1}{2}$ . Contemporaneamente e nelle stesse

eratura di so-  
 tro un largo  
 ; e specialmen-  
 ti spacciamen-  
 acca la prima  
 into diametro,  
 nel grasso in  
 guo d'acqua.  
 per i lubri-  
 ficazione che  
 in milligram-  
 mmo di sostan-  
 numero di sa-  
 nza degli oli  
 numero di saponi  
 da oli mine-  
 ali animali  
 saponificati nel  
 ol. Ad es. stero  
 e glicerina:



mo 2,5 ÷ 4 gr. di  
 ne alcoolica  
 c. munito di  
 in bagno di  
 aggiunge al-  
 ftaleina al-  
 ossa con acido  
 nelle stesse

condizioni si fa una prova in bianco su di un olio mi-  
 nerale esente di acidi organici: la differenza in cc.  
 di acido cloridrico  $\frac{N}{2}$  fra quest'ultima e la prova rea-  
 le, dà la quantità di potassa usata. Allora se  $\alpha$   
 esprime la quantità di olio impiegato,  $\beta$  il numero  
 di cc. di acido cloridrico usati per la prova in bian-  
 co e  $\beta_2$  quelli usati per la prova reale, il numero  
 di saponificazione è dato da:

$$N_s = \frac{\beta_1 - \beta_2 \times 28,05}{\alpha}$$

contenendo la soluzione  $\frac{N}{2}$  di potassa gr. 28,05 di KOH  
 per litro.

Requisiti degli oli lubrificanti minerali e misti.

Per i lubrificanti usati nei cilindri a vapore si deve  
 tener conto delle condizioni del vapore, e precisamen-  
 te vengono raggruppati in tre categorie: a) Oli per  
 cilindri a vapore saturo a bassa e media pressione,  
 che devono avere un punto di infiammabilità mini-  
 mo di 180° Centesky, una viscosità a 100° di 2,5° Eng-  
 ler e un contenuto di ceneri al massimo del 0,1%;  
 b) Oli per cilindri a vapore saturo ad alta pressio-  
 ne il cui punto di infiammabilità deve essere supe-  
 riore a 250°, la viscosità a 100°C. di 4° Engler e il  
 contenuto in ceneri minore del 0,1%; c) Oli per  
 cilindri a vapore surriscaldato: punto di infiamma-  
 bilità 290°, viscosità a 100°C. di 5° Engler, ceneri 0,1%.  
 Questi oli devono dare reazione praticamente neutra;

È ammessa solo un'acidità organica massima del 1,5%.

Per la lubrificazione dei motori a scoppio e delle turbine a vapore, sono necessari oli molto raffinati, privi di cenere, di resina e di impurità. Quelli destinati alle turbine debbono inoltre separarsi prontamente dall'acqua e non formare emulsioni stabili. Gli oli per motori Diesel devono avere una viscosità a 50° di 9÷12° Engler, un punto di infiammabilità di 170°÷180°, e un contenuto massimo di cenere del 0,03%. Gli oli per auto devono essere esenti da impurezze e da acidità minerale; possono avere una acidità organica massima del 0,3% e dare un residuo peccioso non superiore al 0,5%; gli oli per aereo hanno le stesse caratteristiche di quelli per auto solo che devono essere assolutamente esenti anche da residuo peccioso.

Oli per trasformatori. I trasformatori elettrici sono spesso tenuti immersi nell'olio per aumentare l'isolamento, (avendo questo una resistività elettrica elevata, maggiore di quella dell'aria), e per facilitarne il raffreddamento. Altri apparecchi elettrici, come interruttori ad alta tensione, sono immersi nell'olio anche perché questo facilita lo spegnimento dell'arco. L'olio preserva inoltre dall'umidità che, ridestandosi certi istanti li rende conduttori. L'olio usato deve essere preferibilmente un olio minerale puro, non alterarsi col tempo e per riscaldamento e presentare le seguenti caratteristiche: densità a 15° C., compresa fra 0,850 e 0,920; viscosità Engler a 20°, da 8 a 20 (ora si usano anche per tensioni molto elevate, degli oli densissimi che diventano fluidi per il riscaldamento); punto di infiammabilità in crogiuolo aperto non inferiore a 160°; punto di combustione in cro,

giriolo aperto non inferiore a 180°. Inoltre l'olio mante-  
nuto a -20° per un'ora deve restare fluido e scaldato per  
cinque ore a 100° non deve perdere più di 0,1%; scaldato  
per due ore a 120° non deve perdere più di 1%. L'olio non  
deve contenere né alcali, né acidi, né acqua; non deve  
contenere più di 0,5% di zolfo totale e il tenore in sa-  
trame non deve superare 3%; non deve contenere chetoni o  
composti non saturati, che col tempo possono ossidarsi o polime-  
rizzarsi. Se si fa passare per settanta ore una corrente di  
ossigeno puro nell'olio mantenuto a 120°, non si deve adere  
alcuna trasformazione e l'olio deve conservare la sua lim-  
pidezza.

### Combustibili gassosi

La conoscenza della composizione di certe miscele  
gassose presenta spesso una grande importanza tecnica  
ed economica nell'industria. Si effettua l'analisi sia  
per sorvegliare i processi di combustione (focolari del-  
le caldaie o di vapore, gassogeni, ecc.) sia per renderci  
conto della marcia di un forno (forni a coke, al-  
tri forni per la produzione della ghisa), sia per giun-  
gere a degli effetti chimici determinati (ossidazioni  
e riduzioni nelle operazioni metallurgiche, cottura  
di calce, ecc.).

Per i focolari, ad esempio, è di notevole importan-  
za dal punto di vista economico sapere se bruciando  
una certa quantità di carbone, si ottiene il massi-  
mo possibile di calore dovuto alla combustione  
completa fino a CO<sub>2</sub>, oppure se questa è incomple-  
ta, perché dell'ossido di carbonio sfugge inutilizzato  
nei camini. Inoltre siccome è notevole il calore s-  
portato nel camino dai fumi caldi e quindi per-

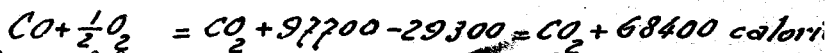
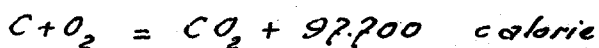
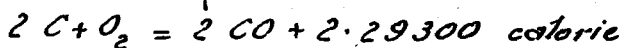
assima del  
ppio e delle  
colto raffinati,  
ti. Quelli  
separarsi  
re emulsioni  
dono adere u,  
- punto di in-  
nto massimo  
to devono esse-  
inerale; posso-  
na del 0,3%  
ore al 0,5%;  
istiche di quel-  
ante esen-

elettrici sono spes-  
amento, (adando  
re di quella  
i. Altri appo-  
sime, sono inn-  
o spegnimento  
ta che, ridestan-  
usato deve essere  
lterarsi col tem-  
ti caratteristi-  
220; discosta  
e per tenuoni  
ano fluidi per  
in eroginolo  
ustione in co-



duto, dovuto al loro calore specifico ed alla temperatura di uscita dagli apparecchi riscaldati, è necessario che questi fumi siano nella minor quantità compatibile con la completa combustione. Un eccesso di aria non utilizzata nella combustione si riscalda a spese del calore di combustione e asporta nel camino notevoli quantità di calore. Ora, per una combustione completa, ossia per avere una piccola quantità di ossido di carbonio nei fumi, è necessario avere un eccesso di aria, eccesso che non deve superare il 20 ÷ 25% per non andare a scapito troppo forte del rendimento della combustione.

Quando si introduce del carbone in un focolare su dell'altro carbone rovente, questo carbone prima di giungere alla temperatura di combustione, specialmente se è carbone bituminoso, distilla dei prodotti volatili, idrocarburi, ecc.; se vi è un eccesso sufficiente di aria questi idrocarburi bruciano, se no sfuggono inalterati nel camino o vi si decompongono con deposizione di fuliggine. D'altra parte la combustione in difetto di ossigeno porta nelle condizioni normali alla formazione di ossido di carbonio invece che a quella di anidride carbonica, soprattutto se il combustibile è a temperature maggiori di 900° ÷ 1000°. Infatti:



e quindi l'equilibrio è spostato verso la formazione dell'ossido di carbonio dalle alte temperature essendo la



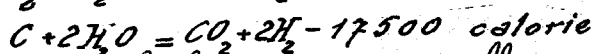
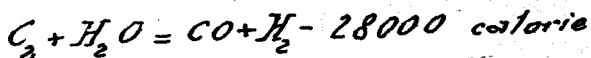
alla tempera-  
 ldati, è necessa-  
 or quantità  
 ne. Non es-  
 il ostione si  
 stione e aspor-  
 alare. Ora, per  
 adere una pic-  
 ci fumi, è ne-  
 so che non de-  
 idare a scapi-  
 combustione.  
 in un focolare  
 to carbone pri-  
 combustione,  
 distilla dai  
 i è un eccesso  
 bruciano, se  
 di si decompou-  
 l'altra parte  
 porta nelle con-  
 ossido di carbo-  
 nica, sopra-  
 ture maggiori

storie  
 storie  
 $CO_2 + 68400$  calorie,  
 formazione del  
 ture essendo la

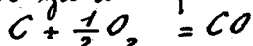
reazione  $CO_2 + C = 2CO$  endotermica.

La combustione incompleta è invece normale e artificialmen-  
 te soluta in certe operazioni industriali. Tra i gasogeni, ad e-  
 sempio, si produce artificialmente la combustione in difetto di  
 aria: si ottiene così l'ossido di carbonio il quale essendo un  
 combustibile gassoso, può essere più facilmente impiegato per  
 certi forni, specialmente in forni a gas preriscaldati per otte-  
 nere alte temperature (temperature irraggiungibili coi  
 combustibili solidi perché il preriscaldarsi dell'aria porta-  
 rebbe alla fusione delle griglie ed a altri inconvenienti)  
 e nei forni a riverbero nei quali si utilizza il forte potere  
 radiante dell'ossido di carbonio. Anche nella combustione  
 diretta con bruciatori si ha un vantaggio in quanto si può  
 regolare con grande facilità la combustione e per ottenere una  
 combustione completa non è necessario impiegare l'aria in  
 forte eccesso come coi combustibili solidi.

Il calore di formazione dell'ossido di carbonio viene in par-  
 te utilizzato iniettando su carbone rodente del vapor d'ac-  
 qua così da ottenere la formazione del gas d'acqua, mi-  
 scela di idrogeno, ossido di carbonio e anidride carbonica  
 la cui formazione è dovuta a reazioni che sono nel com-  
 plesso endotermiche come si vede dalle seguenti equazioni:



di cui prevale l'una o l'altra a seconda della temperatura.  
 Altri processi industriali nei quali si utilizza una combustio-  
 ne incompleta sono i forni metallurgici per la riduzione  
 di ossidi metallici. Per gli alti forni le reazioni sono le seguenti:



L'analisi dei gas interessa inoltre i produttori di combusti-  
 bili gassosi e gli utenti. In fondo il miglior processo per uno  
 sfruttamento razionale e completo dei combustibili solidi è  
 la gassificazione parziale (per distillazione) o completa  
 gassificando il coke residuo dalla distillazione in gassogeni nei

quali si produce gas d'aria e gas d'acqua. Questi processi che possono già essere convenienti nelle condizioni ordinarie, sono indispensabili se si vogliono ottenere alte temperature, ( $1000^{\circ} \div 1800^{\circ}$ ), (forni a Detrio, forni Martin, ecc.) e si danno estendendo specialmente ora che il prezzo del combustibile grava fortemente sul bilancio di molte industrie. Inoltre i gasogeni consentono una elasticità di funzionamento superiore a quella dei focolari a carbone, pur non possedendo l'elasticità dei bruciatori a combustibile liquido.

Molte altre industrie (fabbriche di ossigeno, di idrogeno, di ammoniaca sintetica, ecc.) devono frequentemente ricorrere all'analisi dei gas per controllare la purezza dell'idrogeno impiegato che non può contenere percentuali di ossigeno superiori a un certo limite.

L'analisi dell'aria ha interesse soltanto nelle miniere di carboni fossili per rilevare la presenza di metano (grisou) o in certe industrie in cui si trovano vapori infiammabili o gas delensivi.

### Combustibili gassosi

Gas di distillazione				Gas di acqua	Gas di acqua carburato	Gas di aria	Gas misto
Torbo	Lignite	Carboni bitumin.	Carboni bitumin.				
$H_2$	31	15 ÷ 40	45 ÷ 56	50	50	1,5 ÷ 4	12 ÷ 18
$CH_4$	26	15 ÷ 20	26 ÷ 33	1	28	—	—
CO	23	10 ÷ 20	5 ÷ 10	40	15	28 ÷ 33	25 ÷ 30
$CO_2$	11	10 ÷ 60	1 ÷ 4	4 ÷ 5	1	0,8 ÷ 4	4 ÷ 5
$N_2$	3	2 ÷ 4	1 ÷ 4	4	2	62 ÷ 64	50 ÷ 55
$C_2H_4$	5	2 ÷ 5	2 ÷ 4	—	2	—	—
Altri idrocarburi	1	1 ÷ 3	3 ÷ 5	—	1	—	—
Potere calorifico	—	—	4200 ÷ 5500	2300	4900	—	—

Questi processi dipendono ordinariamente da temperature, ecc.) e si danno del combustibile industriale. Inoltre il momento superiore non possedendo quido.

no, di idrogeno, ventamente si, la purezza del, e percentuali

nelle miniere di uranio (grissu) o infiammabili

Gas di Sido	Gas misto
1,5 ÷ 4	12 ÷ 18
—	—
28 ÷ 33	25 ÷ 30
0,8 ÷ 4	4 ÷ 5
62 ÷ 64	50 ÷ 55
—	—
—	—
—	—

Procedimento del campione per l'analisi. A ragione della grande facilità con cui i gas si diffondono attraverso le pareti porose e si sciolgono nei liquidi, il prelevamento e la conservazione del campione richiedono una grande cura ed hanno enorme importanza per l'analisi dei gas. Ordinariamente questi vengono raccolti in tubi di vetro secchi che sono saldati alle estremità subito dopo il prelevamento quando l'analisi non si può fare immediatamente, in caso contrario si può senza preoccupazione prelevare il gas in tubi fatti a forma di pipetta collegati alle estremità con tubetti di gomma sbiandibili con delle pinze. È da osservarsi che l'idrogeno diffonde lentamente anche attraverso la gomma. La raccolta del gas si può fare per spostamento dell'aria racchiusa nella pipetta, o per spostamento di liquido, riempendo prima del prelevamento la pipetta di acqua o di mercurio. Per analisi correnti di media esattezza si può semplicemente raccogliere il gas sull'acqua, saturandola però prima col gas da esaminare, ed eseguire subito l'analisi.

Apparecchi per l'analisi dei gas. Apparecchio di Hempel. L'apparecchio di Hempel è costituito da una buretta che termina in una punta a camiciale a pareti robuste che comunica mediante un tubo di gomma con un tubo di livello. Come liquido di riempimento si impiega acqua precedentemente saturata col gas in esame e l'assorbimento viene effettuato nelle pipette di Hempel. Le soluzioni assorbenti che si alterano a contatto dell'aria, come la soluzione vitaleina di pirogallolo e quella ammoniacale di cloruro rameoso, si usano le pipette doppie (fig. 3) nelle quali il liquido contenuto nelle due bolle a

destra serve appunto a impedire il contatto dell'aria con le soluzioni. Per mezzi assorbenti solidi, come il fosforo per l'ossigeno, si usano pipette della forma indicata dalla fig. 4

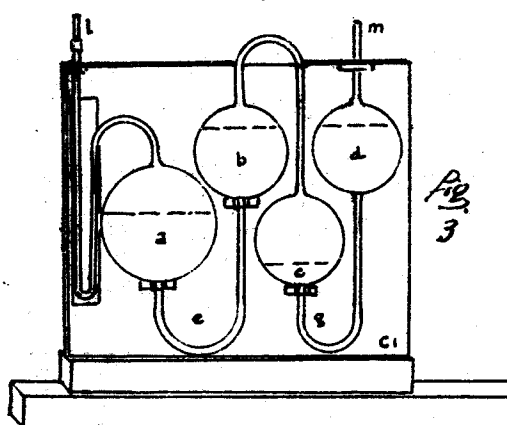


Fig. 3

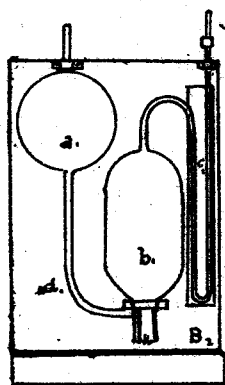


Fig. 4

Per la determinazione dell'idrogeno, dell'ossido di carbonio e del metano mediante combustione di questi gas con aria od ossigeno si usano le pipette a combustione. Esse sono formate da una pipetta di assorbimento semplice riempita di acqua. Fra il tubo misuratore e la pipetta si pone un tubo capillare contenente dell'amianto palladiato o un filo di palladio o un tubo ad ossido di rame che è riscaldato mediante una fiamma. Il gas da analizzare, mescolato con la quantità sufficiente d'aria, che è contenuto nella buretta, è fatto passare nella pipetta attraverso il capillare riscaldato. Il passaggio del gas dalla buretta alla pipetta e da questa a quella attraverso il capillare deve essere ripetuto finché non si verifica più diminuzione di volume.

Per la determinazione del metano per esplosione, si usa una speciale pipetta di Hempel, che è munita, nel collo della sfera attraverso cui si effettua il passaggio nel capillare, di due fili di platino collegati a un rocchetto di induzione. Mediante una scintilla si può così produrre l'esplosione della miscela; il residuo gassoso è poi condotto negli apparecchi di misura o di assorbimento degli altri gas. Invece di produrre l'esplosione mediante un filo metallico, si può produrre la combustione mediante una spirale di platino che viene ardentata con la corrente elettrica.

Burette di Bunte. Oltre agli apparecchi di Hempel si

dell'aria con  
il fosforo per  
sta dalla fig. 4

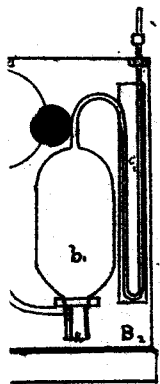


fig. 4

di carbonio e  
il gas con aria  
ne. Esse sono for-  
iplice riempita  
ta si pone un  
adiato o un filo  
è caldato me-  
mescolato con  
to nella buretta,  
pillare riscalda-  
ripetta e da que-  
ripetuto finché  
ne.  
losione, si usa  
mita, nel collo  
saggio nel ca-  
n nocchietto di  
così produrre  
è poi condotto  
uto degli altri  
te un filo mes-  
iante una spi-  
a corrente elettrica  
bi di Hempel in

usano frequentemente anche le burette di Bunte nelle quali la misura e l'assorbimento dei vari componenti la miscela gassosa, sono effettuate nello stesso tubo. La buretta è inizialmente riempita di acqua e per l'assorbimento dei vari componenti si introduce al posto di quest'acqua successivamente il liquido assorbente necessario. Se si devono determinare anche l'idrogeno e il metano, si mescola una parte del gas con l'aria scorrente e si brucia la miscela facendo passare su amianto palladiato in un capillare posto fra due burette di Bunte o fra una buretta di Bunte e una pipetta di Hempel.

Il metano può essere determinato per esplosione sia in una buretta ad esplosione di Bunte (è una buretta di Bunte nel collo della quale sono saldati due fili di platino, o in una buretta a esplosione di Hempel. La buretta di Bunte ha il grave inconveniente di exigere un grande consumo dei liquidi assorbenti e inoltre frequenti ledaggi che rendono l'analisi lunga e molto noiosa.

### Analisti dei gas - Metodi chimici - Assorbimento.

I metodi di assorbimento comprendono la determinazione dell'acqua, dell'anidride carbonica, dell'ossigeno e degli idrocarburi non saturi. Per determinare l'umidità si aspira un volume noto di gas attraverso un tubo a cloruro di calcio o a pumice imbevuta di acido solforico e se ne determina l'aumento di peso.

L'anidride carbonica è sempre dosata per assorbimento con soluzione di potassa caustica. Si preferisce questa alla soda perché il carbonato di sodio, anche in soluzione non molto concentrata, dà luogo facilmente a delle schiume persistenti che ostacolano la lettura esatta del volume del gas e perché il carbonato sodico, meno solubile del potassico, cristallizza

zerebbe più facilmente negli apparecchi di assorbimento. Per questa determinazione si usano soluzioni concentrate, contenenti una parte di potassa in due di acqua, che assorbono con grande facilità l'anidride carbonica, avendo una capacità di trattene 40 volte il loro volume di gas.

La determinazione esatta si preferisce eseguirla in mercurio. Ad esempio si fa passare il campione di gas, contenuto in una bottiglia, in un tubo graduato di 50 cc. di capacità ripieno di mercurio che viene spostato dal gas e il cui menisco ci permette di leggere esattamente il volume. Si trasporta il tubo graduato in una bacinella contenente la liscivia di potassa; il mercurio scende ed è sostituito da questa. Agitando si determina la diminuzione di volume che è uguale al volume dell'anidride carbonica presente nel gas.

Prenderemo in seguito altri metodi pratici per l'assorbimento dell'anidride carbonica nei fumi.

Determinazione dell'ossigeno. La determinazione è eseguita generalmente per assorbimento con una soluzione di pirogallolo e di fosforo. La soluzione di pirogallolo viene preparata sciogliendo 15 gr. di questo in 50 cc. di acqua e aggiungendo 250 cc. di una soluzione di potassa caustica (1:2). La soluzione si ossida all'aria e si colora in bruno. Questa soluzione assorbe da 8 a 9 volte il suo volume di ossigeno, ma in pratica si ammette che il suo potere assorbente non sia che il quarto di

questa quantità (2 volumi ÷ 2 volumi e  $\frac{1}{4}$ ).

