

G. NATTA e A. FERRARI

W. Natta

CHIMICA ANALITICA

(ANALISI CHIMICA DEI PRODOTTI INDUSTRIALI)

SECONDA EDIZIONE RIVEDUTA E CORRETTA



1934 - XII

LIBRERIA EDITRICE POLITECNICA

DI CESARE TAMBURINI FU CAMILLO

MILANO

Via G. Pascoli, 55 - Piazza Cavour, 2

G. NATTA e A. FERRARI

CHIMICA ANALITICA

(ANALISI CHIMICA DEI PRODOTTI INDUSTRIALI)

PROPRIETÀ RISERVATA



1934 - XII

LIBRERIA EDITRICE POLITECNICA
DI CESARE TAMBURINI FU CAMILLO
MILANO

Via G. Pascoli, 55 - Piazza Cavour, 2

INTRODUZIONE

Questa seconda parte del nostro Corso di Chimica Analitica, che segue la prima, 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 principali 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 alla seconda parte del corso di chimica analitica svolto agli allievi ingegneri industriali del R. Politecnico di Milano e per questo è stato particolarmente curato da E. Natta. Gran parte del lavoro di raccolta è stato fatto da A. Baroni che vivamente ringraziamo.

Gli Autori

Milano - Marzo 1934

INDICE

Analisi dei prodotti industriali

Introduzione	pag.	1
Prelevamento del campione	"	8
Metodi di analisi chimica	"	11
Analisi gravimetrica	"	12
Pesata	"	19
Calcolo dei risultati delle analisi	"	23
Principali determinazioni gravimetriche	"	24
Determinazione dell'acqua	"	25
Principali metodi di determinazione gravimetrica di alcuni anioni	"	26
Analisi volumetrica	"	33
Acidimetria ed alcalimetria	"	36
Metodi di ossidazione e riduzione	"	39
Analisi volumetriche per precipitazione	"	42
Acqua		
Generalità	"	44
Analisi delle acque dolci	"	51
Analisi qualitativa	"	53
Analisi quantitativa	"	57
Limiti di composizione di un'acqua potabile	"	64
Acque minerali	"	65
Radioattività	"	68
Calcolo dei risultati dell'analisi	"	69

Analisi di acque industriali e di rifiuto	pag. 70
Calci e cementi	
Materie prime: calcari e marne	" 77
Composizione delle calci idrauliche e dei cementi	" 80
Analisi dei calcari	" 83
ANALISI DELLE CALCI E DEI CEMENTI	
Calci aeree	" 91
Calci idrauliche	" 92
Cementi Portland	" 93
Calcestruzzo in opera	" 102
Cementi misti	" 104
Cementi fusi	" 106
Prodotti idraulificanti	" 107
Gesso	" 108
Analisi del gesso	" 109
Analisi dei combustibili solidi.	" 110
Composizione dei carboni fossili	" 114
Presca del campione	" 117
ANALISI CHIMICA IMMEDIATA	" 118
Determinazione delle materie volatili	" 121
Determinazione dello zolfo	" 123
ANALISI ELEMENTARE	
Carbonio e idrogeno	" 125
Fosforo	" 128
Azoto	" 128
DETERMINAZIONE DEL POTERE CALORIFICO	" 129
Combustibili liquidi	" 134
Petrolio	" 135
Analisi del petrolio greggio e dei suoi derivati	" 138
Tenore in acqua ed impurezze meccaniche	" 139
Punto di infiammabilità	" 139
Densità	" 141
Saggio di distillazione frazionata	" 142