Il fosforo è un assorbente molto comodo per l'ossigeno, ma presenta l'inconveniente di non poter essere usato in ogni caso. Si impiega il fosforo in piccole baccette conservate sott'acqua nel recipiente di assorbimento. Quando il fosforo è posto a contatto dell'ossigeno, si ossida una luminescenza accompagnata dalla formazione di una nebbia, mentre si produce acido fosforoso e fosforico che sono assorbiti dall'acqua. La temperatura migliore per la determinazione è 20° C. Il fosforo deve essere conservato al riparo dalla luce, altrimenti trasformandosi nella modificazione rossa, la sua superficie diventa inattiva. L'impiego del fosforo come assorbente dell'ossigeno è limitato solo a gas che non contengano etilene ed altri idrocarburi, alcool, oli essenziali, ammoniacca, idrogeno solforato ecc., poiché piccole quantità di queste sostanze sono sufficienti a impedire la reazione (vedi pag. 361. I<sup>a</sup> parte).

Un altro metodo molto comodo per l'assorbimento dell'ossigeno è basato sull'impiego di una soluzione rameosa. Piccoli trucioli di rame sono introdotti in una soluzione di carbonato di ammonio in ammoniacca diluita; una simile soluzione ha una capacità assorbente che è il triplo di quella del pirogallolo, ma ha l'inconveniente di assorbire anche l'ossido di carbonio e l'acetilene, per cui non si può usarla nell'analisi dei gas di combustione.

Determinazione dell'ossido di carbonio - Lo si determina per assorbimento con una soluzione cloridrica o ammoniacale di cloruro rameoso. La soluzione cloridrica si prepara introducendo 40 ÷ 50 gr. di cloruro rameoso in un pallone da un litro e portando a volume con acido cloridrico concentrato. Il bicloruro che si forma sempre in queste condizioni, viene ridotto aggiungendo della tornitura di rame. Volendo purificarlo si versa la soluzione cloridrica

si di assorbimento  
una soluzione  
stessa in  
ide facilità  
ci di trattare

se eseguirlo  
e il cam  
in un tubo  
di mercurio  
sco si permet  
trasporta  
ntemente la  
e sostituisce  
la diminuisce  
me dell'acqua

atici per  
noi fumi.

- determi  
orbimento  
fosforo. L'ac  
sciogliendo  
aggiungendo  
stica (1:2).  
ora in br  
7 volte il suo  
umette che  
quarto di

ridrica in molta acqua, il cloruro rameoso precipita sotto forma di sale bianco, e può venir sciolto in un litro di ammoniacca di densità 0,91 quando si voglia preparare la soluzione ammoniacale. Le soluzioni di cloruro rameoso vanno conservate in recipienti chiusi, essendo facilmente ossidabili. La velocità di assorbimento, piuttosto lenta, dipende dalla pressione parziale del CO nella miscela gassosa, dalla quantità di questo già assorbito e dalla temperatura che deve essere superiore a  $10^{\circ} \div 15^{\circ}$ . Da qualunque tempo si usano delle soluzioni ottenute agitando 250 gr. di cloruro rameoso con una soluzione di 250 gr. di cloruro di ammonio in 750 cc. di acqua e aggiungendo un terzo del volume totale di ammoniacca. Un volume di questa soluzione assorbe diciotto volumi di ossido di carbonio, ma l'assorbimento è molto lento, per cui il gas deve essere mantenuto a lungo a contatto del liquido.

### Determinazione degli idrocarburi non saturi.

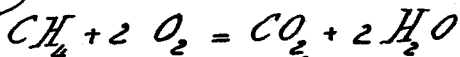
Fra questi i più frequenti sono l'etilene e i suoi omologhi, l'acetilene ed il benzolo. L'assorbimento si fa usando acido solforico fumante o acqua di bromo. L'acido solforico deve contenere  $\approx$  il 25% di anidride solforica libera; l'acqua di bromo deve essere mantenuta saturo per aggiunta di eccesso di bromo liquido. L'assorbimento richiede parecchio tempo. La determinazione degli idrocarburi deve essere eseguita subito dopo quella dell'anidride carbonica.



Gas non assorbibili - Idrogeno. L'idrogeno viene determinato per combustione con l'ossigeno atmosferico in presenza di amianto palladato o di un filo di palladio. L'amianto palladato è usato in piccoli filamenti che si introducono nei capillari di combustione. Nell'uno e nell'altro caso il catalizzatore deve essere riscaldato al massimo a  $300^{\circ} \div 350^{\circ}$ , perché a temperature superiori ( $450^{\circ}$ ) avviene anche la combustione del metano.

Il volume dell'idrogeno è  $\frac{2}{3}$  della contrazione totale del volume gassoso durante la combustione, poiché due volumi di idrogeno scompaiono combinandosi con uno di ossigeno.

Metano. La combustione del metano avviene secondo l'equazione:



e la quantità di anidride carbonica determinata dopo la combustione, è uguale alla quantità di metano presente all'inizio. Il metano è mescolato con ossigeno o aria in quantità sufficiente e la miscela è fatta esplodere. Si può anche farla passare parecchie volte su una spirale di platino arroventata o in un tubo capillare di platino pure arroventato.

Azoto. L'azoto si determina sempre per differenza, perché esso non si può né assorbire né determinare per combustione.

camesso precipitato  
o venir sciolto  
ta 0,91 quan-  
umaniacale.  
m. conserva-  
mente ossida-  
tosta lenta, di-  
o nella mi-  
gia assorbite  
superiore a  
delle soluzio-  
no camesso  
ro di ammo-  
o un terzo del  
ume di que-  
ossido di car-  
o, per cui il  
contatto del

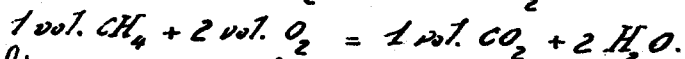
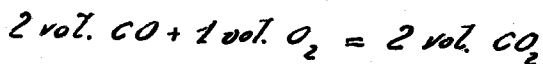
Tri non sottratti.

e e i suoi o-  
rbimento si  
a di bromo.  
% di anidri-  
de essere man-  
bromo liquido.  
La determi-  
nata subito

Combustione delle miscele gassose -

Quando si devono determinare i componenti di una miscela gassosa complessa, come per esempio idrogeno e metano, o idrogeno, metano e ossido di carbonio, si può assorbire prima l'ossido di carbonio, bruciare poi l'idrogeno per mezzo del palladio e determinare quindi la combustione del metano mediante una scintilla elettrica. Si può però anche produrre la contemporanea combustione dei componenti la miscela, con una spirale di platino riscaldata mediante una corrente elettrica e determinare col calcolo, dalla contrazione e dalla quantità di  $CO_2$  formato, la percentuale dei vari componenti. Durante la combustione il carbonio del metano e dell'ossido di carbonio si combina con l'ossigeno dando luogo alla formazione di anidride carbonica che viene determinata poi per assorbimento, mentre l'idrogeno si combina con l'ossigeno a formare acqua che si condensa subito.

Se si bruciano delle miscele di idrogeno, ossido di carbonio e metano, le percentuali dei diversi gas possono venir dedotti dalla contrazione di volume e dall'anidride carbonica formata durante la combustione:



Infatti l'anidride carbonica formata e la diminuzione di volume  $V$  corrispondono a:

ponenti di  
 - per esempio,  $\text{CO}$   
 e ossido di  
 idro di carbonio  
 del palladio  
 stione del me  
 r. Si può pe  
 r combustio  
 una spirale  
 corrente elet  
 , contrazione  
 centrale di  
 stione il car  
 carbonio si com  
 a formazione  
 to minata  
 no si combi  
 che si con

rogeno, ossido  
 i dei diversi  
 gione di volu  
 tan durante

$\text{H}_2\text{O}$   
 e la diminui

$$\text{volume } \text{CO}_2 = \text{vol. } \text{CO} + \text{vol. } \text{CH}_4 \quad (1)$$

$$K = \frac{1}{2} \text{vol. } \text{CO} + 2 \text{vol. } \text{CH}_4 + \frac{3}{2} \text{vol. } \text{H}_2 \quad (2)$$

Se indichiamo con  $S$  il volume della miscela  
 gassosa impiegata ( $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$ ) si ottengono le quan  
 tità dei vari elementi. Con l'idrogeno è dato da:

$$\text{vol. } \text{H}_2 = S - \text{vol. } \text{CO}_2 \quad (3)$$

Sostituendo nella (2) i valori di  $\text{CO}$  e di  $\text{H}_2$   
 che si calcolano dalla (1) e dalla (3), si ha:

$$K = \frac{1}{2} \text{CO}_2 - \frac{1}{2} \text{CH}_4 + 2 \text{CH}_4 + \frac{3}{2} (S - \text{CO}_2)$$

dalla quale si deduce:

$$\text{volume } \text{CH}_4 = \frac{2}{3} (\text{CO}_2 + K) - S$$

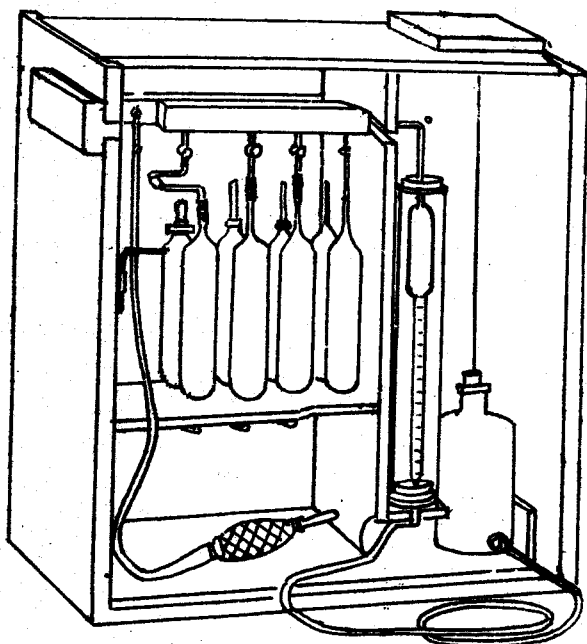
$$\text{volume } \text{CO} = \text{CO}_2 + S - \frac{2}{3} (\text{CO}_2 + K)$$

Questo metodo non è molto esatto dovendo essere sog  
 getto ad alcuni fattori di correzione dipendenti dal  
 diverso volume molecolare degli elementi, ma per  
 che gli errori di analisi sono dell'ordine di gran  
 dezza delle correzioni, nelle determinazioni tecni  
 che si trascurano sempre queste ultime.

### Apparecchi industriali per l'analisi dei gas.

Gli apparecchi usati nell'industria per l'analisi  
 completa dei gas sono essenzialmente di tre specie.  
 Alla prima appartiene l'apparecchio di Orsat,  
 usato per l'analisi tecnica dei fumi della combu  
 stione, che permette la determinazione diretta  
 dell'anidride carbonica, dell'ossigeno e dell'ossido  
 di carbonio; l'azoto che costituisce il residuo è de

terminato per differenza. L'assorbimento dei diversi componenti la miscela gassosa, è effettuato in speciali apparecchi di assorbimento che comunicano al tubo misuratore per mezzo di capillari. Il gas è raccolto al principio dell'analisi in un tubo graduato della capacità di 100 cc. e viene fatto passare per spostamento con acqua nei recipienti di assorbimento nel seguente ordine:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ . Dopo ogni prova di assorbimento, che si ripete sino a costanza di volume, si riporta il gas nel tubo graduato e si misura il volume del gas residuo. Dalle differenze di volume si determinano le percentuali dei diversi componenti. L'apparecchio di Orsat è specialmente indicato per l'analisi



Apparecchio di Orsat.  
fig. 5

dei fumi come controllo del buon andamento della combustione e permette di eseguire le determinazioni con sufficiente rapidità e precisione. Mentre nel passato questo apparecchio ha sod-

nto dei di  
100, è effettua  
simento che  
mezzo di ca  
o dell'analisi  
ta di 100 cc.  
con acqua  
quente ordina  
sorbimento,  
e, si riporta  
il gas nel tubo  
raduato e si  
misura il vo  
lume del gas  
esiduo.  
Dalle differen  
ze di volume  
si determina  
o le percen  
uali dei vo  
lumi componen  
ti. L'appar  
ecchio di Or  
t è special  
mente indica  
to per l'analisi  
u andamen  
sequire le  
ta e preciso  
ecchio ha sod

-153-

di fatto le esigenze industriali, fu in seguito sostituito da ap  
parecchi più precisi e che soprattutto permettano la regi  
strazione grafica e continua. Con questi ultimi si ot  
teggono dei diagrammi leggendo i quali alla fine di  
una giornata si può dedurre quale era la composi  
zione di una miscela gassosa in un istante qualunque.  
Gli apparecchi registratori sono quelli che maggior  
mente interessano per la loro grande diffusione ed è  
precisamente su questi che vogliamo maggiormente en  
trare in dettaglio.

Oralasciando di parlare dei tipi antichi e poco perfezionati,  
i misuratori si distinguono in misuratori a registrazione  
intermittente e a registrazione continua. A questi ultimi  
appartiene ad esempio l'apparecchio Webling che permette  
l'applicazione di uno speciale indicatore che vien posto in  
vicinanza degli operai che controllano l'andamento di una  
data reazione o la composizione dei fumi della combustio  
ne di un focolare, mentre il registratore viene situato a qua  
lunque distanza, per esempio, nello studio del direttore della  
fabbrica.

Il funzionamento dell'apparecchio, che è usato principal  
mente come dosatore di anidride carbonica, è sempliciss  
mo. Il principio su cui si fonda è quello dell'assorbi  
mento con potassa o soda caustica (cambiando la soluzione  
assorbente si possono egualmente in analoghi apparec  
chi determinare l'ossigeno o l'ossido di carbonio). A mezzo  
di un eiettore a vapore o ad acqua si produce in una pic  
cola camera C una aspirazione continua, perché continuo  
è il funzionamento dell'eiettore stesso. Si regola l'apparec  
chio in maniera che lasciando introdurre per A dell'aria  
libera, l'aspirazione produca una depressione nota e rego  
lata in modo che nel tubo p l'acqua del recipiente E si  
innalzi fino al livello O. Se invece di far entrare

attraverso *A* dell'aria libera, facciamo entrare un gas prodotto dalla combustione, le cose praticamente non ca-

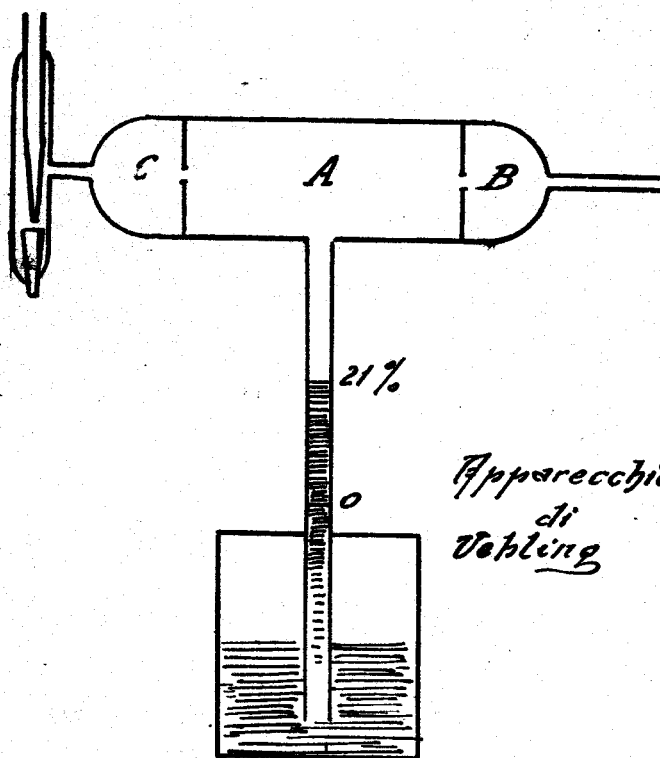


fig. 6

riavamo e l'acqua nel tubo *p* salirà ugualmente al livello *0*. Ma se questo gas aspirato dalla camera di combustione o dal camino, anziché arrivare liberamente in *A*, si arriva dopo aver attraversato una camera di assorbimento contenente potassa caustica, questa assorbirà l'anidride carbonica. Ne segue che la quantità di gas che arriva in *A* è minore di quella che l'istesso

ha richiamato e differisce di una quantità corrispondente all'anidride carbonica assorbita. In conseguenza nella camera *C* aumenterà la depressione, così che nel tubo *p* l'acqua salirà ad un livello maggiore di prima. Questo innalzamento di livello è proporzionale, come è evidente, al dato più o meno parziale che si è prodotto nella camera *C*, il quale a sua volta dipende dall'anidride carbonica assorbita. In definitiva l'innalzamento di livello nel tubo *p* è proporzionale alla percentuale di anidride carbonica che trovasi nel gas aspirato.

I tipi di registratori intermittenti sono oggi con perfezionati da eseguire fino a 25 ÷ 30 analisi per ora, automaticamente registrandone i risultati. Consistono essenzialmente in un dispositivo che misura due volte il gas:

are un gas  
 te non se  
 uno e l'acqua  
 nfo p salira  
 almento al  
 Ma se  
 o gas espi.  
 dalla came,  
 combustio.  
 dal canni  
 uchie arri,  
 liberamon  
 A, di arri,  
 po ader attra  
 o una came,  
 assorbiman  
 utenente po,  
 caustica, que  
 ssorbira l'a.  
 de carbonica.  
 que che la  
 tita di gas  
 rida in A  
 more di quel  
 e l'ciettore  
 pondente  
 ga nella  
 nel tubo p  
 2. Questo  
 i edittente,  
 to nella ca  
 idride us  
 ti livello  
 ti anidride  
 ggi con per  
 ora, auto  
 stono essen  
 e il gas :

una volta prima ed un'altra volta dopo che il gas è pas-  
 sato attraverso la soluzione assorbente. L'apparecchio esegui-  
 sce delle registrazioni proporzionali a questa differenza.  
 Sono poi alquanto diffusi i tipi indicatori termici. Sono basa-  
 ti sulla misura del calore di combinazione dell'anidride  
 carbonica con la potassa caustica. Si ossida e si registra  
 l'aumento di calore prodotto dalla reazione che è proporzio-  
 nale alla quantità di anidride carbonica che si è combi-  
 nata.

Recentemente è stato introdotto nella pratica un apparec-  
 chio elettrico che è pure registratore e che è basato su un  
 principio molto semplice generalmente sfruttato. I vantaggi  
 che esso presenta sono: una forte sensibilità, una manuten-  
 zione trascurabile a differenza di quelli in cui si adoperano  
 assorbenti chimici che devono essere frequentemente rin-  
 novati. Il metodo serve in generale a determinare la per-  
 centuale di un gas ed è applicato per scopi diversi, come l'ana-  
 lisi dell'idrogeno per dirigibili, come pure per trovare la per-  
 centuale d'anidride carbonica nei fumi dei camini, del-  
 l'ossigeno nell'idrogeno elettrolitico, del CO nel gas d'acqua.  
 Questa percentuale è determinata in base alla variazione  
 della conduttività termica di un gas, causata dalla presen-  
 za di quantità variabili di un gas estraneo. Questo metodo è  
 molto sensibile quando si hanno miscele di gas aventi den-  
 sità molto diverse tra loro, ad es.  $H_2$  e  $O_2$ , essendo la conduttivi-  
 tà termica di un gas approssimativamente inversamente  
 proporzionale alla densità. Due bobine di filo di platino  
 identiche sono racchiuse in due celle separate e il tutto  
 in un blocco metallico. Ciascuna delle bobine è un lato di  
 un ponte di Wheatstone. Se una corrente elettrica è fatta  
 passare in questo circuito, le due bobine si riscaldano e cedono,  
 per irradiazione, calore alle pareti delle celle. Se queste con-  
 tengono gas diversi e quindi di diversa conduttività termica,  
 le bobine si raffredderanno con differente velocità e per con-  
 sequenza una di esse sarà ad una temperatura maggiore  
 dell'altra. La differenza di temperatura, producendo una  
 differenza nella resistenza elettrica, sarà causa di uno  
 spostamento dell'indice del galvanometro del ponte di  
 Wheatstone. La costruzione dell'apparecchio è tale che le

variazioni di temperatura dei gas e dell'ambiente hanno lo stesso effetto sui due lati del ponte; se perciò una delle celle contiene un gas puro e l'altra lo stesso gas mescolato con altro costituente, lo spostamento del galvanometro è indice della quantità di costituente non contenuto nel gas-puro. Il galvanometro può essere così calibrato da dare direttamente la composizione della miscela.

Non è possibile con questo metodo esaminare miscele di più di due gas, a meno che uno solo sia in quantità variabile e gli altri in rapporto costante tra di loro, od a meno che non si separino prima per assorbimento gli altri gas.

### Determinazione del potere calorifico.

La determinazione del potere calorifico di certi gas, è richiesta spesso come complemento dell'analisi; è ordinariamente eseguita sul gas illuminante essendo il suo prezzo determinato in base al potere calorifico. Si usa a tale scopo il calorimetro di Junker la cui esattezza è più che sufficiente per gli usi tecnici. Per questa determinazione si accende il gas che esce da un bruciatore nella camera di combustione contenuta in un recipiente a doppia parete nel quale si fa circolare una corrente di acqua. Si regola l'efflusso dell'acqua e si inizia la determinazione quando la sua temperatura all'entrata e all'uscita dell'apparecchio, rimane costante. Si determina per mezzo di un contatore la quantità di gas bruciato; la sua temperatura all'entrata nel contatore e la sua pressione. Si determina anche la differenza di temperatura  $\Delta T$  dell'acqua all'entrata e all'uscita dell'apparecchio e la quantità defluita  $Q$  in cc.

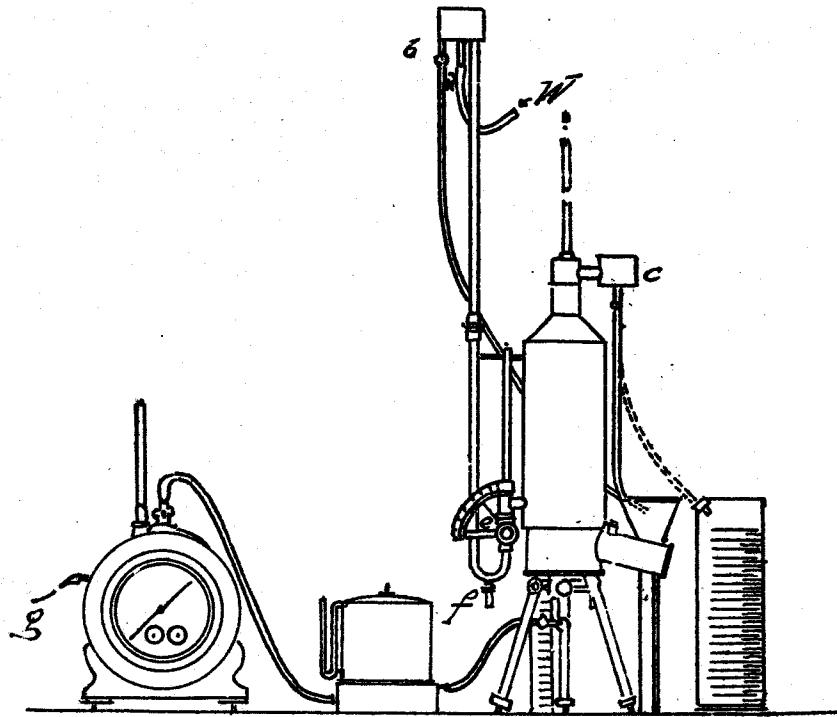


Il potere calorifico si calcola con la relazione:

$$\text{pot. calor} = \frac{\Delta T \cdot Q}{M}$$

nella quale  $M$  rappresenta il numero di metri cubi

di gas bruciato.  $Q$  raccogliendo l'acqua formata dalla combustione dell'idrogeno e degli idrocarburi, condensata in parte sulle pareti del calorimetro



Calorimetro di Junker.

fig. 7

e calcolando il calore di condensazione, si deve detrarre questo dal potere calorifico per ottenere il valore corretto del potere calorifico inferiore.

Junker ha recentemente costruito un calorimetro che registra automaticamente e in modo continuo il potere calorifico del gas. Questo è munito di un dispositivo che permette che il rapporto  $\frac{Q}{M}$  rimanga costante, cioè che la medesima quantità di acqua attraversi l'apparecchio quando brucia un litro di

ute hanno lo  
una delle  
esso gas meso,  
galvanometro  
contenuto nel  
librato da dare  
●  
are miscela  
in quantità  
di loro, ed a  
mento gli altri

ifico

certi gas, è ri-  
lisi; è ordina-  
essendo il suo  
orifico.  
nker la cui  
i rici.  
il gas che è  
combustio-  
ia parete nel  
acqua. Si  
è determi-  
l'entrata e  
ante. Si  
le quantità  
l'entrata  
termina  
dell'acqua  
o e la quan-

gas. In queste condizioni la differenza di temperatura fra l'acqua che entra e quella che esce, è direttamente proporzionale al potere calorifico del gas.

Si può anche determinare il potere calorifico quando si conosca la composizione della miscela, basandosi sul calore di combustione dei componenti. Per ottenere con approssimativamente il potere calorifico per 1 m.<sup>3</sup> di gas, si moltiplicano le percentuali volumetriche di

	potere calor. inferiore	potere calor. superiore
CO per	30,69	—
CH <sub>4</sub> "	85,09	(95,96)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> "	169,22	(177,48)
H <sub>2</sub> "	25,79	(30,66)

e si sommano i valori ottenuti. I primi valori valgono se si suppone che l'acqua si mantenga allo stato di vapore a 20° (potere calorifico inferiore), i secondi supponendo che l'acqua venga condensata a 0° (potere calorifico superiore). L'anidride carbonica, l'azoto e l'ossigeno contenuti eventualmente nel gas, sono da trascurarsi dal punto di vista del potere calorifico.

---

---

## Leghe metalliche

L'analisi chimica condotta solo in modo da determinare la composizione chimica quantitativa di una lega metallica, ossia le percentuali in peso dei metalli componenti, non è sempre sufficiente a individuare o a determinare le proprietà.

Una lega metallica è ottenuta per raffreddamento di una massa fusa, soluzione omogenea di vari componenti. A seconda del modo e della velocità di solidificazione e di raffreddamento, si possono in molti casi ottenere prodotti aventi proprietà diversissime, pur non variando la composizione globale della lega.

Anche senza entrare nel campo complesso delle leghe costituite da tre, quattro e più componenti, la conoscenza della intima struttura delle più semplici leghe binarie o ternarie, ha una grande importanza non solo teorica, ma pratica. Diversi sono i mezzi chimici, fisici, chimico-fisici, meccanici, ecc. che furono impiegati in questo studio; ciascuno di essi presenta particolari vantaggi o svantaggi e in casi speciali può essere sufficiente, ma le conclusioni più importanti e sicure non si possono ottenere se non associando e analizzando i risultati ottenuti da vie diverse.

O del resto nella pratica industriale vari sono i requisiti che possono venir richiesti alle leghe metalliche: l'ingegnere meccanico si preoccupa della elasticità, della resistenza al

temperatura  
è direttamente  
proport.  
calorifico  
a miscela,  
componenti.  
potere calor.  
percentuali

re color.  
veriore

25,96/  
27,48/  
0,66/

in valori del  
energia allo stato  
riore), in se,  
sensata a 0°,  
carbonica,  
etc nel gas,  
el potere

la trazione, alla compressione, agli urti; il chimico si preoccupa della ossidabilità e della alterabilità; l'elettrotecnico della conducibilità e delle proprietà magnetiche. Ci si accontenta, in generale, che il materiale usato abbia caratteristiche compatibili con quelle richieste per i vari usi.

Certo per chi deve fabbricare speciali leghe metalliche per chi vuole migliorare i prodotti, correggere i materiali ottenuti, rivelare le imperfezioni ed evitarle può essere utile la conoscenza intima della struttura delle varie leghe.

Già nei metalli puri si osserva che le variazioni delle proprietà fisiche e meccaniche, dipendono spesso dalle diverse forme allotropiche in cui essi possono presentarsi. Le due modificazioni  $\alpha$  e  $\beta$  del ferro sono definite, ad esempio, da proprietà magnetiche e da struttura cristallina diversa; lo stagno bianco tetragonale sopra i  $160^\circ$  si dice  $\alpha$  e  $\beta$  e a bassa temperatura si può trasformare nella modificazione grigia quasi polveriforme.

Simili trasformazioni allotropiche si possono osservare anche nelle leghe. Certi composti stabili solo ad alta temperatura, possono essere mantenuti anche a temperatura bassa mediante tempera e trasformati in altre modificazioni o scissi in componenti mediante ricottura.

### Struttura cristallina delle leghe metalliche

Fino a qualche decina di anni fa si vedeva ancora delle nozioni vaghe ed inesatte sulla costituzione delle leghe. Alcuni paragonavano le leghe metalliche alle soluzioni solide amorfe come i vetri; altri descrissero un numero enorme di composti intermetallici senza alcuna seria ragione. Oggi si ammette che le leghe abbiano tutte una struttura cristallina a cui si sovrappone spesso anche una struttura cellulare che limita gli aggregati cristallini provenienti da più centri iniziali di cristallizzazione o da diversa natura.

Tale struttura cristallina può venire alterata per azioni meccaniche e rigenerata per ricottura. Le azioni meccaniche (laminatura, trafilatura, ecc.) hanno l'effetto di rompere o deformare i cristalli esistenti. Tali deformazioni sono accompagnate talvolta da piccole variazioni della tem-

sità e delle proprietà meccaniche ed elettriche. Non provi-  
no di acciaio, ad esempio, sottoposto allo strappo per trazione,  
presenta le due estremità di rottura magnetizzate in  
senso contrario. Anche in questo caso però è valido il  
principio dell'azione e della reazione di Le Chatelier,  
ed ogni azione che tenda a spostare l'equilibrio, provoca  
dei fenomeni secondari tali che se addeissero da soli,  
tenderebbero ad opporsi all'azione considerata.

Costituzione chimico delle leghe. Una lega  
può essere omogenea o essere costituita da parti eterogenee.

Leghe omogenee. Possono essere costituite da:

1) Composti intermetallici puri. Questi hanno  
proprietà chimiche e fisiche completamente diverse dai me-  
talli che le compongono.

2) Soluzioni solide omogeneizzate per ricottura  
o per lenta solidificazione.

Un elemento può entrare in soluzione solida in un altro  
o in un suo composto intermetallico, quando gli atomi di  
quello possono sostituire atomi dell'altro, senza alterarne  
 sostanzialmente il reticolo cristallino, eccettuate le piccole va-  
riazioni dovute al diverso diametro atomico dell'atomo sostitu-  
ente. La solubilità allo stato solido può essere dipendente  
dalla temperatura, ma è soprattutto dipendente dalle ana-  
logie fra le dimensioni atomiche degli elementi sostituen-  
ti. Certe soluzioni solide si estendono talvolta, e precisa-  
mente nel caso in cui i metalli puri hanno simili dia-  
metri atomici, da un metallo all'altro comprendendo  
tutte le composizioni intermedie.

Leghe eterogenee. Si presentano:

1) Quando non si ha solubilità fra i componen-  
ti allo stato solido. In tal caso nella lega esistono i me-  
talli componenti allo stato libero in cristalli separati ed in-  
timamente mescolati e le proprietà della lega variano regolar-  
mente con la composizione. In questi casi la curva compo-

sione - temperatura di solidificazione, presenta un minimo corrispondente alla composizione dell' eutectico. Leghe contenenti un componente in quantità superiore alla composizione dell' eutectico durante la solidificazione, prima separano parte di quello allo stato puro e man mano la temperatura di solidificazione diminuisce finché, raggiunta la composizione dell' eutectico, rimane costante durante tutto il tempo di solidificazione di esso. La lega eutectica è costituita da una miscela di componenti che sono in rapporto costante tra di loro, ma in cristalli separati e per lo più minutissimi.

2) Si hanno pure leghe eterogenee quando la solubilità dei metalli componenti fra di loro, o negli eventuali composti intermetallici, è limitata e si è in un campo di composizione al di fuori di questi limiti. In generale però anche nei sistemi a completa solubilità allo stato solido, si hanno delle leghe non del tutto omogenee. Si è per lo più in presenza di cristalli aventi composizione diversa perché durante la solidificazione di una lega si segregano dapprima dei cristalli di miscela più ricchi del componente a più alta temperatura di fusione, e, variando la composizione del liquido, si separano poi i cristalli aventi composizione man mano più diversa.

Trasformazioni durante il raffreddamento. Sono frequenti e possono essere dovute ad allotropia dei componenti o dei composti intermetallici, oppure a diminuzione della solubilità allo stato solido col diminuire della temperatura, o a scissione dei composti intermetallici o delle loro soluzioni solide nei componenti.

Relazione fra costituzione e proprietà fisiche. Le leghe formate da metalli che non danno soluzioni solide, hanno per lo più proprietà che variano linearmente con la composizione.

I composti intermetallici impartiscono fragilità, durezza e poca resistenza meccanica. Le soluzioni so,

hido hanno invece elevata resistenza meccanica, maggiore res-  
sistenza agli agenti chimici, maggiore elasticità e durezza,  
scarsa conduttività elettrica. Ed è ad esse che si devono le pro-  
prietà della maggior parte delle leghe aventi ap-  
plicazioni industriali.

Metodi chimico-fisici per lo studio delle leghe

Analisi termica. L'analisi termica si basa sull'esame  
delle curve di raffreddamento in funzione del tempo.  
Se la lega ha una composizione esattamente corrispon-  
dente a quella di un composto intermetallico o di un  
eutectico, durante il raffreddamento si ha un arresto a  
una temperatura corrispondente a quella di fusione  
del metallo o dell'eutectico, e la lega solidifica comple-  
tamente a quella temperatura. (fig. 8).

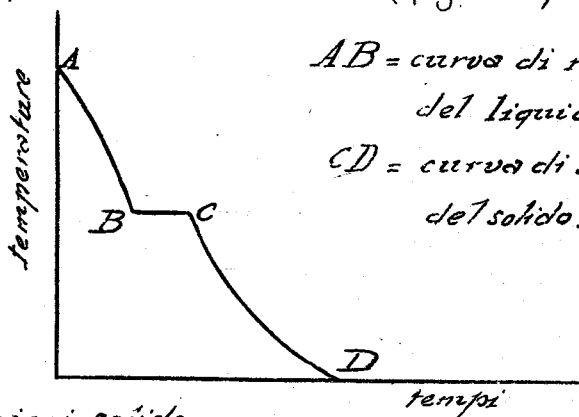


fig. 8

2° Corso / Soluzioni solide.

A causa della variazione di composizione  
della lega durante il raffreddamento, la temperatura  
di solidificazione non è costante, ma è compresa entro  
un intervallo più o meno grande a seconda delle condi-  
zioni di raffreddamento. L'inizio e la fine della soli-  
dificazione si riconoscono dalla variazione che subisce

un minimo  
Leghe contes-  
la composi-  
prima sepa-  
nano la tem-  
ra giunta  
ute durante  
eutectica è  
e sono in  
separati e

ee quando  
loro, o negli  
e si è in  
stili limiti.  
smplicità solu-  
n del tutto  
stalli aventi  
lificazione  
li di miscela  
ratura di  
do separano  
più diverse.

mento. Sono  
i componenti  
mpione del,  
a tempera-  
o delle loro

è fisiche.  
no soluzio-  
viano li,

fragilità,  
soluzioni so,

la curva di raffreddamento, che in questo intervallo ha una minore inclinazione.

3.<sup>o</sup> caso) Leghe di componenti non miscibili in proporzioni diverse dall'eutectico. La curva di raffreddamento ha l'andamento rappresentato dalla fig. 9

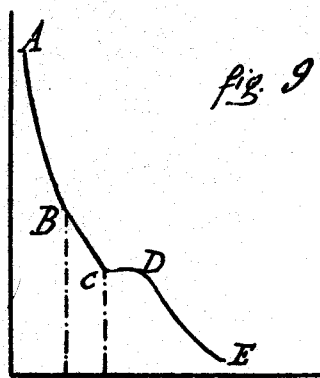


fig. 9

Durante la solidificazione di un componente, la temperatura di solidificazione diminuisce fino a che, raggiunta la composizione dell'eutectico, la temperatura di solidificazione rimane costante fino alla completa separazione di questo.

Aspetto non molto diverso presentano le curve di raffreddamento delle leghe a solubilità limitata che presentano un eutettoide, od una soluzione solida limite che in certi casi si comporta come un composto intermedio, tallico.

Trasformazioni. Con l'analisi termica è possibile riconoscere le trasformazioni, perché essendo accompagnate per lo più da un sensibile sviluppo di calore, si manifestano con un arresto o con una diminuita inclinazione della curva di raffreddamento del solido (fig. 10).

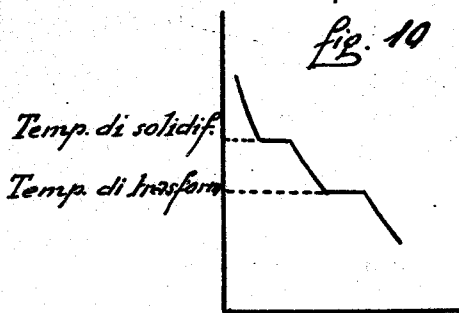


fig. 10

Conoscendo gli elementi di cui è costituita una lega e conoscendo il diagramma di ss,

è costituita una lega e conoscendo il diagramma di ss,



l'idificazione del sistema formato da tali elementi, si può in qualche caso dall'analisi termica dedurre approssimativamente la composizione quantitativa della lega e quali sono le fasi presenti.

Anolisi micrografica. Si eseguisce ledigando accuratamente mediante dispositivi speciali, la superficie metallica di una lega e sottoponendola alla azione di alcuni reagenti chimici ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2CrO_4$ ,  $NaOH$ , ecc.). Questi, nel caso in cui la lega sia formata da cristalli di composizione diversa, agiscono diversamente sugli uni e sugli altri, corrodendoli più o meno o diversamente colorandoli.

Osservando con uno speciale microscopio (microscopio di Le Chatelier) la superficie metallica, illuminata fortemente per riflessione, si osservano delle zone più o meno scure, spesso limitate da contorni poligonali, che indicano la presenza, in quantità più o meno grandi, di determinate fasi cristalline. Questo metodo ha uno speciale interesse per gli acciai, perché permette di riconoscere la presenza di certe fasi metastabili che impartiscono speciali preziosi proprietà meccaniche.

Esame meccanico. Questo, pur avendo grande importanza, esorbita dal campo che in queste lezioni si siano prefissi. Comprende l'esame della resistenza a trazione, flessione, compressione, torsione e taglio, l'effetto delle sollecitazioni dinamiche, l'esame della durezza, ecc.

### Altre determinazioni chimico-fisiche - Conduttività

Si eseguono coi soliti metodi impiegando per lo più un filo calibrato ottenuto per trafila e misurando la resistenza con un ponte di Weston. La curva conducibilità-composizione, ha un andamento diverso a seconda dei casi. Ha un andamento lineare quando non si ha solubilità allo stato solido; presenta un punto netto di discontinuità e per lo più un massimo per la composizione dei composti, diminuisce fortemente per l'introduzione di elementi diversi in soluzione solida.

Altre determinazioni che interessano in casi speciali, sono: la densità per lo più uguale a quella che si calcolerebbe secondo una legge di proporzionalità con la composizione, per le leghe formate da componenti non miscibili (leggermente superiore negli altri casi). Le proprietà magnetiche che interessano le leghe di ferro, nichelio e cobalto e di cui parleremo trattando di questi. Si hanno anche leghe ferromagnetiche composte da elementi die o paramagnetici. Ne sono esempio le leghe di Heussler, specie di alluminio, approssimativamente della composizione  $1Al \cdot 1Mn \cdot 2Cu$ . Tale lega può presentare un magnetismo  $\sim \frac{1}{3}$  di quello del ferro. La causa del ferromagnetismo di queste leghe costituite da elementi non magnetici, è tutt'ora ignota.

Analisi röntgenografica. È stata solo da pochi anni applicata allo studio delle leghe; ciò non ostante ha portato un contributo di altissimo valore per la conoscenza della loro intima costituzione. Tutte le leghe metalliche essendo costituite da una o più fasi, ed essendo ciascuna fase caratterizzata da una speciale struttura cristallina, i fotogrammi ottenuti coi raggi X presentano le linee di diffrazione che corrispondono alla struttura cristallina delle fasi presenti. Si impiega ordinariamente il metodo delle polveri usando la radiazione monocromatica di speciali tubi per raggi X aventi per anticatodo un metallo a peso atomico non troppo elevato (Cu, Fe, Mo). Negli Stati Uniti d'America si costruiscono dispositivi apposti per l'esame delle leghe, coi quali, usando le radiazioni emesse da un unico tubo ad anticatodo di molibdeno, è possibile eseguire contemporaneamente l'esame anche di dodici campioni. I raggi X vengono difframmati attraverso una fenditura in

## Conduttorio

più un filo ca,  
intesa con un  
posizione, ha  
un andamen,  
è solido; presen,  
e ossimo per  
amente per  
solida.

speciali, sono:  
derrebbe secon,  
me, per le legge  
te superiore  
sterossano le le,  
o trattando  
che composte  
mpio le legge  
amente della  
esentare un  
vel ferroma,  
su magnetici,

anni applica,  
tato un contri,  
loro intima  
costituito da  
rizzata da  
in ottenuti  
che corri,  
esenti. Si im,  
ando la radia,  
X adenti per  
edato (Ca, Fe, Mo).  
ppritidi apposi,  
le radiazioni  
deno, è possibile  
odici campioni.  
enditura in

-167-

modo da ottenere un fascio il più possibile parallelo, della lar  
ghezza di  $\sim 1$  mm. Incontrano un campione della lega che  
deve essere della forma di un cilindretto di  $\sim 1$  mm. di  
diametro e di pochi millimetri di lunghezza. Tale preparato  
è posto sull'asse di un cilindro sul quale è adagiata la film  
fotografica. I raggi X sono diffratti dagli atomi metallici più  
o meno a seconda del loro potere dispersivo che è all'incirca  
proporzionale al peso atomico. Le radiazioni diffuse interfe,  
riscono e si compungono, dato l'ordinamento reticolare de,  
gli atomi nei cristalli, per dare delle riflessioni secondo spe,  
ciali direzioni. Tutte le faccie possibili dei cristalli presen,  
ti (anche se questi sono di dimensioni microscopiche) si com,  
portano come se riflettessero i raggi X secondo un angolo di  
riflessione identico all'angolo di incidenza, definito dalla se,  
guente relazione:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

nella quale  $\lambda$  è la lunghezza d'onda dei raggi X,  $d$  è la  
distanza reticolare (distanza fra i piani identici di atomi  
nell'edificio cristallino paralleli alle faccie considerate) e  
 $\sin \theta$  è il seno dell'angolo di riflessione.

Se la lega è formata da cristalli minutissimi, come per  
lo più avviene, si hanno praticamente sempre numerose fac,  
cie di cristalli in posizione tale da soddisfare la relazione  
precedente; esse danno luogo a riflessioni dirette secondo le  
generatrici di un cono di angolo al vertice  $\theta$  e adatte il  
centro sull'asse del preparato. Ad ogni faccia possibile  
del cristallo corrisponde un caratteristico angolo  $\theta$ .

Sulla film posta su un cilindro, si avranno delle linee  
di quarto ordine; intersezione dei coni di riflessione col ci,  
lindro. Ogni fase cristallina è caratterizzata da caratteri,  
stiche serie di linee. Dalla loro posizione relativa si può cal,  
colare la struttura cristallina della lega e la disposizione  
degli atomi componenti nella cella elementare dei cristalli.  
(Come cella elementare si intende il più piccolo elemento  
di volume possibile, contenuto nel cristallo, adatte tutte le  
proprietà di simmetria di questo, che, ripetendosi in tutti i  
sensi, può generare l'intero edificio cristallino). D'altro lato  
si può, una volta nota la struttura delle fasi, riconoscere se  
queste sono presenti in una lega incognita.

Le soluzioni solide in un metallo o in un composto, danno nei fotogrammi coi raggi X aventi le stesse linee che presenta il metallo od il composto puro, soltanto leggermente spostate dalla loro posizione più o meno a seconda della percentuale dell'elemento disciolto ed a seconda della differenza di diametro atomico fra gli elementi sostituibili. I composti intermetallici presentano per lo più sistemi di linee interamente diversi da quelli dei componenti. Le linee di questi si ritrovano invece nelle leghe formate da metalli non miscibili e non combinati fra loro. Le trasformazioni per ricottura sono accompagnate da un cambiamento della struttura cristallina e quindi dei fotogrammi.