Determinazione della paraffina	pag. 143
Determinazione dell'asfalto	" 144
Potere calorifico	" 145
Acidità organica ed inorganica	" 145
Determinazione delle ceneri e dello zolfo	" 146
Solubilità	" 147
BENZINA	" 147
OLIO ILLUMINANTE	" 150
OLIO COMBUSTIBILE	" 151
Lubrificanti	" 154
Requisiti degli olii lubrificanti minerali e misti	" 163
Olii per trasformatore	" 164
Combustibili gassosi	" 165
Presa del campione per l'analisi	" 169
Apparecchi per l'analisi dei gas	" 170
ANALISI DEI GAS - METODI CHIMICI - ASSORBIMENTO	" 173
Determinazione dell'ossigeno	" 174
Determinazione dell'ossido di carbonio	" 176
Determinazione degli idrocarburi non saturi	" 177
GAS NON ASSORBIBILI - Idrogeno	" 177
Metano	" 178
Azoto	" 178
Combustione delle miscele gassose	" 178
APPARECCHI INDUSTRIALI PER L'ANALISI DEI GAS	" 180
DETERMINAZIONE DEL POTERE CALORIFICO	" 184
Leghe metalliche	" 188
Costituzione chimica delle leghe	" 191
Relazione fra costituzione e proprietà fisiche	" 193
Metodi chimico-fisici per lo studio delle leghe	" 194
FERRO E SUE LEGHE	
Ghisa	" 202
Acciaio	" 206
Ferro	" 208

Presa del campione per l'analisi	pag. 208
Determinazione del carbonio	" 209
Analisi completa di una lega di ferro	" 213
Acciai speciali al manganese ed al nichelio	" 215
Acciai al cromo	" 217
Acciai al tungsteno ed al molibdeno	" 219
Ferro leghe più comuni	" 219
RAME E SUE LEGHE	" 221
Analisi degli ottoni	" 225
Analisi dei bronzi	" 226
PIOMBO, STAGNO, ANTIMONIO E METALLI BIANCHI	" 229
ALLUMINIO E SUE LEGHE	" 234
ARGENTO E SUE LEGHE	" 236
Concimi	" 239
Concimi fosfatici	" 242
Concimi potassici	" 247
Concimi azotatitrici	" 248
Concimi misti	" 255
Argille e terre	" 256
Acidi inorganici	" 257
ACIDO SOLFORICO	" 257
Materie prime per la fabbricazione dell'acido solforico	
Pirite	" 260
ACIDO CLORIDRICO	" 262
ACIDO NITRICO	" 264
Composti dei metalli alcalini	" 267
Cloruro sodico	" 267
Carbonato sodico	" 268
Soda caustica	" 269

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 sofisticazioni 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 servirsene.

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 pirite, o nel petrolio o nella ghisa). Quando parecchi metodi possono giungere al medesimo risultato è preferibile quello che permette una maggior rapidità o ricchie-

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, conduttometrici) o anche prettamente fisici (determinazioni di densità per le soluzioni alcoliche, di viscosità per gli olii, di potere rotatorio per gli zuccheri).

Attualmente sono tante le applicazioni della chimica che veramente 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 eseguono preferibilmente le analisi che interessano uno solo o un determinato gruppo di rami di industrie.

L'aumento delle analisi richieste dal pubblico e l'accentramento 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

essenziale per ridurre al minimo il costo di ogni singola determinazione. Questo risultato sarebbe ancora 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) pure 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-

ponderante.

Altre volte è solo necessario osservare se è presente e in che proporzione un'impurezza nociva.

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

Ad 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 determinato 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 conoscere quanto si trova combinato sotto una data forma. Ad 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 fosforite di quanto non lo sia nel perfosfato, eppure la fosforite non ha quasi nessun valore agricolo. Infatti questa contiene del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ insolubile, mentre i perfosfati sono costituiti dal CaHPO_4 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.

Però 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 distintiva.

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. Ha 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 assoluti. 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

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 seconda dei casi e dipendere dalle modalità dei procedimenti adottati. Quindi, come vi sono delle norme, talvolta prescritte ufficialmente, per ragioni di sicurezza pubblica (ad es. nei cementi), che stabiliscono quali sono i limiti di composizione di certi prodotti commerciali, spesso nelle stesse norme è pure indicato il metodo che si deve seguire nelle 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 caratterizzano il tipo, (ad es. tracce imponderabili di CS_2 negli olii 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 analisti e purché i risultati relativi di diverse analisi siano paragonabili.