## Ferro e sue leghe

Ghisa - La quasi totalità dei minerali di ferro viene trattata per la fabbricazione della ghisa negli alti forni. In questi il minerale viene introdotto con carbone e con fondenti (calcare) e subisce dapprima un essiccamento per azione dei gas caldi ed infine viene ridotto a spese del carbonio e dell'ossido di carbonio formato dalla combustione di quello mediante aria preriscaldata introdotta dal basso.

Gli alti forni hanno in generale una forma interna rappresentabile da due tronchi di cono opposti sulla base maggiore, di dimensioni variabili da 18 a 24 metri di altezza per 5-7 metri di diametro nella parte più larga. Da circa 2 tonnellate di minerale, 1,5 t. di carbone e 800 kg. di calcare aggiunto allo scopo di separare dai minerali di ferro le sostanze eterogenee (silice, ecc.) con le quali forma un vetro fusibile (scoria) che si raduna alla superficie della massa metallica fusa, si ottiene circa 1 t. di ghisa. Questa è però ben lungi dall'essere

ripreso, danno  
 linee che presen-  
 germente sp. o  
 r. della person,  
 alla differenza  
 li composti  
 di linee inter-  
 Se linee di  
 ta metalli  
 e trasforma-  
 cambiamen-  
 grammi.

di ferro die-  
 sa negli alti  
 lotto con car-  
 dappinna un  
 refine viene  
 di carbonio  
 liante aria

uterna rappre-  
 case maggiore,  
 ltezza per 5 ÷ 7  
 ca 2 tonnellate  
 calcare aggiun-  
 le sostanze etc,  
 so fruibile (co-  
 r. metallica fus-  
 en lungi dall'os-

vera costituita da ferro puro: infatti, oltre ad essere saturo di carbonio, contiene disciolti o combinati altri elementi presenti inizialmente nel minerale, o nel coke, e nella ganga, come carbonio, manganese, rame, silicio, fosforo, zolfo, ecc. Alcuni di questi migliorano le proprietà del ferro (manganese e silicio), altri invece sono dannosissimi, specialmente il fosforo, lo zolfo e l'arsenico.

Il minerale più puro del ferro è la magnetite che si trova abbondante in Svezia e in discreta quantità anche in Italia (Pal di Coque). La magnetite viene impiegata soprattutto per la fabbricazione di ferro omogeneo, di acciai dolcissimi e di acciai speciali. Oggi si è introdotto nella pratica industriale, specialmente per la preparazione di leghe di maggior purezza, anche l'uso del forno elettrico col quale si ottengono prodotti migliori impiegando una quantità molto minore di carbone, circa 0,5 ÷ 0,7 tonn. di carbone ogni tonnellata di ferro prodotta, ma consumando notevoli quantità di energia. Altro minerale usato è l'ematite o ferro ossidato che costituisce parte dei nostri giacimenti dell'Elba.

Il minerale di ferro più diffuso è la limonite che, a differenza dei precedenti, è sempre di origine secondaria, e forma imponenti giacimenti stratificati nella Lorena (minettes). È però un minerale di valore inferiore alla magnetite perché contiene quantità notevoli di impurezze nocive, fra cui predominano lo zolfo e il fosforo.

Attualmente in Italia si sta estendendo l'uso dell'ossido di ferro delle cenere di pirite che nel Belgio vengono già da parecchi anni mescolate ai minerali di ferro. Fino a poco tempo fa le cenere di pirite vedevano un valore negativo e costituivano un capsumarto ingombrante delle fabbriche di acido solforico. Ordinariamente esse contengono ~ 1 ÷ 2% di zolfo dovuto a imperfetta combustione nei forni usati per la fabbricazione dell'anidride solforosa. Così forni rotativi si ottengono però dalle cenere di pirite con un tenore di zolfo minore dell'1%, nella pratica non è conveniente spingere oltre la desolforazione in eccesso d'aria, perché si ottengono dei gas poveri in anidride solforosa che inacciano al buon funzionamento delle camere di piombo. Si preferisce ottenere l'ulteriore desolfora-

zione mediante impasto con materiali catramosi, producendo col riscaldamento l'agglomerazione della massa. Il catrame viene decomposto per azione pirogenica e i vapori che si sviluppano supportano lo zolfo.

Nella fabbricazione del ferro l'influenza dannosa dei metalloidi è dovuta alla formazione di derivati composti binari. Con gli arseniuri, solfuri e fosfuri, come tutti i composti binari, a differenza delle soluzioni solide intermetalliche, sono caratterizzati da una grande fragilità che rende impossibile la forgiatura, la laminatura, la trafilatura, ecc.

Dei elementi disciolti nel ferro, il maggior interesse è presentato dal carbonio, perché, sebbene non sia sempre facile fare delle distinzioni nette e precise, è appunto in base al contenuto in carbonio ed allo stato in cui esso si trova, che si classificano i comuni prodotti siderurgici in ghisa, acciaio, ferro.

La ghisa contiene dal 2 al 5% di carbonio totale che può essere o combinato direttamente col ferro a costituire la cementite  $Fe_3C$ , o in parte allo stato di soluzione solida (martensiti), oppure sotto forma elementare (grafite) liberatasi nella solidificazione, o di carbonio separatosi per ricottura (carbonio di ricottura).

La ghisa si può dividere in due grandi classi: ghisa grigio contenente 3÷4% di carbonio totale soprattutto allo stato grafiteo e ghisa bianco con quantità appena apprezzabili di grafite e con 2÷5% di carbonio combinato.

Acciaio - L'acciaio è caratterizzato da un contenuto

non mai superiore al 2% di carbonio tutto allo stato di soluzione solida (almeno negli acciai temprati);

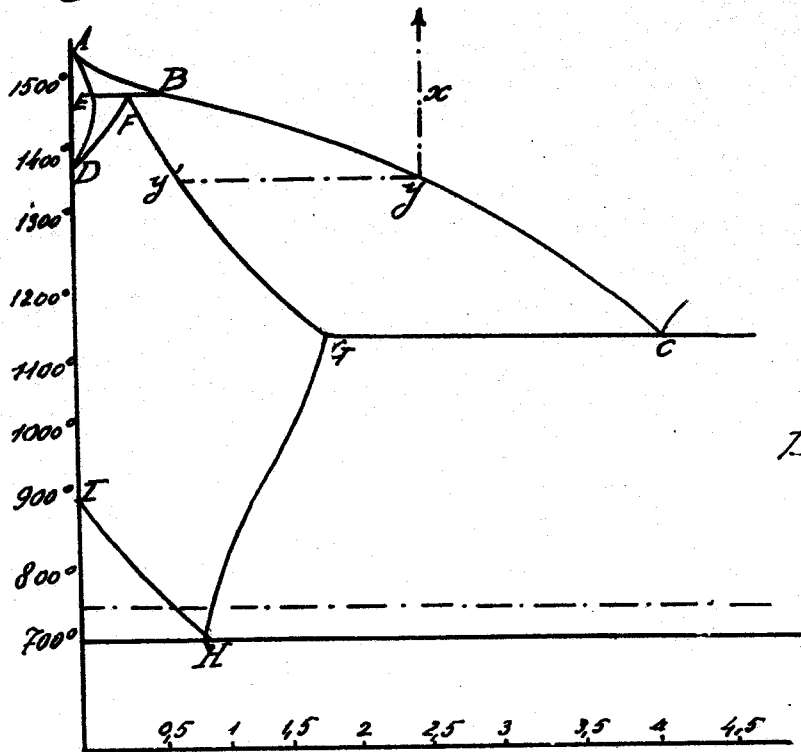


fig. 11

si, producendo sol  
e carbonio viene  
e si sviluppano

ra carboniosa  
e di derivanti  
e fosfori, con  
za delle solu,  
izzati da una  
la fucinata,

raggior interes  
se non sia  
e precise, e  
ed allo stato  
comuni pro,

carbonio totale  
il ferro a costi  
to di soluzione  
elementare  
di carbonio  
tura).

ndi classi:  
rio totale so,  
con quantità  
% di carbonio

contenuto

a seconda di questo contenuto si distinguono vari tipi di acciai, e cioè:

- |                                 |                 |
|---------------------------------|-----------------|
| acciai extra dolci o ferro fuso | < 0,15 % di C   |
| " dolci                         | 0,15 ÷ 0,35 " " |
| " duri                          | 0,50 ÷ 0,70 " " |
| " durissimi                     | 0,70 ÷ 0,90 " " |
| " extra duri                    | > 0,90 " "      |

Oltre al carbonio, negli acciai sono contenuti altri ele  
menti, come manganese, nichel, cromo, ecc. che au  
mentano la durezza dell'acciaio e ne innalzano il  
punto di trasformazione. Specialmente in questo  
senso agisce il wolframio. Gli acciai al nichel sono

usati per le corazze delle navi da guerra, per l'anima dei cannoni, ecc. Quelli al cromo posseggono una grande resistenza agli agenti chimici e vengono usati per le pale di turbine a vapore, per i tubi di raccolta dell'acido nitrico, nelle fabbriche di ammoniaca sintetica, perché non sono porosi all'idrogeno ad alta temperatura e pressione, a differenza degli altri acciai che vengono decarburati.

Acciai rapidi o autotempranti = Ricchi in tungsteno, relativamente poco ossidabili, molto duri. Questi acciai permettono una maggior rapidità di lavorazione. Gli oggetti in acciaio rapido non perdono la loro durezza nemmeno se si scaldano durante la lavorazione al rosso scuro.

Acciai dolci: al silicio. Questo agisce inversamente al nichel, al manganese, ecc.: gli acciai al silicio non tengono la tempera e perciò hanno proprietà diverse da quelle degli acciai ordinari. Vengono usati specialmente per impieghi elettrici (lamiere per dinamo, trasformatori, ecc.) per il loro basso isterismo magnetico.

La distinzione fra ghisa ed acciaio non è in generale difficile. I caratteri esterni sono sufficienti, perché la ghisa ha una struttura diversa da quella dell'acciaio, e cioè granulare grossolano o fibroso raggiato; l'acciaio invece presenta una grana finissima, talvolta impercettibile e uniforme. Inoltre la durezza e la non malleabilità, la fragilità ed elasticità della ghisa, servono



per l'anima  
gano una  
ngano usati  
bi di raccol,  
m. miaca  
gano ad alta  
i altri acciai

i in tungste,  
Questi acciai  
risone. Gli ag,  
durezza non,  
e al rosso

deamente  
al silicio  
sprieta' d'iver,  
no usati spe,  
e per dina,  
sino magne,

e in gene,  
icienti, per,  
quella del,  
o raggiata;  
na, talvolta  
zza e la non  
bica, serano

pure a distinguerla dall'acciaio. Si danno però dei casi in cui una distinzione sicura è molto difficile e magari anche impossibile. Certe ghise bianche hanno una grana così fine e una durezza tale che si confondono facilmente con quelle del vero acciaio. In questi casi è necessario ricorrere ad un'analisi chimica quantitativa per determinare specialmente la percentuale di carbonio libero e combinato.

Ferro. Il ferro fino a poco tempo fa si otteneva nei forni Martin Siemens e si lavorava solo per fucina, tura. Oggi si riesce ad ottenerlo anche fuso dopo decarburazione molto spinta della ghisa e da in commercio sotto il nome di acciaio extradolce.

Prese del campione per l'analisi. Il campione di ferro o di una sua lega della quale si vuole determinare la composizione, deve venir suddiviso in piccoli trancioli affinché l'attacco coi reattivi da usarsi avvenga facilmente. Si deve però notare che molti tipi di ferro non hanno una composizione omogenea in tutta la sezione; la ghisa grigia, ad esempio, è più ricca di carbonio combinato nelle parti superficiali e più ricca di silicio e di carbonio grafiteo al centro il cui raffreddamento è avvenuto molto più lentamente. Il ferro e l'acciaio fuso sono generalmente più poveri di carbonio, zolfo e fosforo alla superficie che al centro e le differenze di costituzione fra queste due parti possono essere notevoli. Gli acciai induriti superficialmente per cementazione, sono più ricchi di carbonio alla superficie. Per avere in questi

casi un campione che rappresenti la composizione media, si deve prelevare regolarmente su tutta la sezione della lega e non si deve accontentarsi solo dello strato superficiale. Quando si analizza la ghisa bianca, si devono prelevare dei piccoli pezzi in differenti punti e polverizzarli poi insieme.

Determinazione del carbonio. Come abbiamo detto si può avere il carbonio sotto quattro forme: sotto forma di soluzione solida, di cementite  $Fe_3C$ , di grafite (ottenuta nella solidificazione) e di carbonio di ricottura.

Il carbonio totale può essere determinato allo stato di anidride carbonica per combustione in corrente di ossigeno. L'apparecchio è essenzialmente costituito da un forno elettrico in due parti, una riscaldata a  $1000^\circ$  e contenente in una navicella la lega di ferro in esame, mentre la seconda è riempita di ossido di rame e viene riscaldata solo a  $700^\circ$ . Essa serve a trasformare completamente in anidride carbonica l'ossido di carbonio eventualmente formatosi per imperfetta combustione nel primo forno. Il peso di carbonio contenuto nella lega da analizzare, si deduce dall'aumento di peso dei tubi di assorbimento dell'anidride carbonica, moltiplicandolo per il fattore

$$\frac{C}{CO_2} = \frac{12}{44} = 0,2727$$

Il carbonio totale può essere anche determinato ossidandolo con una miscela di acido cromoico e solforico scaldando in un pallone speciale (apparecchio di Corlois) nell'interno del quale è contenuto, nella

parte superiore, un refrigerante ad acqua corrente per condensare i vapori d'acqua e di acido solforico che si svolgono nella reazione. Si determina l'anidride carbonica che si svolge facendola assorbire da una soluzione concentrata di potassa o di calce sodata, di cui si misura l'aumento di peso.

Questo metodo è molto generale, però per il ferro, silicio e il ferrocromo l'attacco è piuttosto difficile.

Come questi prodotti sono ricchi in carbonio, si può facilitare l'attacco usando solo 0,25 gr. di sostanza molto finamente macinata, oppure si può separare il carbonio per riscaldamento in corrente di cloro. Si può anche sciogliere elettroliticamente il ferro di queste leghe usando la soluzione di cloruro doppio di rame e di potassio come elettrolito.

Quest'ultimo metodo è specialmente indicato per certi acciai molto duri che non si possono polverizzare, perché la lega è sottoposta all'elettrolisi in un pezzo unico.

### Determinazione del carbonio combinato.

Qualitativamente si riconosce dallo svolgimento di idrogeno carbonio che si ha sciogliendo la lega in acido cloridrico. Il carbonio combinato viene dosato colorimetricamente basandosi sul fatto che attaccando il ferro o l'acciaio con acido nitrico a caldo, il carbonio combinato si scioglie, producendo una colorazione bruna tanto più sensibile quanto maggiore è la sua percentuale nel campione in esame. La colorazione della soluzione viene confrontata

upponiamo  
su tutta la  
entarsi solo  
lizza la ghi,  
pezzi in dif

abbiamo di  
nme: sotto  
Fe, C, di gra,  
banio di ri,

to allo stato  
corrente  
ste costituito  
riscaldato

la di fer,  
ita di ossido  
essa serve a  
e carbonica

tori per im,  
l peso di car,  
i deduce  
mento del,  
il fattore

etermina,  
unico e sol,  
pparecchio  
nto, nella

con quella ottenuta sciogliendo una eguale quantità di un acciaio tipo. Con questo metodo è necessario che gli acciai che vengono confrontati abbiano sensibilmente lo stesso tenore di carbonio combinato e provengano da una stessa fabbricazione, perché una percentuale un po' esagerata di manganese rende la tinta più scura provocando con un errore in eccesso. Per gli acciai speciali contenenti nichel e cromo, non si può impiegare questo metodo a causa delle colorazioni prodotte dagli elementi estranei. In questi casi il carbonio combinato viene determinato per differenza conoscendo quello totale e quello grafiteo.

#### Carbonio grafiteo e carbonio di ricottura.

Queste due forme di carbonio rimangono come residuo con i componenti insolubili quando si tratta il ferro con acidi caldi e non possono essere determinate separatamente. Il carbonio grafiteo costituisce l'elemento caratteristico della ghisa grigia; quello di ricottura si forma quando si sottopone a lungo riscaldamento al color rosso un acciaio molto ricco in carbonio o la ghisa bianca.

Per determinarli si scioglie 1 gr. del metallo in 30 cc. di acido nitrico di densità 1,20. A soluzione avvenuta si aggiunge 1 cc. di acido fluoridrico per eliminare la silice insolubile e qualche centimetro cubo di acqua e si fa bollire per alcuni minuti. Il residuo di grafite si può pesare tale e quale dopo lavaggio ed essiccamento, oppure si raccoglie filtrando.

quantità di  
essario che  
ano sensibil,  
binato e pro,  
rel<sup>o</sup> una  
se rende  
errore in  
ti nichel e  
todo a cas  
elementi  
rbinato die,  
udo quello

Attera -

due residuo  
tratta il  
determi  
o costituisce  
ia; quello  
ne a lungo  
molto ricco

metallo in  
soluzione  
ridrico per  
centimetro  
minuti.  
quale dopo  
lie filtram<sub>o</sub>

do il liquido su amianto calcinato, lavando il residuo  
prima con una soluzione di potassa al 5%, poi  
con acido cloridrico e infine con acqua bollente.  
Il carbonio raccolto viene messo insieme all'amian-  
to in una matricella, asciugato e poi bruciato in  
corrente di ossigeno raccogliendo in un tubo di  
assorbimento l'anidride carbonica che si forma.

### Analisi completa di una lega di ferro.

Disoluzione della lega. Ottenuto il campione  
lo si attacca usando come solventi acido cloridrico  
e acido nitrico. L'acido cloridrico deve avere una  
densità di 1,124, l'acido nitrico  $\sim 1,18 \div 1,20$ .

Le leghe ricche in silicio o in cromo resistono  
spesso all'attacco di questi acidi. Per attaccare il  
ferrosilicio si usa una miscela di acido cloridrico di  
densità 1,124 e di bromo. Se il metallo è molto  
finamente macinato, si può anche fonderlo in  
un crogiolo di platino con una miscela di mi-  
trato potassico e di carbonato sodico in eccesso. È pre-  
feribile talvolta prima della disaggregazione ossi-  
darlo per arroventamento. Se non interessa la deter-  
minazione del silicio, si può attaccare il ferroili-  
cio con acido fluoridrico e acido cloridrico o nitrico  
riscaldando all'ebollizione. Il ferro-cromo può esse-  
re attaccato per fusione con perossido di sodio.

Dalla soluzione i metalli vengono precipitati con  
gli ordinari metodi della chimica quantitativa.

Determinazione del silicio. Per la determinazione del silicio si attaccano 2 gr. di ferro o di acciaio con 60 cc. di acqua regia ottenuta mescolando 40 cc. di acido cloridrico e 20 di acido nitrico; la miscela è riscaldata dapprima lentamente e poi evaporata a bagno maria per insolubilizzare la silice. Il residuo è ripreso con acido cloridrico riscaldando fino a soluzione completa dell'ossido di ferro, diluito con acqua e poi filtrato. Il precipitato di silice raccolto sul filtro è lavato con acido cloridrico al 10% caldo e con acqua, seccato, calcinato e pesato.

Determinazione del fosforo. Il fosforo viene determinato nel liquido filtrato dopo la separazione della silice. Questo viene trattato con 50 cc. di acido nitrico e concentrato in bagno di sabbia fino a 15 ÷ 20 cc. ottenendo così l'eliminazione della maggior parte dell'acido cloridrico contenuto in esso. Si precipita l'acido fosforico (formatosi per ossidazione del fosforo presente nella lega) col reattivo molibdenico.

Determinazione dello zolfo. Per la determinazione dello zolfo, il metallo è attaccato con acido cloridrico concentrato e l'idrogeno solforato che si sviluppa è fatto assorbire da una soluzione di acetato di zinco e titolato con iodio e iposolfito di sodio. Lo zolfo si può anche determinare gravimetricamente ossidandolo con acido nitrico e bromo e con acido cloridrico e clorato di potassio e precipitando poi a caldo con cloruro di bario l'acido solforico formatosi.

minazione  
io con 60 cc.  
i acido clor,  
iscaldato dap,  
aria per  
con acido  
oleta dell'os,  
to. Il preci,  
on acido cl,  
calcinato e

Diene detov,  
azione del,  
acido nitri,  
15 ÷ 20 cc.  
on parte  
precipita  
del fosforo

minazione  
cloridrico  
ruppa e fat,  
li zinco e  
olfo si può  
idandolo  
trico e clor,  
on cloruro

Determinazione del manganese. Il manganese viene determinato volumetricamente. Si tratta la lega con acido nitrico bollente e alla soluzione ottenuta viene aggiunto del biossido di piombo che ossida il manganese ad acido permanganico che viene poi titolato. Nel caso di ghise e acciai molto ricchi in carbonio, è necessario filtrare la soluzione prima di aggiungere il biossido di piombo e ciò per separare le particelle di carbone che sono in sospensione nel liquido e che ridurrebbero in parte l'acido permanganico formatosi.

Acciai speciali al manganese e al nichelio. Degli acciai al manganese quello di Hadfield ha un tenore in manganese del 12 ÷ 15% e in carbonio del 1 ÷ 1,5%. È un acciaio poliedrico che presenta una grande resistenza agli urti, ma ha l'inconveniente di essere di difficile lavorazione.

Gli acciai al nichelio possono essere divisi in tre categorie: acciai perlitici che contengono 0,50 ÷ 0,800% di carbonio e 1 ÷ 7% di nichelio; acciai martensitici con 0,200 ÷ 0,800% di carbonio e 7 ÷ 15% di nichelio e acciai poliedrici con chiamati dal loro aspetto micrografico (o al ferro  $\mu$ ) che hanno 0,200 ÷ 0,800% di carbonio e 15 ÷ 46% di nichelio.

Gli acciai al nichelio sono usati nella fabbricazione di tubi senza saldature e hanno grande impiego in cementazione. In questa operazione si carburano la parte superficiale che diventa durissima ma fragile, mentre la parte interna non carburata man-

tiene la sua tenacità. Qualitativamente si riconosce il nichelio negli acciai ossidandoli superficialmente per ardentamento o con acido nitrico; bagnando poi la superficie con una soluzione alcolica di dimetilglicossima, si ottiene una colorazione rossa che svela la presenza del nichelio.

Per la determinazione del nichelio in questi acciai, si scioglie il metallo in acido cloridrico, si separa la maggior parte del ferro contenuto nella soluzione per mezzo dell'etero solforico e nella parte acquosa, resa ammoniacale per separare il ferro rimanente, si precipita il nichelio con idrogeno solforato, oppure lo si dosa elettroliticamente. Nel caso in cui l'acciaio contenga del cromo, è necessario separarlo prima di determinare il nichelio.

Acciai al cromo. Sono molto costosi, specialmente quelli ad elevato tenore di cromo ( $V_{2A}$ ,  $V_{3A}$  di Krupp); ciò non ostante hanno assunto in questi ultimi tempi un grande interesse per la loro inossidabilità, specialmente quelli ad elevato tenore di cromo, per la resistenza agli acidi ed agli ossidanti (anche all'acido nitrico sia concentrato che diluito e caldo), e per la resistenza all'idrogeno e all'ossido di carbonio sotto pressione e ad alta temperatura. I decchi tipi più usati corrispondevano alle seguenti composizioni:

Acciaio duro	$C = 0,050 \div 0,250\%$	$Cr = 2\%$
" molto duro	$C = 1$	$Cr = 2,5\%$
" extraduro	$C = 1,500 \div 1,700\%$	$Cr = 2,75\%$



ricompose il  
cialmente  
bagnando poi  
ica di dime,  
e cosa che

in questi ac-  
idrico, si so-  
nuto nella  
e nella par-  
arare il fer-  
con idrogeno  
nente. Nel  
no, è necessa-  
nickelio.

i, specialmen-  
V<sub>2A</sub>, V<sub>3A</sub> di  
to in questi  
la loro inos-  
to tenere di  
gli ossidanti  
che diluito  
, e all'ossido  
temperatura.  
alle sequen-

- 50% Cr = 2%
- Cr = 25%
- 70% Cr = 2,75%

Oggi si fabbricano però acciai al 10 ÷ 15% di cromo che sono lucenti come specchi se perfettamente lardigati. Per la ricerca qualitativa del cromo negli acciai che ne sono poveri, si sciolgono ~ 2 gr. di metallo in acido solforico diluito e caldo, si diluisce a 300 cc., si aggiunge del permanganato di potassio in cristalli fino a colorazione rosea persistente, si tratta con potassa, si fa bollire e si filtra: una colorazione gialla del filtrato indica la presenza di cromo. Per gli acciai ricchi di cromo, non si hanno solben- ti acidi e si deve ricorrere alla ossidazione a tempera- tura molto alta e alla disaggregazione degli ossidi con ottenuti con carbonato di sodio.

Quantitativamente il cromo viene determinato volumetricamente. La soluzione dell'acciaio contenente il cromo e dalla quale è stata separata la maggior parte del ferro con etere, è ossidata con permanganato di potassio e poi titolata col liquido di Mohr (soluzione di solfato doppio di ammonio e ferro  $NH_4Fe(SO_4)_2$  in acido solforico). [Per la analisi volumetrica].

Acciai al nichelio-cromo. Questi acciai possiedono le stesse proprietà di quelli al nichelio, ma hanno una maggior durezza e ancor minore ossidabilità. La loro composizione media è la seguente:

C	0,12 ÷ 0,60 %
Ni	2 ÷ 32 %
Cr	0,2 ÷ 1,7 %

In questi acciai comunemente si determina il nichelio per via elettrolitica e il cromo mediante titolazione col sale di Mohr

Acciai al tungsteno e al molibdeno. - Gli acciai al tungsteno contengono in media  $0,420 \div 1,2\%$  di carbonio e  $0,600 \div 6\%$  di tungsteno. Per la determinazione del tungsteno negli acciai si sciolgono da 2 a 5 gr. di acciaio in acido cloridrico e la soluzione ottenuta viene ossidata con acido nitrico; l'ossidazione è avvenuta quando il liquido cambia colore dal bruno al rosso chiaro (per la soluzione degli acciai ad alto tenore di tungsteno, vedi: acciai al cromo). Rimane un residuo di acido tungstico (qualitativamente riconoscibile dal colore che impartisce alla perla al borace) che, filtrato, seccato, liberato dalla silice con acido fluoridrico in capsula di platino, può venir pesato.

Negli acciai ricchi si deve ricorrere per l'analisi alla ossidazione per via secca o alla disaggregazione per fusione.

Analoghi agli acciai al tungsteno, sono quelli al molibdeno, ma hanno minor interesse.

Ferro leghe più comuni. - Vengono usate in metallurgia per la preparazione degli acciai speciali.

Ferro mongonese (spiegeleisen). Si mescola alla ghisa prima della conversione in acciaio. Il manganese agisce da disossidante.

Ferro cromo. - Le leghe di ferro e cromo contengono generalmente il 60% di cromo e si ottengono per riduzione della cromite  $FeCr_2O_4$ ; il loro valore è determinato dal contenuto in carbonio. Le due determinazioni più importanti, sia per controllare la fabbricazione o per conoscere il valore dei vari prodotti com,

merciati, sono quelle del cromo e del carbonio. Talvolta sono però necessarie anche altre determinazioni: certe acciaierie, ad esempio, esigono nel ferro cromo una certa porzione determinata di silice e nell'industria si limitano i tenori di manganese, zolfo e fosforo che devono essere contenuti nella lega. Ordinariamente il cromo viene ossidato ad acido cromico e poi determinato volumetricamente col liquido di Mohr, mentre il carbonio viene trasformato in anidride carbonica riscaldando il ferro cromo con 4 ÷ 5 volte il suo peso di biossido di piombo.

Ferro silicio - Sotto il nome di ferro-silicio sono prodotte delle leghe che contengono come minimo 10% di silicio. Sono ottenute al forno elettrico, riducendo con carbone una miscela di ossido di ferro e di silice. Esse sono usate nelle acciaierie per depurare i bagni di acciaio e nelle fonderie per migliorare le ghise decarie e per la preparazione degli acciai al silicio. Anche il silicio agisce nel convertitore da ossidante.

Il principale elemento che determina il valore di queste leghe è il silicio. Il manganese è spesso considerato come una impurezza e la sua percentuale è limitata in certi casi. Nel ferro silicio a basso tenore di silicio, si devono determinare anche il carbone e le impurezze, come lo zolfo e il fosforo.

Quando la percentuale di silicio supera il 15%, è necessario attaccare la lega mediante fusione. Non è possibile però, specialmente per leghe ricche

acciai al tung,  
carbonio e  
ragione del  
da 2 a 5 gr.  
se ottenuta  
re addens,  
rmino al ros,  
l'alto tenore  
ne un resi,  
riconoscibi,  
borace) che,  
ido fluoris  
resato.  
per l'analisi  
reggregazione  
nelli al mo,

in metal,  
ciali.

scala alla  
io. Il man,

contengono  
gono per  
re è de,  
due deter,  
are la fab,  
prodotti com,

in silicio, l'impiego del perossido di sodio, perché la reazione è troppo violenta; in tal caso l'attacco si effettua con una miscela di una parte di perossido di sodio e dieci parti di carbonato di sodio e potassio.

---

### Rame e sue leghe

Il rame si trova in natura allo stato nativo o combinato (vedi pag. 161. Parte I). L'estrazione del rame dalle pirite ramifere si effettua direttamente solo quando la percentuale di questo metallo supera il 4-5%, ma oggi si estrae molto rame lisciviando le ceneri di pirite, anche se ne contengono in quantità molto inferiori. Grandi quantità di rame vengono raffinate elettroliticamente per ottenere del rame puro che ha maggior valore, specialmente per la fabbricazione di conduttori elettrici per la sua maggiore conducibilità. La purezza ha una grande importanza per questi usi, perché già il 0,05% di bismuto, ad esempio, diminuisce notevolmente la conducibilità del rame. Non tutti gli elementi però agiscono nello stesso modo. Il rame contenente piccole quantità di cadmio ha, ad esempio, una conduttività solo poco inferiore a quella del rame puro, ma una molto maggiore resistenza meccanica.

L'analisi completa del rame è molto delicata, perché il rame comune contiene molte impurezze, quasi sempre in piccola quantità, che possono alterare notevolmente le sue proprietà. Nelle analisi

io, perché la  
so l'attacco in  
te di perossido  
tio e potassio.

complete, oltre alla determinazione del rame, sono talvolta necessarie quelle degli elementi più dannosi, cioè bismuto, arsenico, fosforo, antimonio, piombo, zolfo, ossigeno, ecc.

Determinazione del rame per via elettrolitica.

Questo metodo è il più usato e rapido. È richiesta una corrente continua di 2 ÷ 3 Volts e una densità di corrente di 0,5 ÷ 1 Ampere per cm<sup>2</sup> di elettrodo. Gli elettrodi usati nelle analisi elettrolitiche sono in platino; i più diffusi sono quelli di Winkler a rete.

Qualora si disponga di un dispositivo che permetta di mantenere in rotazione l'anodo o il catodo, si può diminuire notevolmente la durata dell'elettrolisi, potendosi usare una maggiore intensità di corrente. Durante l'elettrolisi i metalli più elettropositivi (Zn, Fe, ecc.) restano in soluzione, mentre quelli meno elettropositivi (Au, Pt, ecc.) precipitano al fondo come fanghi. Alla temperatura ordinaria la separazione completa del rame richiede 4 ÷ 5 ore, mentre è più rapida a temperatura superiore.

In pratica l'elettrolisi si effettua in soluzione nitrica o solforica; la soluzione solforica deve contenere 3 ÷ 5% di acido libero, e quella nitrica il 3% di acido concentrato. In presenza di altri metalli si può raddoppiare la quantità di acido presente nella soluzione; in generale però un forte eccesso di questo im-

3e  
atido o come  
il rame dal  
te solo quan  
a il 4 ÷ 5%,  
e le cenere  
antità mol,  
vergono  
del rame  
le soluz  
la maggio  
nde im  
% di bi  
e la con  
enti però  
rente pic  
una con  
ame pu  
ccanica.  
elicata,  
purezza,  
no alto,  
analisi

pedire la completa separazione del rame. La scomparsa della colorazione del liquido, indica che la precipitazione è finita, ma è necessario assicurarsi di ciò aggiungendo un po' di acqua alla soluzione ed osservando se dopo qualche tempo si è depositato ancora del rame sulla parte dell'elettrodo che si è appena immersa, oppure con qualche reagente sensibile del rame, per esempio idrogeno solforato. Terminata l'elettrolisi, il catodo è lavato con acqua e alcool, seccato e pesato. L'aumento di peso è dato dal rame.

Determinazione dello zolfo - Nel rame commerciale lo zolfo può essere contenuto come solfuro rameo,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Per determinarlo si scalda il rame in una corrente di cloro secco: si forma del cloruro di rame e del cloruro di zolfo. Quest'ultimo con acqua si ossida ad acido solforico che si precipita con cloruro di bario dopo avere eliminato il cloro per ebollizione.

Fosforo. Il fosforo è determinato sciogliendo il rame in acido nitrico, saturando la soluzione con nitrato di ammonio e precipitando l'acido fosforico con una soluzione nitrica di molibdato di ammonio al 5%.

Arsenico. L'arsenico può essere determinato molto rapidamente nel modo seguente: si sciolgono 5-10 gr. di tornitura di rame in una soluzione fortemente cloridrica di cloruro ferrico, contenente 5-10 gr. di ferro, mediante debole riscaldamento. Si opera in un

ne. La scom-  
ndica che la  
o assicurarsi  
a soluzione  
è depositato  
trodo che si  
e reattivo senz  
forato. Berni,  
acqua e alcool,  
to del rame.

palloncino munito di refrigerante e di imbuto a rubi-  
netto: quando tutto il rame è sciolto si versano nel-  
la soluzione 30 cc. di acido cloridrico concentrato e si  
continua il riscaldamento ancora per una mezz'ora.  
Si distilla allora il liquido e si ricerca l'arsenico nel  
distillato (qualitativamente con la prova di Marsh o  
Eutzeit) quantitativamente con idrogeno solforato fil-  
trando e pesando il solfuro di arsenico, o trasforman-  
dolo in piroarsenisto magnesiaco.

ame commeci  
solfuro rameo,  
in una cor-  
za di rame  
u acqua si  
ita con clor  
cloro per ebol-

Determinazione dell'ossigeno. L'ossigeno contenu-  
to nel rame esiste per lo più allo stato di ossidulo  
di rame (forse contenuto nel rame come soluzione  
solida) ed è dannosissimo perché rende fragile il  
metallo. L'ossigeno totale viene determinato scal-  
dando il rame in una corrente di idrogeno puro  
e determinando la perdita di peso. È una determi-  
nazione però oltremodo delicata.

endo il rame  
con nitrato  
ico con una  
rio al 5%.

Analisi degli ottoni. Gli ottoni sono leghe di  
rame e zinco contenenti sempre piccole quantità  
di piombo, di ferro (< 1%), di stagno, nichelio, an-  
timonio (0,01%), bismuto (0,01%) e arsenico (0,1%).  
Commercialmente si distinguono in:

inato molto  
lgono 5 ÷ 10 gr.  
fortemen-  
e 5 ÷ 10 gr. di  
opera in un

Similoro	5 ÷ 15 %	di Zinco
Ottone per Ismiere	28 ÷ 40 %	" "
" " tubi	30 ÷ 35 %	" "
" " getti	33 ÷ 34 %	" "
" " fili	33 ÷ 40 %	" "
" bianco	90 ÷ 99 %	" "
" per saldature	10 ÷ 60 %	" "

Per l'analisi di un ottone si sciogliono 0,5 ÷ 1 gr. di questo in 20 cc. di acido nitrico di densità 1,2, si evapora a secco, si riprende con acido nitrico e acqua calda e si filtra l'acido stannico che si è separato. Questo è calcinato e pesato come  $SnO_2$ . Al filtrato si aggiunge 3 cc. di acido solforico, si evapora fino a sviluppo di fumi bianchi, si riprende con acqua e alcool, si filtra il solfato di piombo e lo si pesa.

Dopo aver scacciato l'alcool contenuto nel liquido filtrato, si precipita il rame con idrogeno solforato (oppure lo si determina elettroliticamente). Si filtra e dal filtrato, dopo l'eliminazione dell'idrogeno solforato ed ossidazione con bromo, si precipita il ferro con ammoniaca. Questo è pesato come  $Fe_2O_3$ . Quando la lega non contiene nichelio, si può precipitare direttamente lo zinco come carbonato e pesarlo come ossido.

Analisi dei bronzi. I bronzi ordinari sono delle leghe di rame e stagno che spesso contengono anche zinco. Sono presenti quasi sempre varie impurità, come antimonio, piombo e ferro. Si distinguono in:

Bronzi per inganaggi	10%	di stagno
" " rubinetteria	10%	" "
" " cuscinetti	78 ÷ 18%	" "
" " campane	20 ÷ 25%	" "
" " sonorisimi	58 ÷ 60%	" "
" " statuari	2 ÷ 4%	" "

Oltre a questi vi sono bronzi speciali come quelli al piombo, al silicio e al manganese. I bronzi al piombo



÷ 1 gr. di que-  
?, si edapora  
qua calda  
ato. Questo  
si aggiunge,  
sviluppo di  
cool, si fil-

il liquido  
o solforato  
). Si filtra  
idrogeno  
ipita il  
ne  $Fe_2O_3$ .  
i più preci-  
sto peser-

no delle le,  
o anche zin-  
rità, come  
in:  
tognò  
"  
"  
"  
"  
"  
quelli al  
al piombo

usati p ruscineti contengono 84% di rame, 8÷12%  
di stagno, 4÷8% di piombo e tracce di nichelio.  
Nei bronzi all'alluminio e al silicio questi due compo-  
nenti sono aggiunti prima della fusione in piccole  
quantità ed hanno l'ufficio di disossidanti (riducendo  
a rame metallico, l'ossidulo di rame eventualmente  
presente); nei bronzi al manganese la quantità di  
questo non supera mai il 2%. Certi bronzi possono  
contenere anche vanadio che è aggiunto come disossi-  
dante e impartisce speciali proprietà.

Per analizzare un bronzo si sciolgono 2 gr. di que-  
sto in 20 cc. di acido nitrico concentrato e 5 cc. di ac-  
qua. Tutti i metalli si sciolgono eccetto lo stagno  
e l'antimonio che restano sotto forma di acido stan-  
nico e di acido antimoniaco. Si edapora, si riprende  
il residuo con acido nitrico molto diluito e si filtra  
il biossido di stagno che si è separato. Il filtrato  
è trattato con 15 cc. di acido nitrico puro, diluito con  
acqua fino al volume di 400 cc. ed elettrolizzato a  
freddo per la determinazione del rame. Quando la  
lega contiene piccole quantità di piombo, come è il  
caso dei bronzi ordinari, durante l'elettrolisi, per  
ossidazione anodica, questo si deposita all'anodo co-  
me biossido e la sua quantità è data dall'aumen-  
to di peso dell'anodo.

Al liquido, dal quale è stato eliminato il rame e il  
piombo, si aggiunge ammoniacca fino a reazione alcali-  
lina, si edapora l'ammoniacca in eccesso, e si filtra-  
no gli idrati di ferro e di alluminio che vengono de-  
terminati allo stato di ossidi.

Dal filtrato ottenuto dopo l'eliminazione dell'alluminio e del ferro, si precipita il zinco con idrogeno solforato. Il solfuro di zinco è filtrato, lavato con acqua sulfurea e calcinato in corrente di idrogeno per evitare l'ossidazione del solfuro a solfato. Lo zinco si può anche determinare per via elettrolitica, ma soltanto usando tensioni molto più alte di quelle richieste per il rame.

Per determinare il fosforo si scioglie 1 gr. del bronzo in 10 cc. di acido cloridrico contenente qualche goccia di acido nitrico. Si diluisce a 300 cc. e si precipita il rame come solfuro. Si filtra e nel filtrato si determina il fosforo col reattivo molibdenico.

Analisi di bronzi mongerani. Determinazione del manganese. Per determinare il manganese che spesso viene aggiunto al rame in proporzione del 15-20% per aumentarne la resistenza a caldo, si aggiunge a poco a poco a una soluzione concentrata e calda, del clorato di potassio finché non si svolge più cloro. Dopo aver fatto bollire si filtra il perossido di manganese precipitato e lo si lava con acqua calda. Il precipitato viene sciolto in un eccesso di soluzione a titolo noto di solfato ferroso ammonico; si aggiunge acido solforico e si titola con permanganato l'eccesso di solfato ferroso. La quantità di perossido di manganese si deduce dal solfato ferroso ossidato.

Altre leghe di rame - Bronzi fosforosi. Sono poco ossidabili ed hanno una notevole resistenza meccanica.

ell' alluminio  
ogeno sol,  
con ac  
drogeno  
2. Se quic  
tia, ma  
quelle

2. del bron,  
qualche  
o cc. e si  
è nel fil,  
stibidico.

inazione  
ganese che  
re del 15-20%  
i aggiun,  
sta a cal,  
volga più  
rossido di  
na calda.  
soluzione  
aggiun,  
to l'eces,  
lo di man,  
to.

Sono per  
una mezz,

canica. Spesso non contengono fosforo, ma hanno u,  
na tale denominazione perché nella fusione fu,  
rono mescolati con fosforo di rame il cui fosforo  
si è totalmente combinato con l'ossigeno presente nel  
rame.

Rame arsenioso. Presenta una notevole resisten,  
za alla ossidazione ed alle alte temperature e viene  
perciò usato per il cielo dei focolari delle locomotive.  
Contiene ~ 1% di arsenico.

Le altre leghe, bronzi d'alluminio, la costante,  
na (Cu, Ni) hanno minor interesse.

---

### Piombo, stagno, antimonio e metalli bianchi

Piombo. La maggior parte del piombo è estratta  
dalla galena. Questa si trova raramente pura nei  
suoi giacimenti, essendo accompagnata da blenda,  
da minerali di argento, da solfuri di rame e di fer,  
ro, ecc. Perciò l'estrazione del piombo è general,  
mente collegata con l'estrazione dell'argento. La  
presenza dell'antimonio in certi minerali di piom,  
bo, permette di preparare direttamente una lega  
di piombo e antimonio. Il piombo si determina  
ordinariamente come solfato, oppure viene separato  
come bisossido per elettrolisi (vedi: Ottoni).

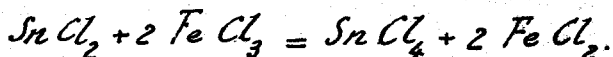
Antimonio - L'unico minerale importante di anti,  
monio è il trisolfuro o stibina  $Sb_2S_3$ . L'antimonio

non ha interesse che per alcune sue leghe specialmen-  
te col piombo (piombo duro) e con lo stagno (metalli  
bianchi). L'antimonio si può desare precipitandolo  
dalle sue soluzioni con idrogeno solforato e pesan-  
dolo allo stato di  $Sb_2O_3$  che si ottiene ossidando il  
solfo con acido nitrico; elettroliticamente precipi-  
tandolo con idrogeno solforato, sciogliendo il solfo  
di antimonio in una soluzione saturo di solfidra-  
to sodico ed elettrolizzando la soluzione con una cor-  
rente di 0,2 ÷ 0,5 Ampere. Sul catodo si deposita  
l'antimonio, mentre l'anodo si ricopre di solfo.

Stagno. Il solo composto importante per la prepara-  
zione dello stagno, è l'ossido che in natura forma  
il minerale cassiterite. Generalmente lo stagno è de-  
terminato come acido stannico che si ottiene edapo-  
rando una soluzione di un sale di stagno con aci-  
do nitrico e riprendendo il residuo con acqua.  
Questo metodo è applicabile al metallo e alle sue le-  
ghe (escluse quelle con l'antimonio), ma non ai  
minerali, perché questi contengono moltissime im-  
purezze (silice, ecc.) che non sono solubili in acido  
nitrico.