Prelevamento del Campione

Una speciale cura deve essere posta nella scelta del campione da sottoporsi all'analisi. All'analista possono bastare nella maggior parte dei casi pochi grammi di sostanza per una analisi completa, e talvolta basta qualche decigrammo per una determinazione esattissima. 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-

spondente 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, deve essere 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 trivelle o con tubi metallici affilati ad una estremità che si affondano in vari sensi nel nucchio per tutto il suo spessore, in modo da estrarre delle porzioni cilindriche che

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 apperatura varia (carboni 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 mucchietto 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 uniscono in un altro mucchietto che si divide pure in quattro parti. Nuovamente se ne prelevano due diametralmente opposte e così via, man mano macinando più finemente 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 della 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 spurzi. Invece che direttamente sulla fiamma si preferisce per lo più scaldare le solu-

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

Annoverasi 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 colloidali 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. (Vedi: teoria del lavaggio - Parte I. pag 33).

La formula $g \times H = \left(\frac{g}{a+g}\right)^2 \times g \times 100$ di pag. 34 supponendo che gli n 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

Se la filtrazione si fa su filtri di carta, questi devono essere costituiti da cellulosa pura e lasciare per combustione una quantità minima di ceneri. (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 crogiuoli filtranti. Il tipo più comune è quello di Gooch. È formato da un crogiuolo a fondo forcellato sul quale si dispone uno straterello di amianto spappolato in acqua (fig. 1) che si ricopre di una piastra forcellata e su questa si pone un altro strato di amianto. La filtrazione



in questo caso si eseguisce favorendola con una aspirazione. Nei laboratori si usano come mezzo aspi-

seguito:

$$q_{x_2} = \frac{q_{x_0}}{a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_n} \cdot q_{x_0}$$

È necessario per avere durante il lavaggio la minor perdita di sostanza precipitata (intesi i precipitati essendo un poco solubili) lavare 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 lavando una volta con una quantità A di acqua, o due volte con \sqrt{A} , o tre volte con $\sqrt[3]{A}$. Essendo $n \sqrt[n]{A} < m \sqrt[m]{A}$ se $n > m$, conviene per rendere n grande lavar molte volte con poca acqua. Es. Un precipitato contiene escluso 1 gr. di acqua che contiene disciolta un 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, lavando una sola volta con 1000 me. di acqua, due volte con 33, tre volte con 10 me.

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

cante per lo più delle pompe ad acqua, tipo iniettore, che richiedono una pressione d'acqua nelle tubazioni di almeno 1 atmosfera. Tali pompe forniscono,

acqua in pressione



Fig. 2
Iniettore

se la pressione dell'acqua iniettata è sufficientemente alta, un vapore corrispondente alla tensione del vapore acqueo alla temperatura ambiente.

In tutte le pesate, durante l'analisi, tutti i recipienti e le sostanze pesate debbono essere perfettamente

secchi. Un essiccamento all'aria non è sufficiente.

Tutte le sostanze solide si ricoprono alla superficie di un esile strato di umidità, variabile a seconda delle condizioni igrometriche dell'ambiente.

L'assorbimento dei vapori da parte dei solidi specialmente se porosi è 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, previamente seccata, riassume dall'ambiente un 10 - 20% del proprio peso di umidità. Analogamente si comportano molti precipitati finamente divisi.

L'essiccamento si fa in speciali termostati (stufe).

Alcuni di questi a vapore acqueo circolante in una intercapedine interna, permettono di scaldare l'im-

gamente senza che la temperatura interna superi i 100°.

Fittualmente vanno diffondendosi dei termostati a riscaldamento elettrico, con dispositivo di autoregolazione 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, vaciando di peso durante la stessa pesata, si usa introdurlo in un pesafiltri e 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 introdurlo in un croginolo pesato. Siccome delle piccole quantità di precipitato rimangono sempre aderenti al filtro di carta, si baccia questo tenendolo sospeso con un filo di platino sul croginolo, 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 riassorbano l'umidità dall'ambiente. Si introducano a que

sto scopo negli ordinari essicatori. Sono questi in ge-

Essicatore a vuoto

Essic. comune

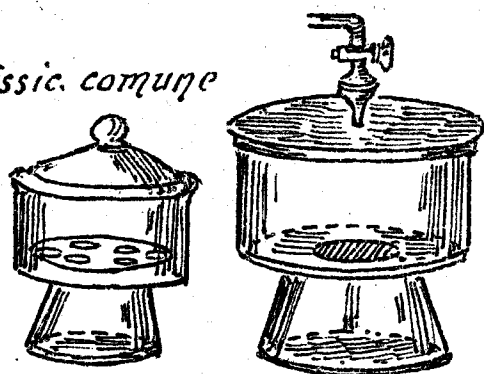


Fig. 3

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

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 essiccare. Per rendere il processo più rapido si usano essicatori a vuoto, che differiscono dai precedenti solo per avere 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.



Fig. 4

Crogiuolo per quantitativa

te venire impiegato, quando il pre-

precipitato, o non si decompone, o decomponendosi per calcinazione si trasforma in un composto di composizione definita, e quando non venga ridotto sotto forma difficilmente ossidabile dal carbone e dai prodotti riducenti provenienti dalla decomposizione pirogenica della cellulosa. In caso contrario si deve ricorrere ai filtri di Gooch, o ad altri analoghi, con diaframma filtrante di alundum o di altre 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 e più elevato, in appositi fornellini riscaldati da una spirale di nichel-cromo o di platino percorsa dalla corrente elettrica.

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



Fig. 5
Crogiuolo di Rose

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

Pesata

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.

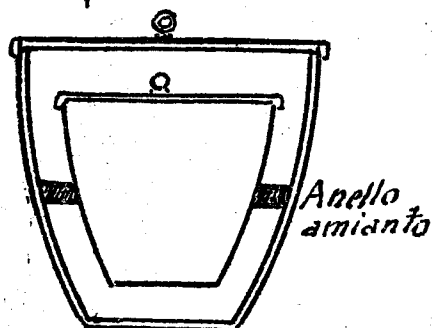


Fig. 6
Bagno d'aria

Non possiamo qui dedurre 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'aver 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

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{P l}{Q d}$$

ove α 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 α si legge dallo spostamento di un lungo ago unito al giogo su di una scala fissa al piede

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 bruciatore 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 dei 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 pesarsi, e nell'altro un recipiente che dovrà contenere o che contiene 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. Lo zero della scala è sopra il centro di rotazione, la fine della scala sopra il punto di applicazione del carico del piattello. Forre il cavalierino in quest'ultima posizione equivale ad aggiungere un centigrammo sul piattello della bilancia; posto in posizione intermedia, per l'eguaglianza dei momenti statici, equivale 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 di 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.

atmosfera secca, affinché gli oggetti preessicati 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 ρ . Per ogni centimetro cubo di sostanza pesata si dovranno aggiungere per tener conto della spinta dell'aria spostata gr. $0,0012 \left(1 - \frac{\rho}{P}\right)$ ove P è il peso specifico di tale sostanza. Se la sostanza ρ pesa Q grammi la correzione totale sarà: $0,0012 Q \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{\rho}\right)$.

Calcolo del risultato delle analisi

Esempio. Dobbiamo determinare la quantità di cloro 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 Q 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 , risulterà $\frac{P-p}{Q} 100$ 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° , lascio in essiccatore sino a peso costante. Ripesando ottengo P_1 .

$P_1 - p_1$ è il peso di cloruro d'argento precipitato.

Se indico con $[Ag Cl]$ il peso molecolare di questo, e con $[Cl]$ il peso atomico del cloro darà

$$\frac{P_1 - p_1}{Q} 100 \frac{[Cl]}{[Ag Cl]}$$

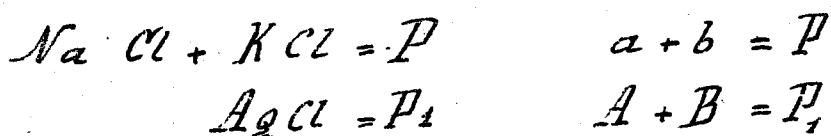
la percentuale di cloro.