Lo stagno si può anche determinare volumetri-  
camente col cloruro ferrico, con l'iodio, col perman-  
ganato, o col bicomato. Fra tutti questi metodi, il  
migliore dal punto di vista dell'esattezza e della  
rapidità è la titolazione con cloruro ferrico. Si  
riduce il sale di stagno a sale stannoso e volume-  
tricamente si determina la quantità di sale ferrico

(soluzione titolata) necessaria ad ossidarlo a sale stannico



Leghe di stagno e piombo. Vengono usate per saldature perché hanno un basso punto di fusione. Sono analizzate sciogliendo 1 gr. della lega in acido nitrico. Quando si è certi che non esistono più particelle metalliche, si evapora a secco, si unnetta con acido nitrico e si scioglie il nitrato di piombo per ebollizione con acqua. L'acido stannico è raccolto su un filtro e lavato fino a scomparsa della reazione acida nelle acque di lavaggio; il filtro è seccato, separato dal precipitato e calcinato in crogiolo di porcellana. Le ceneri sono trattate con poco acido nitrico che si evapora con precauzione. Si introduce allora nel crogiolo la massa principale di acido stannico, si calcina e si pesa. Nel liquido filtrato si precipita il piombo con acido solforico, oppure si elettrolizza direttamente la soluzione nitrica. (vedi: Piombo).

Metalli bianchi. Si hanno moltissimi tipi di metalli bianchi che vengono preparati per marcatissimi usi, per la loro inossidabilità, facile lavorazione e bassa fusibilità. Sono per lo più leghe di stagno, piombo e antimonio. Tra queste hanno speciale interesse i metalli per antifrizione. Perché una lega possa essere usata a tale scopo, deve soddisfare a certi

requisiti, come scarsa durezza (non deve consumare il metallo che supporta per attrito), deve avere una certa tenacità, una buona ma non eccessiva fusibilità, ecc. Satisfano a questi requisiti specialmente le leghe di antimonio e stagno. Si aggiunge spesso rame per aumentare la resistenza meccanica, o piombo per ridurre il prezzo, a scapito però della resistenza meccanica.

Il metallo Britannia è una lega contenente  $76 \pm 10\%$  di stagno,  $8 \pm 15\%$  di antimonio,  $2 \pm 15\%$  di rame e talvolta anche del piombo. Per analizzare un metallo bianco si aggiungono  $2 \pm 4$  gr. di acido tartarico, 12 cc. di acqua e 4 cc. di acido nitrico a 1 gr. della lega; quando il metallo è sciolto si aggiungono 4 cc. di acido solforico concentrato. Si scalda poi lentamente per eliminare l'acido nitrico senza decomporre l'acido tartarico. Si riprende con acqua, si filtra il solfato di piombo, si alcalinizza con soda caustica, si aggiungono 50 cc. di soluzione satura di solfuro di sodio, si filtra il solfuro di rame e nel filtrato si determina elettroliticamente l'antimonio prima, e poi, pure elettroliticamente, lo stagno. Nel caso si voglia determinare anche lo zinco (presente in certe leghe di antifrizione) si separano i solfuri di antimonio, stagno ecc. con idrogeno solforato in soluzione acida e nel filtrato si dosa lo zinco coi soliti metodi (vedi: Ottoni).

### Leghe di piombo e antimonio (piombo duro)

Orientano una durezza molto maggiore del piombo ord.

dinario. Talvolta si sostituisce all'antimonio l'arsenico che agisce analogamente. Queste leghe contengono dal 10 al 25% di antimonio che può essere facilmente dosato sciogliendole in acido nitrico: l'antimonio viene ossidato da questo ad acido antimonico che è insolubile in acido nitrico concentrato. Questo metodo di separazione dell'antimonio vale solo se è assente lo stagno.

---

### Alluminio e sue leghe

L'alluminio commerciale è un prodotto a vari gradi di purezza che può contenere dal 96 al 99,9% di metallo puro. La sua analisi in generale è limitata alla determinazione del ferro e del silicio, solo in qualche raro caso si determina il contenuto in ferro e in azoto. Il silicio è contenuto nell'alluminio sia sotto forma grafitica che chimicamente combinato. Per l'analisi si scioglie 1 gr. del metallo in alcuni cc. di una miscela di acido nitrico, cloridrico e solforico. Si riscalda fino a sviluppo di fumi bianchi, si riprende con acqua e si filtra la silice con insolubilizzata. Nella soluzione si determina l'alluminio aggiungendo ammoniaca in piccolo eccesso, si filtra il precipitato fioccoso di ferro e di alluminio, si lava con acqua bollente, si secca e si calcina. Dal peso del precipitato composto di ossido di alluminio e di ossido di ferro si deve detrarre il peso di qui

consumare  
adere una  
cessida funi,  
specialmen-  
aggiunge spes-  
meccanica,  
ito però del,

rente 76-90%  
i rame e  
un metallo  
itario, 12cc.  
della lega;  
4 cc. di aci-  
entamente  
upore l'a,  
si filtra il  
a caustica,  
di solfuro  
nel filtra-  
timonio pri-  
agno. Nel  
(presente  
ano i solfu-  
eno solfora-  
tesa lo più,

1°o d'oro)  
2° piombo or,

stintino. Per determinare il ferro si scioglie 1 gr. di metallo nello stesso modo, si evapora fino a sviluppo di fumi bianchi per scacciare l'acido nitrico, si riprende con acqua, si riduce con zinco il ferro a sale ferroso, e si titola con permanganato.

Ferroalluminio. Oltre alle leghe contenenti solo ferro e alluminio, se ne trovano in commercio di quelle che contengono anche silicio. Per determinare solo il ferro, si attacca il metallo con acido solforico fuori del contatto dell'aria e si titola la soluzione attenuata con una soluzione titolata di permanganato che ossida il sale ferroso a ferrico.

Leghe leggere (magnotio, ektoron). Hanno assunto grande interesse specialmente per l'industria, perchè accoppiano a una grande leggerezza (densità  $2 \div 2,5$ ) una forte resistenza meccanica. Per l'analisi di queste leghe costituite principalmente da alluminio e magnesio, si scioglie 1 gr. di esse nella miscela acida precedentemente indicata, si separa la silice, si precipita il rame con idrogeno solforato e il filtrato si diluisce a 500 cc. Si titola il ferro contenuto in 200 cc.; il ferro contenuto nei 300 cc. rimanenti è ossidato con acqua di bromo, e, dopo neutralizzazione con ammoniaca, si precipitano simultaneamente l'idrato di ferro e di alluminio con una soluzione concentrata di acetato d'ammonio. Nel liquido filtrato si precipita il magnesio come fosfato ammonico magnesiacco.



glie 1 gr. di  
- sviluppo  
itrico, si si  
il ferro a  
to. ●

eventi solo  
scio di quel  
minare  
scido solfo  
itola la so,  
sta di per  
irico.

ore). Hanno  
l'idropione,  
egza (den  
rica. Per  
ipalmente  
di esse  
ndicata, si  
e idrogeno  
... Si titola  
ntemente nei  
i bromo, e,  
i precipita  
di allumi  
cetato d'am  
magnesio

Bronzi di alluminio - Sono leghe di alluminio e rame usate per la loro leggerezza, sufficiente resistenza meccanica e facilità di fusione. Alcune però presentano l'inconveniente di essere auto deformabili col tempo per effetto di trasformazioni interne dovute a instabilità di composti intermetallici che si scindono in nuove fasi. In esse si determinano comunemente lo zinco, il rame e l'alluminio.

---

### Argento e sue leghe

L'argento può essere determinato per via secca e per via umida.

Determinazione per via secca - La determinazione per via secca è comoda quando si devono analizzare minerali e leghe povere di argento ed è tuttora impiegata con risultati soddisfacenti. A questo scopo si fonde in una piccola capsula porosa detta coppella (formata da fosfati di calcio o da miscela di magnesio e alluminio), del piombo e di si fa cadere sopra una quantità pesata della lega da esaminare. Continuando a riscaldare convenientemente il piombo, il rame e gli altri metalli contenuti nella lega si ossidano. L'ossido di piombo fonde, discioglie gli altri ossidi e viene assorbito dalla coppella, mentre l'argento insieme agli altri metalli nobili oro e platino, rimane allo stato di bottoni metallici che, a raffreddamento e lavaggio adempiti, si pesa.

Determinazione per via umida. Si scioglie la lega in acido nitrico e si precipita l'argento allo stato di cloruro con una soluzione di cloruro sodico e si dosa per pesata o per via volumetrica, usando una soluzione a titolo noto di solfocianato di ammonio.

Leghe di argento e rame. Per le monete e per vasellame, non si usa argento puro che è troppo molle, ma si adoperano leghe a diverso tenore di rame che formano soluzioni solide con l'argento. Le monete francesi hanno un titolo di  $895 \div 900$ ‰; quelle inglesi  $900$ ‰; quelle degli Stati Uniti d'America e quelle italiane  $900$ ‰. In queste leghe si determina l'argento scorificandolo con piombo e sottoponendolo alla coppellazione, oppure sciogliendolo in acido nitrico e dosando l'argento volumetricamente. Per determinare il rame, si precipita prima l'argento con acido cloridrico, e poi nel filtrato il rame con idrogeno solforato o elettricamente.

Leghe di argento e oro. Formano l'oro verde che contiene  $700 \div 730$ ‰ di oro; esistono però in commercio molti altri tipi aventi colori variabili dal giallo al bianco, e che contengono anche percentuali diverse di rame a seconda degli usi a cui sono venute impiegate. Per analizzarle si tratta una quantità pesata della lega con acido nitrico: l'argento si scioglie, mentre l'oro rimane allo stato metallico indisciolto e viene filtrato, lavato, calcinato e pesato. Nel filtrato si determina l'argento, precipi-

scioglie la  
allo stato  
adico e si  
undo una  
manis.

rete e per  
rioppo mol,  
i rame  
Le mane,  
quele  
America  
si deter,  
e sottopo,  
endole in  
camente.  
mol'ar,  
ato il ra,  
ente.

no verde  
seno in  
dariatibili  
be percen,  
a mi de,  
tratta  
nitrico:  
o stato  
nato e  
precipi,

-199-

tando come cloruro. Si deve notare però che le leghe di argento ed oro sono solubili parzialmente in acido nitrico, solo se la percentuale di oro è minore del 25%; in tal caso tutto l'argento si scioglie e rimane un residuo pulverulento di oro metallico. Se invece la percentuale di oro è maggiore del 25%, l'attacco dell'acido nitrico è solo superficiale e incassato; in questo caso si fonde la lega con una quantità di argento tale da ridurre la percentuale di oro a meno del 25% (operazione detta inquartamento), la si lamina e si sottopone all'attacco con acido nitrico.

### Leghe di argento e mercurio (amalgama)

Si determina il mercurio per calcinazione e nel residuo calcinato si dosa l'argento volumetricamente. Si può anche sciogliere la lega in acido nitrico concentrato riscaldando all'ebollizione, e precipitare poi dalla soluzione diluita e fredda l'argento con acido cloridrico. Nel filtrato si determina il mercurio.

Leghe di argento e piombo. Il piombo grezzo ottenuto dai minerali argentiferi può contenere 0,1 ÷ 1% di argento che conviene estrarre. Se la lega è ricca di argento, si può ricorrere per l'estrazione di questo alla cospellazione; se è povera si aggiunge dello zinco che è solubile nel piombo solo allo stato fuso, ma non allo stato solido e che durante la solidificazione si separa per primo alla superficie, estraendo tutto l'argento.

Generalmente l'analisi si fa per cappelazione. Si può anche sciogliere la lega in acido nitrico, neutralizzare la soluzione con carbonato di sodio e trattarla con cianuro di potassio in eccesso. L'argento resta in soluzione come cianuro doppio, mentre il piombo rimane come residuo. Si filtra il piombo che si può sciogliere in acido nitrico e dosare come solfato, e dal filtrato si separa il cianuro di argento con acido nitrico molto diluito e si pesa su filtro tarato.

---

---

## Concimi

Sotto questo nome si comprendono moltissime sostanze vegetali, o minerali che vengono impiegate per migliorare i terreni coltivabili e fornire alle piante quegli elementi necessari al loro sviluppo e di cui i terreni sono meno ricchi, e cioè l'azoto, l'acido fosforico e la potassa. Il loro valore commerciale è appunto determinato dal tenore di questi componenti e dalla forma sotto la quale sono combinati.

Siccome la vegetazione delle piante è limitata dalla quantità di quegli elementi che si trovano sotto forma assimilabile in difetto rispetto al bisogno, è inutile l'aggiunta di questi in proporzione tale da sofferire al continuo esaurimento nel terreno dove,

suto alla loro assimilazione da parte delle piante stesse. Prima di eseguire una concimazione sarebbe però più utile effettuare l'analisi del terreno, perché dai dati di questa si possono dedurre quali siano i concimi più appropriati per aumentarne la fertilità. Spesso però si trascura questa analisi, anche perché gli elementi necessari alla vita delle piante e di cui i terreni sono più spesso poveri, sono quasi sempre gli stessi, e cioè azoto, fosforo e qualche volta potassio.

La concimazione azotata è utile per accelerare lo sviluppo delle piante, specialmente delle parti fogliacee e di quelle che contengono molte sostanze albuminoidi. Per lo sviluppo invece del frutto e dei semi è necessaria la concimazione fosfatica. Il problema della concimazione dei terreni è un problema di grande importanza specialmente per l'Italia che è un paese prevalentemente agricolo, perché per vincere la così detta battaglia del grano che oggi si combatte, è più utile e più facile per accrescere la produzione totale, aumentare la produzione unitaria che estendere la coltivazione.

Più che l'analisi completa del terreno, che richiede molto tempo, per conoscere il suo fabbisogno di elementi concimanti, è utile conoscere la reazione del terreno. È necessario sapere se il terreno è costituito da componenti a carattere basico (terreni calcarei, dolomitici, ecc.), neutro (argille

me. Si può  
centralizza  
cattarla  
sto resta  
e il piom  
cubo che  
come sol.  
argento  
filtro ca.

ne sostan  
è per mi  
e piante  
, e di cui  
, l'acido  
resciale  
sti can  
combinati.  
limitata  
rodano  
il bisogno,  
tale da  
eno domi.

e marne) o acido (terreni contenenti silice colloidale, acidi umici frequenti nelle regioni umide e clima freddo).

D'altra parte conoscere se il terreno è sabbioso o se contiene notevoli proporzioni di colloidi (argille, acidi umici, ecc.) che esercitano un notevole potere assorbente sui sali minerali, è necessario, affinché, con concimazioni ripetute, non si finisca con l'essaltare la reazione del terreno, con danno per lo sviluppo dei vegetali; ai terreni basici, bisogna infatti fornire concimi il cui radicale non assorbito è acido ( $SO_4$ ,  $(NH_4)_2$ ,  $KCl$ , perfosfati, ecc. e non scorie Thomas troppo basiche, nitrato di calcio, nitrato di sodio, ecc.). L'inverso per i terreni acidi.

Il concime maggiormente usato è il fosfato di calcio somministrato al terreno in forma assimilabile dalle piante nei perfosfati o nelle scorie Thomas. Di grande importanza sono pure i concimi azotati fra i quali sono da annoverare il nitrato di soda del Chile, il nitrato di potassio e i nitrati di Norvegia; i concimi ammoniacali che comprendono il solfato, il nitrato e il fosfato di ammonio, la calcio cianamide; i concimi contenenti azoto organico di origine animale o vegetale, e i concimi composti. I concimi potassici comprendono il solfato e il cloruro di potassio, la kainite, il bartsaltz, la leucite.

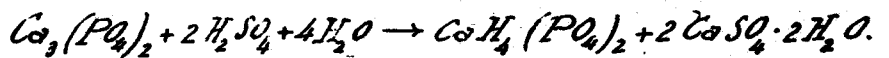
Concimi fosforici - Superfosfati minerali -  
Si ottengono dal trattamento delle fosforiti con acido

ti silice colloidale,  
 in unione a di-  
 eno e sabbioso o  
 allodi (argille,  
 notevole potere  
 essario, affinché,  
 misca con l'e,  
 danno per lo  
 ci, bisogna infatti,  
 non assorbito  
 e non scorie  
 clcio, nitrato di  
 acidi.  
 il fosfato di  
 forma assimilabile,  
 alle scorie  $CaSO_4$ ,  
 ure i concimi  
 re il nitrato  
 mio e i nitrati  
 li che compren-  
 di ammonio,  
 eventi ap-  
 le, e i concimi  
 rendono il sol-  
 è, il bartsaltz,

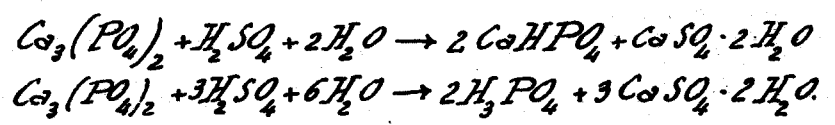
solfurico. Queste sono costituite principalmente da fos-  
 sfato tricalcico e da carbonato di calcio; comprea-  
 dono sempre, in quantità più o meno grande, gli  
 elementi dell'argilla e piccole quantità di fluoruri.

Le fosforiti, rocce secondarie che si trovano ab-  
 bondanti in Tunisia, hanno una origine molto di-  
 scussa. In esse sono contenute frequentemente  
 denti di squali e fossili e i geologi ritengono che  
 i loro vasti giacimenti non siano che immensi ci-  
 miteri dovuti ad escrementi di animali marini.

Le fosforiti non possono venir usate tali e quali  
 come concimi, sebbene se ne sia tentato più volte  
 l'uso macinandole molto finemente, perché agisco-  
 no troppo lentamente, non venendo assorbito il fosfo-  
 ro tricalcico naturale dalle piante che con grande  
 lentezza. Per avere il fosforo sotto forma solubile, e  
 quindi assimilabile, si trattano con acido solforico  
 a 55 Bé (acido solforico ordinario delle camere di  
 piombo) affinché il fosfato tricalcico della fosforite si  
 trasformi in fosfato monocalcico:



Spesso contemporaneamente si forma del fosfato dicalcico  
 e dell'acido fosforico libero, secondo le reazioni:



Per lo più il perfosfato minerale è però una miscela di  
 ortofosfato monocalcico e di ortofosfato dicalcico. Il pri-  
 mo è solubile in acqua, il secondo no, ma si am-

rienerati-  
 riti con acido

molte che anche questo agisca come fertilizzante, perche è disciolto da certi acidi o da certi sali organici che le radici delle piante possono secernere.

### Determinazione dell'acido fosforico totale.

Per la determinazione dell'acido fosforico nei superfosfati, si opera nel seguente modo: si stacciano 50 gr. di concime attraverso uno staccio a maglie di 1 mm., se ne pesano 1,5 gr. che si stemperano con acqua in un mortaio di vetro. Dopo un minuto di riposo si decanta sopra un filtro senza pieghe e si raccoglie il filtrato in un pallone continuando a ledare per decantazione fino ad ottenere 150 cc. di soluzione. Si possono a questo punto fare due determinazioni distinte:

1<sup>a</sup>) Determinazione dell'acido fosforico solubile in acqua (fosfato marocchino). Si prendano 100 cc. della soluzione precedente, vi si aggiungano 20 cc. di citrato di ammonio per evitare la precipitazione del fosfato di calcio, 50 cc. di ammoniaca e 10 cc. di una soluzione di cloruro di magnesio. Si agita, si lascia 12 ore in riposo e poi si filtra il fosfato ammonico magnesico e lo si lava con acqua contenente 30% di ammoniaca. Il precipitato viene essiccato, calcinato e pesato. Se il pirafosfato magnesico, che così si ottiene, non è bianco, si unnetta con acido nitrico che si elimina poi per debole riscaldamento.

2<sup>a</sup>) Determinazione dell'acido fosforico solubile in citrato di ammonio (fosfato siciliano). Si introduce il filtro, contenente il prodotto lavato con acqua,



zzante, per,  
-certi sali  
no secernere.

fosfate.

si superfo-  
iano 50 gr.  
ce di 1 mm.,  
e acqua in  
ri riposo si  
i raccoglie  
ledare per  
soluzione.  
inazioni

fosfo solubile

in 100 cc.  
e 20 cc. di  
soluzione del  
10 cc. di  
agita, si  
fosfate am-  
contenen-  
diene essi,  
magneriaci,  
con acido  
lamente.

fosfo solubile

1. Si intro,  
con acqua,

in un pallone da 150 cc. con 60 cc. di citrato di am-  
monio, si lascia in riposo dodici ore, si porta a bol-  
lore, si agita e si filtra. Si prendano 100 cc. di que-  
sta soluzione e si precipitano col metodo precedente,  
ma senza aggiungere ulteriore citrato di ammonio.

Determinazione dell'acido fosforico solubile  
in acqua e in citrato di ammonio. Volendo, per sem-  
plicità, riunire in una unica determinazione queste  
due forme di acido fosforico, si riuniscono 100 cc. del-  
la soluzione proveniente dal lavaggio acquoso e 100 cc.  
di quella proveniente dal trattamento col citrato di  
ammonio, e si precipitano contemporaneamente.

Determinazione dell'acido fosforico insolubile  
in acqua e in citrato di ammonio. Si scioglie il  
residuo, insolubile nei precedenti reattivi e costituito  
da fosfato tricalcico, in acido nitrico; si filtra e nel  
filtrato si precipita l'acido fosforico come fosforo-  
sibdato ammonico.

Polvere d'osso e perfosfati d'osso. Spesso co-  
me concimi si utilizzano anche le ossa, sgrassate, in  
polvere, contenenti 18 ÷ 22% di acido fosforico tota-  
le e 3 ÷ 4% di apato. Esse agiscono molto lentamen-  
te, ma meglio della fosforite macinata. Il perfo-  
sfato di osso si prepara analogamente a quello mi-  
nerale; contiene in più piccole quantità di apato e  
si analizza per quanto riguarda l'acido fosforico so-  
lubile, nel modo già indicato per le fosforite.

Fosfato precipitato, superfosfato concentrato. Il fosfato

precipitato è un sottoprodotto delle fabbriche di gelati, ne che si può anche ottenere dai fosfati naturali; è costituito da fosfato bicalcico. Il superfosfato doppio si ottiene trattando il fosfato bicalcico con acido solforico. Ha il vantaggio sul superfosfato comune di contenere meno gesso e quindi più acido fosforico solubile. Contiene 40 ÷ 45% di acido fosforico solubile in acqua e 4 ÷ 5% di acido fosforico solubile in citrato di ammonio.

Scorie di defosforazione. Sono dei sottoprodotti dell'industria dell'acciaio. Nelle scorie Thomas il tenore in acido fosforico varia dal 10 al 20%. Le scorie non contengono fosfato monocalcico né bicalcico, contengono però del fosfato basico di calcio  $(Ca_2P_2O_7)$  o  $(PO_4)_{-2}^{Ca} - O - Ca - PO_4$  il quale reagisce lentamente con l'acqua e con l'anidride carbonica dando del fosfato tricalcico molto suddiviso, lentamente assimilabile dalle piante. Agiscono da concime a lento effetto e sono da raccomandarsi specialmente nei terreni acidi. Le scorie Martin sono poco solubili in acido citrico, le scorie Thomas sono molto solubili in questo (almeno il 75%). Per determinare l'acido fosforico in esse contenuto, si trattano 2 gr. di scorie con 15 cc. di acido cloridrico riscaldando per 10 minuti in bagno di sabbia, si aggiungono 10 cc. di acido nitrico e si versa la soluzione in una capsula di porcellana ove viene evaporata a secco per rendere insolubile la silice. Si riprende il residuo con 10 cc. di acido cloridrico, si riscalda alcuni minuti, si diluisce con acqua calda fino a 200 cc., si filtra e si prelevano 100 cc. del filtrato. Si aggiungono a questi

40 cc. di citrato di ammonio, 50 di ammoniaca e 10 di miscela magnesiana. Si filtra, si calcina e si pesa.

Concimi potassici. Cloruro di potassio.

Il cloruro di potassio è il concime potassico più comunemente usato; il potassio è il solo elemento che conviene dosare e comunemente lo si determina come perclorato. Si sciolgono in acqua 50 gr. del cloruro in esame, si diluisce la soluzione a un litro e con una pipetta graduata se ne prelevano 20 cc. corrispondenti a 1 gr. di sostanza. Si aggiunge a questa una soluzione satura di nitrato di bario: si precipita con l'acido solforico che si trova sempre nei cloruri. Si concentra a 5 cc., si aggiungono 5 cc. di acido nitrico e si evapora in una capsula a piccolo volume per eliminare il cloro che potrebbe dare noia nella trasformazione della potassa in perclorato. Dopo concentrazione, si aggiunge una soluzione di acido perclorico e si evapora a secco in bagno di sabbia finché non si vedono più fumi bianchi dovuti all'acido perclorico in eccesso. Dopo raffreddamento si versa nella capsula dell'alcool al 95% che scioglie i perclorati di sodio, di bario, di calcio, ecc., mentre il perclorato di potassio insolubile rimane nel residuo. Si filtra e il precipitato raccolto è sciolto in acqua bollente ed evaporato in una capsula tarata. Quando l'evaporazione è finita e non si vedono più fumi bianchi, si scalda a 150° per 10 minuti, si lascia raffreddare in essiccatore e si

di gelati naturali;  
ato doppio  
do solforico.  
ntere me.  
Contiene  
4 ÷ 5% di

prodotti del  
so il tenore  
scorie non  
contengono  
Ca - O - CO<sub>2</sub> - PO<sub>4</sub>  
con l'ami  
molto sud.  
Oggetti  
randarsi  
Partin sono  
sono molto  
rinare l'a  
gr. di sco  
per 10 mi  
cc. di sci  
capsula di  
rendere  
con 10 cc.  
iti, si dis  
lbra e si  
a questi

peso. L'aumento di peso della capsula, corrisponde al perclorato di potassio.

Sali di Stassfurt. I sali di Stassfurt sono costitu-  
titi da cloruri, specialmente carnallite che è un  
sale doppio di potassio e magnesio  $Mg K_2Cl_3$  e silvinita,  
cloruro di potassio e sodio, e da solfati come la kainite,  
solfato doppio di potassio e magnesio. Per la determi-  
nazione del potassio il miglior metodo consiste nel-  
la precipitazione come cloroplatinato che può venir  
pesato dopo essiccamento a bassa temperatura.

Concimi azotati nitrici - Fra questi occupa il pri-  
mo posto il nitrate di sodio del Chile il cui tenore  
minimo di azoto deve essere del 15%. Il metodo ge-  
neralmente usato per la determinazione dell'azoto  
in questo concime, è basato sulla trasformazione  
completa, per azione di una soluzione cloridrica  
di cloruro ferroso, dell'acido nitrico in biossido di  
azoto che si raccoglie allo stato gassoso misuran-  
done il volume. Siccome per ogni molecola di  
acido nitrico si ha una molecola di ossido di azo-  
to, ad 85 gr. di nitrate di sodio corrisponderanno,  
a 0° C. e 760 mm. di pressione, 22,4 litri di bios-  
sido di azoto.



Quando i concimi nitrati contengono dei carbonati  
stabili, l'acido carbonico che si sviluppa insieme al  
biossido di azoto, può aumentare il volume di questo

conducendo quindi a risultati troppo alti: in tal caso è necessario procedere all'eliminazione dell'acido carbonico prima della determinazione dell'acido nitrico.

Per la determinazione dell'acido nitrico col nitrometro: vedi Acido nitrica

Nitrato di calcio - Viene ottenuto in Svezia per fusione con calce dei vapori nitrosi ottenuti per sintesi diretta degli elementi mediante l'arco voltaico. Il suo titolo in azoto viene determinato coi soliti metodi.

Concimi azotati ammoniacali - Sebbene le piante assorbono soltanto l'azoto nitrico, si usano molto e con ottimi risultati anche i concimi azotati ammoniacali. Questi, analogamente ai sali di potassio, presentano il vantaggio di poter essere facilmente trattenuti dai colloidi del terreno, a differenza dei sali sodici. Inoltre per azione dei batteri nitrificanti, vengono trasformati in nitrati, che sono forniti poco alla volta alle piante. Sono quindi concimi a più lento effetto, ma più duraturi.

Solfato di ammonio. Era fino a pochi anni fa un sottoprodotto assai importante delle fabbriche di gas illuminante e di coke metallurgico; oggi si ottiene principalmente dall'ammoniaca sintetica.

risponde

sono costosi  
e silvinita,  
e la kainite,  
determina  
siste nel  
no denir  
ca.

spa il più  
ni tenere  
metodo ge  
tell'azoto  
inazione  
leridrica  
ossido di  
misuran  
cola di  
do di azo  
teranno,  
i di bios

10+10

ribanati  
insieme al  
di questo

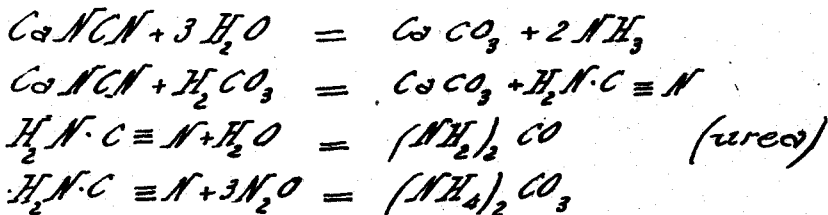
Allo stato puro contiene 26% di ammoniaca, corrispondente a 21,5% di azoto. La sua percentuale commerciale di azoto, varia dal 20 al 21%; talvolta viene mescolato con cloruro o solfato di sodio.

Fosfato di ammonio. - Da pochi anni si è iniziata la fabbricazione del fosfato di ammonio su larga scala industriale, onde ottenere un concime completo molto ricco. Il fosfato di ammonio infatti contiene 28% di azoto e 50% di acido fosforico. Si ottiene riducendo la fosforite con carbone nel forno elettrico e il fosforo che distilla si fa reagire con vapor d'acqua per ottenere acido fosforico e idrogeno. L'idrogeno purificato viene impiegato per la sintesi dell'ammoniaca che viene salificata con l'acido fosforico.

Nitrato di ammonio. - È più ricco di azoto (fino al 40%), e in Europa, dato lo sviluppo dei processi sintetici per la produzione dell'ammoniaca, ha finito col sostituire quasi completamente il nitrato di sodio del Chile. Per determinare nel nitrato di ammonio l'azoto totale, si scioglie in un pallone da un litro 20 gr. di sostanza in 800 cc. di acqua, si porta a volume e si filtra. Si introducono in un pallone, munito di refrigerante, 50 cc. del filtrato insieme a 250 cc. di acqua, 5 cc. di alcool, 2 gr. di lega di Deward (cromo 50%, zinco 5%, alluminio 45%) e 20 cc. di una soluzione di soda di densità 1,30. Si riscalda prima lentamente e poi per

mezz'ora all'ebollizione e si raccoglie il distillato in una soluzione di acido solforico normale. Si ottiene così la somma dell'azoto nitrico e di quello ammoniacale. In altri 50 cc. del filtrato si determina invece l'azoto ammoniacale mediante distillazione con magnesia. La differenza fra queste due determinazioni dà l'azoto nitrico.

Calcio cianamide. - La calcio cianamide ha una percentuale minima di azoto del 15% e in commercio viene distinta in due qualità: una qualità ordinaria contenente 15 ÷ 16% di azoto e una qualità superiore al 17 ÷ 20% di azoto. È un concime a lento effetto (usato per concimazioni autunnali) assai apprezzato. Si ottiene al forno elettrico facendo passare una corrente di azoto su carburo di calcio rovente. Con l'acqua dà:



In tutti questi concimi l'azoto ammoniacale viene determinato liberando l'ammoniaca con una base fissa e distillando; l'ammoniaca che si svolge viene raccolta in una soluzione titolata di acido solforico. Dalla diminuzione di acidità di questo, si risale alla percentuale di azoto ammoniacale contenuto nelle sostanze in esame.

ca, corria  
attuale con  
; talvolta  
solio.

si è inizia  
no su lar  
cime con  
fatti con  
rico. Si ot  
re nel forno  
agire con  
co e idrogeno.  
la sintesi  
on l'acido

zoto (fino  
ei processi  
riaca, ha fi  
il nitrato  
il nitrato di  
un pallone  
c. di acqua,  
ducano in  
c. del filtra  
lecol, 2 gr.  
5%, allumi  
soda di den  
ate e pri per

Concimi misti - Concimi potassici organici.  
(Guano, ecc.). Per determinare in questi la potassa, si inceneriscono al rosso scuro 20 gr. di sostanza in una capsula, si trattano le ceneri con acido cloridrico e si evapora a secco. Il residuo è ripreso con acqua bollente, versato in un pallone da mezzo litro, portato a volume e filtrato: 100 cc. del filtrato sono trattati a caldo con idrato di bario in polvere fino a forte reazione alcalina e poi con un eccesso di soluzione di carbonato di ammonio. Dopo raffreddamento si diluisce a 200 cc. e si filtra. Si evaporano a secco in una capsula di platino 100 cc. del filtrato, si calcina per eliminare i sali ammoniacali e si tratta il residuo con cloruro di platino. La quantità di cloroplatinato ottenuto, moltiplicato per 19,4 dà la percentuale di potassa contenuta nella sostanza in esame.

Concimi azotati organici (guano). Si ha una serie numerosissima di concimi organici usati in agricoltura da molto tempo, e cioè concimi vegetali, residui di certe lavorazioni industriali, concimi animali, letame, guano, ecc. Essi contengono azoto nitrico, ammoniacale e organico, fosforo, sali potassici, ecc. Parzialmente però, pur essendo dei concimi completi, contengono gli elementi fertilizzanti nei rapporti richiesti dalla vegetazione; spesso mancano di fosforo ed abbondano in azoto. Il loro valore commerciale si può determinare fissando il prezzo per unità percentuale di azoto, fosforo e potassa.



organici.

La potassa, sostanza in cido cloridrico con a mezzo litro del filtrato bario in peso con un esemplare. Dopo si filtra di platino re i sali ammoniacali di ossido di potassa

o). Si ha un miscela usata concimanti industriali, con i contengono fosforo, sali endo dei concimanti fertilizzanti; spesso azoto. Il fosforo fissano il fosforo e potassio

### Miscela di azoto organico e ammoniacale.

Per la determinazione dell'azoto, si tratta 1 gr. della sostanza col metodo di Kjeldahl. Si ottiene così l'azoto totale. L'azoto ammoniacale viene invece determinato sciogliendo in acqua 20 gr. di sostanza, diluendo a un litro, filtrando e distillando con magnesia 50 cc. del filtrato. Per differenza si ha l'azoto organico.

### Miscela di azoto nitrico, ammoniacale e organico.

In queste l'azoto nitrico e ammoniacale viene determinato col metodo di Kjeldahl; l'azoto nitrico si determina invece con la lega di Devard (vedi: nitrato ammonico) dopo eliminazione dell'azoto ammoniacale per riscaldamento con acido e riduzione dell'ammoniaca volatile. La differenza: azoto ammoniacale + organico - ammoniacale, dà l'azoto organico.

---

---

## Argille e terre

Le argille hanno come costituenti essenziali silicati basici di alluminio, provenienti dall'alterazione di rocce, di ferro, e silicati o carbonati alcalino terrosi, ecc. Per l'azione meccanica delle intemperie (gelo, disgelo, ecc.) che disgregando le rocce facilita l'azione chimica dell'ossigeno atmosferico, dell'anidride carbonica e dell'umidità, i silicati naturali di calcio, alluminio, magnesio, ferro, ecc. che costituiscono gran parte delle rocce primarie, si sono alterati

ti profondamente. Come prodotto ultimo dell'alterazione, se i silicati originari non contenevano o contenevano pochissimo ferro, si ha il caolino che corrisponde approssimativamente alla formula  $Al_2Si_2O_7$ , sostanza bianca, porosa, usata spesso come decolorante per il forte potere assorbente a ragione del suo stato colloidale, come materia prima per la fabbricazione di porcellane, di vetri, ecc. Se invece i silicati originari erano ricchi di ferro, si hanno dei silicati misti di alluminio e ferro  $[(AlFe)H_2SiO_4 \cdot nH_2O]$  che costituiscono le comuni argille. Il calcio e il magnesio contenuti nelle rocce primitive, trasformati in carbonati, rendono le argille più o meno marnose; la silice rimane invece inalterata e la smagrisce. Inoltre nel terreno insieme alle sabbie per lo più silicee, possono essere contenute notevoli quantità di titanio, sali solubili di potassio, ecc., trattenuti dalle argille per il loro potere assorbente. Le argille costituiscono uno dei componenti principali dei terreni agricoli.

L'analisi completa dei terreni per determinare il valore agricolo e per stabilire le correzioni e concimazioni più utili per aumentarne la fertilità, è un argomento troppo speciale per essere trattato nel nostro corso. Diremo quindi soltanto dell'analisi delle argille per i loro impieghi industriali, specialmente per la fabbricazione di laterizi, ecc.

Per le argille si hanno due tipi di procedimenti analitici: chimici e meccanici. Con l'analisi chimica si determinano le percentuali di allumina, ferro e silice contenuti nell'argilla, ma

essa serve male a dedurre le proprietà di questa, perché occorre sapere anche le forme sotto cui tali componenti sono presenti. Molto maggiore importanza ha invece l'analisi meccanica con la quale si stabilisce il rapporto fra sabbia e argilla, rapporto di grande importanza per i materiali adibiti ad esempio alla fabbricazione dei cementi, perché le sabbie rimangono estranee alle reazioni che si compiono durante la cottura.

L'analisi meccanica si effettua con la lèvigazione che, per mezzo della differente velocità di caduta delle particelle sospese in acqua, permette di separare le più fini (argilla) da quelle più grosse (sabbia). Si hanno apparecchi di lèvigazione formati da tanti recipienti a forma di tronco di cono nei quali dal basso entra dell'acqua che esce dall'alto. Nel più piccolo di questi si spappola la terra da esaminare. La sabbia grossa resta nel primo recipiente. Negli altri, in cui man mano diminuisce la velocità dell'acqua, si separano le particelle di densità minore. L'argilla viene trascinata via in sospensione più o meno collaudale. Osservando le varie frazioni separate, si ha per differenza il peso di questa.

L'analisi chimica delle argille si eseguisce come quella dei silicati, con la differenza che l'argilla è più facilmente solubile che non le rocce primarie (vedi metodi dei colori). Come per questi si scioglie il campione in acido cloridrico e si raccoglie in un apparecchio di assorbimento l'anidride

ll'altera  
no o con  
che corru  
Al. H. Si. O.  
colorante  
el suo stato  
bbricazio  
silicati o i  
si silicati  
H<sub>2</sub>O] che co  
magnesio  
vati in car  
rose; la si  
isce. Inoltre  
silicee, pos  
titanio,  
le argille  
tituiscano  
ni agricolt  
terminare  
e concima  
è un ar  
nel nostro  
ini delle  
cialimen

cedimen  
l'analisi  
di silu  
illa, ma

carbonica che si svolge. Si determinano l'allumina, il ferro e la silice solubile che prodengono dall'argilla, mentre il residuo insolubile in acido cloridrico rappresenta la sabbia silicea. L'acqua igroscopica è data per perdita di peso alla calcinazione a  $130^{\circ}$ , quella combinata dopo riscaldamento a  $400^{\circ}$ , l'anidride carbonica a  $900^{\circ}$ .

Spesso, specialmente per le argille impiegate per la fabbricazione di refrattari, è utile conoscere anche la quantità di solfato e carbonato di calcio e di silicato di ferro presenti, poiché questi abbassano notevolmente la fusibilità formando dei vetri fusibili con la silice e l'allumina. Oggi si costruiscono mattoni refrattari da usarsi in ambienti acidi, costituiti quasi essenzialmente da silice con poca sostanza argillosa, ossido di ferro e calce, aggiunta come agglomerante, che possono essere usati fino a  $1800^{\circ}$  (mattoni Dines). Per temperature superiori ( $2000^{\circ}$  e più), ma in ambienti basici, si adoperano refrattari magnesiaci.

---

### Acidi inorganici

Gli acidi inorganici più importanti per le loro grandi applicazioni in moltissime industrie, sono l'acido solforico, l'acido cloridrico e l'acido nitrico.

Acido solforico. Si produce industrialmente al me,

todo delle camere di piombo o col metodo di contatto. Il primo procedimento fornisce solo un acido al 94% (acido delle Gloder) e un acido al 74 ÷ 75% (acido delle camere), mentre col metodo di contatto si può avere un acido al 100% di  $H_2SO_4$  e anche più ricco di anidride solforica.

L'acido solforico è uno dei prodotti chimici più importanti, perché serve in quasi tutte le industrie chimiche: per fosfati, industria acidi organici e inorganici, fabbriche di esplosivi e di materie coloranti, (in queste ultime viene spesso adoperato l'oleum), ecc.

Col metodo di contatto si fabbricano anche dei prodotti derivanti dalla miscelanza di acido solforico con percentuali variabili di anidride solforica, che danno sotto il nome di acido solforico fumante od oleum.

Il prodotto più comune è quello al 25% di anidride solforica libera; è anche usato quello al 60 ÷ 65% di anidride solforica libera; non vengono preparati invece acidi di composizioni intermedie perché sono solidi, alla temperatura ordinaria. Le temperature di fusione del sistema  $H_2SO_4$  sono indicate in figura 12.

Le principali impurezze dell'acido solforico sono prodotti nitrosi, piombo e arsenico che, per alcuni usi, come per la disaggregazione dei fosfati naturali nelle fabbriche di concimi artificiali, per la preparazione dell'acido nitrico ecc., non danno noia, mentre sono

mina, il  
zolla, non,  
presenta  
per perdi,  
ubbinata  
benica

rgate per  
ocere au,  
lacio e di  
assano no,  
i fusibili  
iscono  
i acidi,  
su poca  
aggiunta  
i a  
uperiori  
doperano

loro gran,  
no l'acido

te al me,

molto dannose per tutte quelle applicazioni in cui si richiede un elevato grado di purezza. Piccole

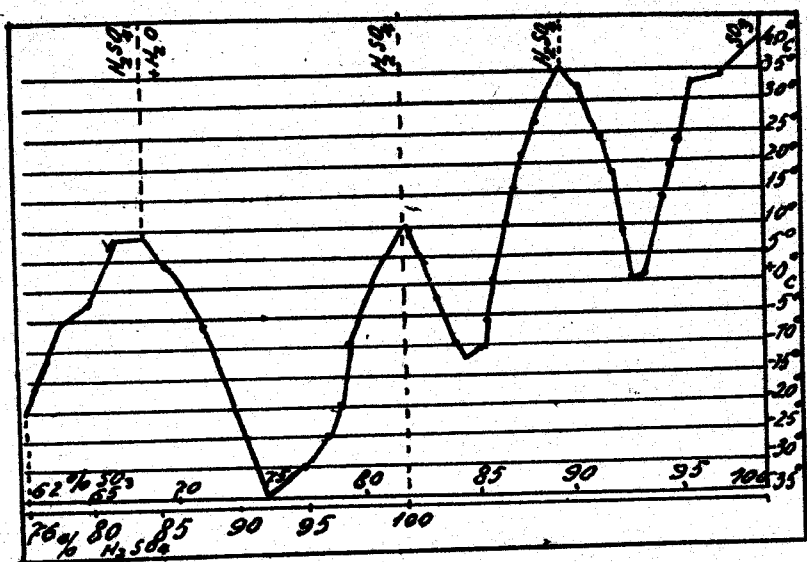
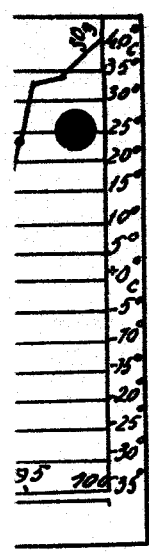


fig. 12.

quantità di vapori nitrosi sono sempre presenti nell'acido ottenuto con le camere di piombo e sono facilmente riconoscibili coi reattivi più sensibili per l'acido nitrico, come la brucina. Si osserva con questa una colorazione rossa. L'arsenico si trova specialmente nell'acido ottenuto per arrostitimento delle pirite e può venir dosato precipitandolo allo stato di solfuro con idrogeno solforato, mentre il piombo viene semplicemente determinato come solfato evaporando a secco un volume noto di acido. La presenza di piombo viene facilmente riconosciuta diluendo l'acido con acqua: il solfato di piombo che è disciolto nell'acido solforico concentrato per formazione di bisolfato, precipita per diluizione con acqua e si ha un intorbidamento.

ioni in cui  
za. Piccole



presenti nel,  
o e sono facil,  
ribili per l'a,  
da con questa  
roda special,  
mento delle  
allo stato  
re il piombo  
solfato ed apo,  
La presenza  
ta diluendo  
che è disciol,  
formazione  
acqua e si

L'acido solforico può essere anche impuro per sostanze carboniose sospese che provengono dal contatto con sostanze organiche od anche dal pulviscolo atmosferico ed allora assume una tinta scura o nerastra.