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 darà:

$$\frac{P_1 - p_1}{Q} 100 \frac{[Na Cl]}{[Ag Cl]}$$

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

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 scrivere:



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:

$$m = \frac{[\text{Ag Cl}]}{[\text{Na Cl}]} \quad , \quad n = \frac{[\text{Ag Cl}]}{[\text{K Cl}]}$$

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 Q 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 ad eseguirsi. Si determina o per perdita di peso, o per pesata diretta dell'acqua. Col primo metodo si scalda il prodotto successivamente a 100° , 150° ed anche più, risalendo ogni volta dalla diminuzione di peso all'acqua presente nelle varie forme (igroscopica, combinata ecc.). Mentre l'umidità è scacciata completamente a 100° , invece l'acqua combinata in certi sali rimane anche a temperature di 200° , 300° 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 i gas che si svolgono 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 pressuranti.

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° .

Piombo. Come solfato precipitandolo con H_2SO_4 dalla soluzione, evaporandolo a piccolo volume, filtrandolo in croginolo 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 croginolo 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 *zolfo ramposo*, riducendo il solfuro ra-
mico precipitato, scaldando al rosso scuro in
crogiuolo di Rose in corrente di idrogeno. È pe-
rò in generale preferita l'analisi elettrolitica
(Vedi analisi dei bronzi ed ottoni).

Arsenico. Precipitandolo come *zolfo*. Si può determinarlo
come tale o trasformarlo con ossidanti in acido
arsenico e precipitarlo con la miscela magne-
siaca come arseniato ammonico magnesiac-
co. Quest'ultimo per calcinazione si trasfor-
ma in *piroarsenato*.

Antimonio. Come *trisolfuro*, precipitato con H_2S da solu-
zioni fortemente cloridriche, filtrato in Gooch e
deccato a 300° in corrente di CO_2 .

Allo stato metallico per elettrolisi dalla solu-
zione acida, ma meglio dalla soluzione di
solfoantimonio, evitando la formazione
di polisolfuri aggiungendo solfito o cianu-
ro sodico.

Per la separazione dello stagno dall'anti-
monio 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 SrO_2 .

Come metallo per elettrolisi d'una soluzione di biossolato.

Alluminio, ferra, crono, come ossidi, calcinando l'idrato precipitato. Siccome gli idrati rimangono spesso sotto forma colloidale difficilmente filtrabile, si devono seguire speciali norme durante la precipitazione (ad es. precipitazione dello idrato di alluminio con iposolfito). I cromati possono essere trasformati in sali cromatici con SO_2 o con H_2SO_4 + alcool. Per il ferro hanno maggiore importanza i metodi volumetrici.

Manganese. Come solfato sciogliendo in H_2SO_4 l'ossido, ottenuto per calcinazione del carbonato o del solfuro precipitati, evaporando e scaldando a circa 400° . Si può anche eliminare come solfuro o come pirofosfato. Si preferiscono i metodi volumetrici ed in caso di piccole quantità quelli colorimetrici (vedi analisi degli acciai).

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

Zinco. Allo stato di ossido per calcinazione del carbonato, ossalato, ecc. Come pirofosfato scaldando a 900° il fosfato zinco-ammonico precipitato con fosfato sodico e sali d'ammonio da una soluzione neutra bollente.

Come solfuro, precipitato in soluzione ammoniacale, neutra od acetica, seccato e scaldato in cocchiolo di Rose con zolfo in corrente di idrogeno.

Calcio. Come ossalato, precipitandolo dalla soluzione ammoniacale bollente con ossalato ammonico. L'ossalato di calcio, seccato a bassa temperatura può essere pesato tale quale, ma preferibilmente vien 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 magnesiacco, che per arrostitimento 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 al₂cool, nel quale il cloroplatinato sodico è solubile.

Si può anche separare con acido perclorico ed alcool.

Il cloroplatinato potassico si può seccare a 130° senza decomposizione.

Al rosso, in corrente di H₂ si trasforma in KCl solubile ed in Pt insolubile.