La ragione del suo basso prezzo, l'acido solforico è raramente sofisticato. L'unico prodotto che potrebbe servire a sofisticarlo è il solfato di sodio la cui aggiunta diminuisce però la densità dell'acido solforico (meno però che aggiungendo acqua). La sua presenza è facilmente riconoscibile evaporando a secco un po' di acido. La determinazione del titolo in acido solforico si eseguisce ordinariamente misurando semplicemente la densità con areometri, (vedi: tabelle di densità). Per l'oleum si deve tener presente che la densità aumenta fino a 56% di anidride solforica, e diminuisce per quantità maggiori.

Densità delle soluzioni di $H_2SO_4$				Densità dell'oleum			
Densità a 15°	Gradi Boumè	Densità a 15°	Gradi Boumè	Densità a 35°	SO <sub>2</sub> libera	Densità a 35°	SO <sub>2</sub> libera
1,000	0°	1,710	60°	1,8186	0	1,9772	56
1,095	12°,4	1,795	64°	1,8565	10	1,9738	60
1,190	23°	1,820	65°	1,8919	20	1,9502	72
1,285	32°	1,833	65°,6	1,9158	26	1,9251	80
1,385	40°,1	1,840	65°,9	1,9405	34	1,9046	86
1,500	48°			1,9612	42	1,8800	92
1,580	53°			1,9733	50	1,8488	98
1,655	57°			1,9760	54	1,8320	100

Per vedere se si è al di qua o al di là del massimo, basta diluire leggermente l'elemento con acido solforico: se la densità aumenta, vuol dire che si era in presenza di un acido contenente più anidride solforica dell'acido  $H_2S_2O_7$ .

Materie prime per la fabbricazione dell'acido solforico. Pirite. È un solfuro di ferro naturale che allo stato puro contiene 53,33% di zolfo. La pirite ha una grande importanza perché è largamente usata per la fabbricazione dell'acido solforico; per molti paesi poveri in zolfo, costituisce anzi l'unica materia prima impiegata. In Germania durante la guerra, mancando lo zolfo e le piriti, si preparò molto acido solforico dall'anidride solforosa ottenuta per riduzione del solfato di calcio naturale (gesso). Oggi si usano anche forni che arrostitiscono blendes, che richiedono più elevate temperature ed un certo consumo di combustibile per ottenere un buon rendimento di  $SO_2$ .

Di solito la pirite è mista in proporzioni variabili a ganga e ad altri minerali, specialmente di rame, arsenico, nichelio e cobalto, e non di rado anche argento ed oro. La determinazione più importante per la pirite è quella dello zolfo che si può dosare per via umida e per via secca. Col primo metodo (metodo di Lunge) si scioglie 1 gr. di pirite, finamente macinata in mortaio di agata, in una miscela di 20 cc. di acido nitrico e 5 cc. di acido cloridrico, aggiungendo un po' di clorato potassico



massimo, ba,  
do solforico:  
era in pre,  
vide solforica

dell'acido  
irale che al,  
La pirite ba  
rgamente u,  
solforico; per  
pi l'unica  
mia durante  
i, si preparò  
forosa ottenu  
turale (gesso).  
con blende,  
ed un cer,  
un buon

porzioni sa,  
perialmente  
non di rado  
ne più impor,  
che si può  
Col primo  
gr. di pirite,  
gata, in u,  
5 cc. di aci,  
rato potassico

-221-

che, dando luogo allo sviluppo di biossido di cloro  $ClO_2$ ,  
aumenta fortemente l'azione ossidante della mis-  
sela. Si evapora a secco in bagno-maria, si ri-  
prende con acqua acidulata con acido cloridrico, e  
si filtra per separare la ganga insolubile. Il filtra-  
to viene trattato con ammoniaca in piccolo eccesso  
per precipitare il ferro che è filtrato, calcinato e  
pesato. Nel liquido si precipita l'acido solforico, for-  
matosi per ossidazione dello zolfo della pirite, con  
cloruro di bario.

Per la determinazione dello zolfo per via secca,  
si mescolano 0,5 gr. di pirite con 6-8 gr. di perossido di sodio in un crogiuolo di ferro. Si ricopre la miscela con un leggero strato di perossido di sodio e si scalda dapprima leggermente, poi più energicamente fino a portare la massa a fusione. Si lascia raffreddare, si scioglie in acqua e nella soluzione con ottenuta, si determina l'acido solforico col metodo indicato precedentemente.

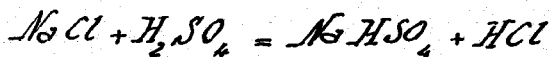
Il rame si determina per lo più nelle ceneri di pirite e può costituire un sottoprodotto che in certi casi conviene estrarre per lisciviazione acida delle ceneri e cementazione.

Zolfo - Viene usato per la fabbricazione dell'acido solforico nelle regioni lontane dalle miniere di pirite per la minor spesa di trasporto dell'unita zolfo. I suoi minerali possono contenere fino al 30% di zolfo, ma quelli ad alto tenore (sopra il 40%) sono rari. In generale si considerano ricchi

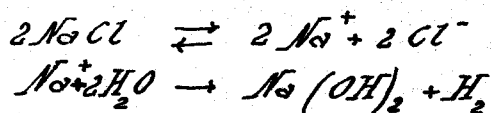
in minerali con 30÷40% di zolfo, buoni quelli con 20÷30%, ordinari quelli con 15÷20%, poveri quelli con meno del 15%. Lo zolfo grezzo è di colore giallo, talvolta trivente al grigio o al verdastro; alcune volte bruno per la presenza di bitumi.

Lo zolfo grezzo contiene ordinariamente 99% di zolfo. L'umidità raramente raggiunge in esso 0,1% e le impurezze (sostanze minerali, bitume) di solito non raggiungono il 2%. Lo zolfo raffinato e i fiori di zolfo, non devono contenere che quantità trascurabili di impurezze.

Acido cloridrico. Si ottiene per azione dell'acido solforico sul cloruro di sodio:



oppure per sintesi diretta utilizzando il cloro e l'idrogeno che si ottengono in quantità notevoli come sottoprodotto delle fabbriche di soda elettrolitica:



Le sue impurezze più frequenti sono: cloro, acido solforico, ferro che lo colora in giallo perché è sotto forma di cloruro ferrico, materie organiche, arsenico, ecc.

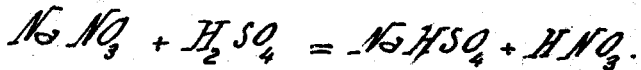
La presenza di cloro si riconosce aggiungendo ioduro di potassio e cloroformio: questo si colora in violetto. Esso è presente nell'acido cloridrico ottenuto sinteticamente per combustione del cloro con idrogeno.

Il ferro proviene dai recipienti che lo contengono.

dalle impurezze del grès; l'arsenico proviene dall'acido solforico ed è trascinato durante la fabbricazione, perché il cloruro di arsenico distilla insieme all'acido cloridrico.

L'acido cloridrico può essere sofisticato per aggiunta di cloruro di sodio che ha un basso prezzo commerciale. Questa sofisticazione si può riconoscere evaporando a secco un po' di acido. Il titolo in acido cloridrico si determina quantitativamente per via volumetrica (vedi: analisi volumetrica). Nei casi ordinari è sufficiente la determinazione della densità.

Acido nitrico. Ha un elevato valore commerciale e moltissime applicazioni: fabbricazione di esplosivi, coloranti, concimi nitrici, ecc. Fino a pochi anni fa veniva ottenuto quasi esclusivamente per azione dell'acido solforico sul nitrato di sodio:



La reazione può essere completata mediante riscaldamento con altro nitrato sodico con formazione di solfato neutro di sodio e di un'altra molecola di acido nitrico, ma in queste condizioni esse dà luogo a decomposizioni notevoli dell'acido nitrico.

Oggi si ottiene in grandi quantità direttamente per combustione dell'ammoniaca sintetica.

L'acido del commercio contiene sempre una certa quantità di acqua e il contenuto in acido reale si calcola dalla densità o dal grado Baumé.

i con 20-30%,  
v meno del  
lta viacente  
per la pres

99% di pol,  
0,1% e le  
lito non rag,  
fiori di pol,  
rabili di

dell'acido

o dell'idroge,  
me sottopro,

acido solfo,  
è sotto for,  
arsenico, ecc.  
ndo iduro  
a in diotetto.  
sto sintetica,  
ogeno.  
itengano a

L'acido a  $36^{\circ}$  Ré contiene  $\sim 53\%$  di acido nitrico, a  $48^{\circ}$  Ré contiene  $\sim$  il  $94\%$ . L'acido avente la densità massima 1,530, corrisponde ad un contenuto del  $99\%$ .

Nitrometro. L'acido nitrico si determina con grande rapidità e precisione, col nitrometro rappresentato in fig. 13. Esso consta di due tubi di vetro di cui uno è graduato,

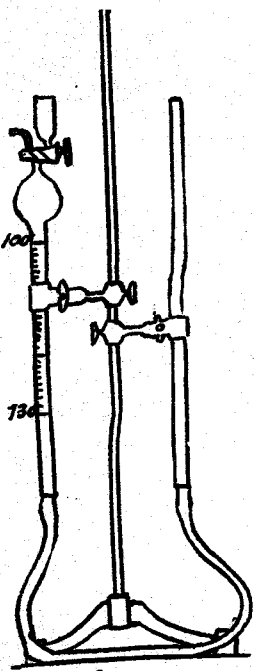


fig. 13.

riservato inferiormente mediante una gamma. Nel tubo B si versa del mercurio, si apre il rubinetto 1° e alzando B si riempie di mercurio il tubo A (avendo cura che non rimangano bolle d'aria lungo le pareti di esso) fino al rubinetto che allora si chiude. Si introduce, come  $0,35 \div 0,4$  gr. di sostanza nel nitrometro, insieme a 20 cc. di acido solforico al  $70\%$ , aprendo con precauzione il rubinetto 1°.

Si scuote energicamente il tubo A per facilitare la reazione fra nitrato, acido solforico e mercurio, si lascia in riposo per mezz'ora e poi si legge il volume dell'ossido di azoto che si è sviluppato. Tenendo conto della pressione barometrica e della temperatura, si riconduce tal volume a  $0^{\circ}$  e  $760$  mm. usando la formula

nitrico, a  
te la deu,  
contenuto

minia con  
metro rap,  
e tubi di  
è graduat,  
amente  
anna.

essa del  
il rubinet,  
3 si riempie  
bo A (adens,  
rimangono  
le pareti  
binetto che  
Si introdu,  
di sostanza  
nieme a  
forico al 70%,  
ausione il  
scote ener,  
sione fra  
ia in riposo  
ell'ossido di  
della pres,  
si ricandu,  
2a formula

$$V = \frac{V_p}{760(1+0.00367t)}$$

nella quale  $V$  è il volume dell'ossido di azoto,  
 $p$  la pressione atmosferica e  $t$  la temperatura.  
Dal volume dell'ossido di azoto, si risale quindi  
alla percentuale di acido nitrico contenuto nella  
sostanza in esame.

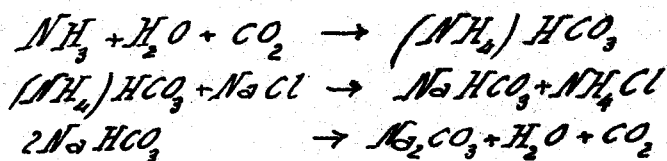
### Composti dei metalli alcalini

Cloruro sodico. Si trova in commercio a diversi  
gradi di purezza ed i sali che più di frequente  
lo inquinano sono il cloruro di magnesio, i solfo-  
ti di sodio e di magnesio, piccole quantità di bro-  
muri, ioduri, borati, sali di litio, ecc.

In Italia il cloruro di sodio è spesso sofisticato  
per ragioni fiscali, allo scopo di denaturarlo onde  
renderlo inseribile per gli usi alimentari. Con  
si aggiunge ad esso del solfato di sodio quando  
si deve usarlo nell'industria dei coloranti azoici  
per far deporre meglio il colorante sulla fibra, sp,  
pure ipoclorito di sodio. La sua analisi comprende  
quindi la determinazione di queste impurezze  
(dosando il solfato di sodio come solfato di bario  
e l'ipoclorito per via volumetrica). Siccome nelle

saline prima del cloruro di sodio, si separa il gesso, con il cloruro di sodio può trovarsi mescolato a questo. Al gesso si riconosce e si può dosare trattando la soluzione acquosa con ossalato ammonico.

Carbonato sodico. Fino a pochi anni fa il carbonato sodico si preparava coi processi Leblanc e Solway; oggi si fabbrica esclusivamente soda Solway ottenuta per azione del bicarbonato di ammonio sul cloruro sodico. In questo processo si satura una soluzione di cloruro sodico con ammoniaca e vi si fa poi gorgogliare anidride carbonica; si forma bicarbonato di ammonio che reagisce per doppio scambio col cloruro di sodio formando bicarbonato di sodio che, per riscaldamento, perde anidride carbonica trasformandosi in carbonato:

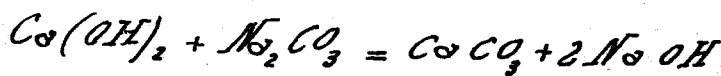


Il tenore del carbonato di sodio in alcali è espresso in Germania dalla percentuale di  $Na_2CO_3$ , in Inghilterra da quella dell'ossido di sodio, mentre in Francia il valore commerciale è basato sulla quantità di acido solforico puro che viene neutralizzato da 100 parti di soda.

Il carbonato di sodio puro deve essere bianco, senza colorazione gialla o rossastra; il suo tenore in idrato sodico non deve essere superiore al 2%, non deve contenere più di 1,5% di sostanze insolubili, costanti.

tutte generalmente da carbonato di calcio e piccole quantità di allumina, silice e ferro; la sua umidità non deve essere molto superiore all'1%.

Soda caustica. È, dopo il cloruro sodico, il composto più importante del sodio. Si ottiene partendo dal cloruro di sodio per elettrolisi delle soluzioni acquose. I tre procedimenti più importanti sono: a campana, a diaframma, ed amalgama. Grandi quantità di soda si ottengono all'estero per caustificazione del carbonato sodico con idrato di calcio:



Un commercio si trovano diverse qualità di soda caustica, dipendenti dalla purezza del prodotto e contenenti una quantità più o meno grande di idrato sodico reale. Quello a più basso titolo forse meno la soda caustica greggia contenente quantità più o meno rilevanti di sostanze insolubili, di carbonato, di cloruro, di solfato e alluminato di sodio. La soda caustica pura contiene invece 92÷96% di idrato sodico, 0,2÷3% di carbonato sodico, 0,2÷3% di solfato sodico, 0,5÷2% di cloruro sodico, tracce di solfato e di allumina; qualche volta contengono anche nitrato di sodio e spesso quantità notevoli di acqua (fino al 30%). I caratteri esterni non sono sempre sufficienti a distinguere la soda pura da quelle impure poiché infatti alcuni tipi sono bianchi e di bellissimo aspetto per quanto im-

ra il gesso,  
to a questo.  
nda la so,

o il carbo,  
e Solvay;  
attenta  
oruro sodico.  
di cloru,  
reggiare  
di ammo,  
oruro di  
e riscalda,  
ndosi in

espresso  
in Inghil,  
in Fran,  
nautica  
to da 100

uco, senza  
in idrato  
on deve  
ili, costi,

purissimi di solfato di piombo. Perciò il miglior modo per riconoscere il grado di purezza di una soda caustica, è quello di determinarne il contenuto in  $\text{NaOH}$  (vedi: analisi volumetrica).

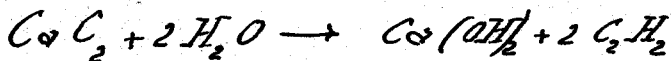
In commercio si ha anche la soda caustica in soluzione concentrata. La densità non è sufficiente che per determinazioni molto approssimate.

---

### Composti dei metalli alcalino-terrosi

Carbonato di calcio (vedi: calce e cementi)

Carburo di calcio. Si ottiene trattando al forno elettrico un miscuglio intimo di calce viva e di carbone. È usato su vastissima scala per la preparazione dell'acetilene.



Teoricamente 1 Kg. di carburo di calcio dovrebbe fornire 348,3 litri di acetilene; però il carburo commerciale della migliore qualità non ne fornisce più di 300 per chilogrammo. Comunque si ammette che un buon carburo debba dare almeno 290 litri di acetilene per chilogrammo. Il suo valore commerciale dipende dall'acetilene che può fornire e che viene determinata trattando



miglior mo  
i una so,  
contenuto

sta in  
è suffi,  
pprossi,

con acqua un dato peso del carburo e misurando il gas che si svolge.

Le impurezze che più di frequente accompagna il carburo di calcio, sono calce, carbone, zolfo, fosforo, silicio, ecc. Specialmente dannosi sono i fosfori che si decompongono con acqua volgendo idrogeno fosforato (almeno che spontaneamente infiammabile) che fa ad inquinare l'acetilene impartendole l'odore caratteristico.

Cotocionomide (vedi: concimi).

errofi

si)

al forno  
e di car,  
prepara

Ossido di magnesio. Viene usato per la fabbricazione dei refrattari avendo un punto di fusione di  $\sim 2200^\circ$ . Grande importanza ha per l'ossido di magnesio la determinazione del ferro e della silice poiché essi abbassano notevolmente il suo punto di fusione. Si ottiene dalla calcinazione della magnesite (carbonato) di cui si hanno anche in Italia notevoli giacimenti abbastanza puri.

adrebbe  
carburo  
ne formi,  
mente si  
re alme,  
Il suo  
ne che  
altando

Composti dello zinco e del piombo.

Colori minerali. Bianco di zinco. È costituito da ossido di zinco in polvere leggera. Può contenere come impurezze carbonato e solfato di piombo, ossidi di ferro e di cadmio, arsenico, ecc., e può essere sofisticato con gesso, solfato di bario e cadmio. Comune,

mente. nel bianco di zinco si compiono le determinazioni dell'umidità, del piombo solubile e dello zinco. Un buon bianco di zinco non può contenere più del 3% di umidità e percentuali elevate di solfato di piombo. È usato come colore, per la preparazione di vernici; ha un potere ricoprente minore della biacca, ma nonannerisce come questa col tempo.

Litopone. È un miscuglio di solfuro di zinco (15 ÷ 40%) e solfato di bario (80 ÷ 60%). Può contenere come impurezze, dedotte alle materie prime, ossido e carbonato di zinco, ossidi di ferro e piombo (raramente), allumina, calce e magnesia. Un buon litopone non deve contenere che tracce di impurezze, specialmente di ossido di ferro, e solo piccole quantità di ossido di zinco (2 ÷ 3%).

Biacca. È un carbonato basico di piombo che corrisponde alla formula  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ . Può contenere varie impurezze, specialmente acetato basico di piombo, e può essere sofisticato con solfato di bario e con solfato di piombo, con caolino, ecc. L'analisi della biacca, oltre ai saggi tecnici, e cioè alla determinazione del potere ricoprente, del comportamento verso le sostanze costituenti il substrato su cui deve essere applicato, ecc., comprende un esame qualitativo per la ricerca delle impurezze e delle sofisticazioni ed alcune ricerche quantitative, come quella dell'anidride carbonica.

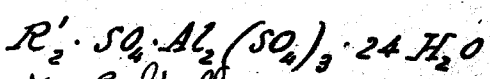
nica, del residuo insolubile, del piombo, dell'acido acetico. La biacca costituisce ancora oggi il miglior pigmento bianco soprattutto per il suo forte potere ricoprente.

Gialli di cromo. Sono colori a base di cromato di piombo che presentano tutte le gradazioni di tinta, dal giallo al rosso granato, a seconda che siano formati da cromato neutro, o da un miscuglio di cromato neutro e di cromato basico, o da cromato basico di piombo. Spesso, specialmente quelli chiari, vengono sofisticati mediante aggiunta di gesso, solfato di bario, carbonio, ecc. Il loro valore commerciale è determinato in base alle impurezze, al cromato neutro e all'ossido di piombo in eccesso negli aranciati e nei rossi di cromo.

Un colore giallo chiaro è formato da cromato di piombo (giallo allo zinco); altri colori minerali forniscono il minio, ossido di piombo  $Pb_3O_4$ .

Composti dell'alluminio

Sono da ricordare gli allumi, solfati doppi di alluminio e di un metallo alcalino, corrispondenti alla formula generale



Il più importante è l'allume potassico che si ottiene

le determinabile e del suo primo costituenti elementari, per ricoprire come

ro di zinco. suo contenuto in piombo e piombo. presenza. Se tracce di ferro, e (3%).

ombro che (27/2). Ossido acetato con solfato di carbonio, ecc. in, e cioè te, del utti il subcomprens delle ne ricer ide carbo.

tiene arrostando l'alumite (solfato basico di allu-  
 minio e potassio  $K(AlO_2H_2)_3(SO_4)_2$ ) che si trova  
 per esempio vicino a Roma; il prodotto ottenuto  
 è lisciviato con acqua mentre rimane come re-  
 siduo l'allumina. Si trova in commercio an-  
 che il solfato di alluminio che cristallizza con  
 18 molecole di acqua. Questi composti, come pu-  
 re l'acetato, sono usati come mordenti, perchè  
 essendo parzialmente idrolizzati in soluzione,  
 mettono in libertà acido solforico e acetico e de-  
 pongono idrato di alluminio (che viene fissato  
 dalle fibre vegetali) che forma coi coloranti  
 delle lacche insolubili.

---

Fine

---