Ammonio. Si tratta la soluzione di sali ammoniaci con Na OH e si fa bollire. L'ammoniaca che si svolge insieme al vapore 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 metilcancio e soda, si risale alla quantità di NH₃ assorbita. Se l'HCl non era titolato, per evaporazione a bagno maria si ha un residuo NH₄Cl che si secca a bassa temperatura e si pesa.

Determinazione gravimetrica di alcuni anioni

Cloridrico. Come soluro d'argento (vedi Argento) precipitando con AgNO₃.

Solforico. Come solfato di bario (vedi Bario) precipitando

con $BaCl_2$.

Fluoridrico Si precipita con cloruro di calcio la soluzione neutralizzata con carbonato sodico; dopo calcinazione si scioglie il carbonato di calcio con acido acetico, si filtra e si pesa, e si trasforma il fluoro indisciolto in solfato di calcio 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 magnesio e ammoniaca il fosfato ammonico come fosforolibdato-ammonico 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 metalli pesanti e in assenza di altre sostanze volatili. Per assorbimento, fissando il CO_2 che si svolge cogli acidi, precedentemente seccato, con potassa caustica.

Borico. In assenza di H_2SO_4 e di HCl libero, si fa bollire con alcool metilico la soluzione leggermente 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 silice, si insolubilizza la silice per evaporazione con HCl . Si filtra, si calcina e si pesa la anidride silicica.

Solforoso 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 svolge di cui si legge il volume. (Vedi analisi dei comuni).

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 cromato di bario, riducendolo con alcool e HCl in sale del cromotrivalente (vedi cromo).

Arsenioso. Volumetricamente con i metodi di ossidazione.

Arsenico. Come piroarseniato per calcinazione dell'arseniato ammonico magnesiacco precipitato.

Permanganico. Volumetricamente.

Analisi Volumetrica

Mentre nell'analisi gravimetrica si impiegano dei reattivi, di concentrazione per lo più ignota o 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 eguale al peso molecolare) di sostanza disciolta.

Dovendosi paragonare dei reattivi differenti, non sempre eguali volumi di soluzioni molari sono equivalenti. Per esempio per neutralizzare una soluzione molare di NaOH è richiesto un egual volume di soluzione molare di HCl o di HNO_3 , mentre è sufficiente metà volume di una soluzione molare di H_2SO_4 .

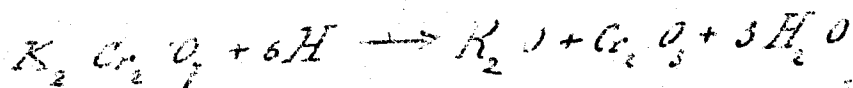
È per questo che si preferisce impiegare delle soluzioni normali, che contengono un grammo equivalente (numero di grammi eguale al peso molecolare diviso la valenza) disciolto in un litro.

Una soluzione normale di H_2SO_4 sarà quindi $\frac{1}{2}$ molare.

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

Si chiama n . normale una soluzione che contiene n . grammi equivalenti sciolti 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 bismato potassico usata per i processi di ossidazione, dovendosi decomporre così:



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

I volumi si intendono misurati alla temperatura di 15° .

Nei casi di analisi molto esatte se la temperatura t è diversa da 15° , bisogna tener conto della dilatazione cubica α del vetro e β 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 palloncini a collo stretto, che portano un tratto inciso nel vetro per indicarne 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-

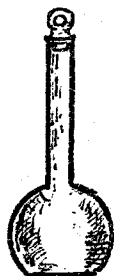


Fig. 7

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

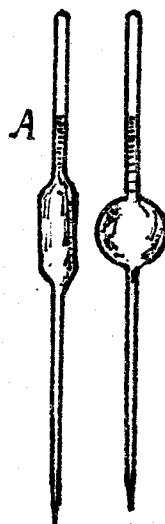


Fig. 8

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

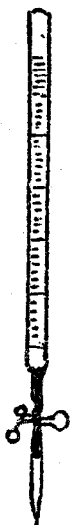


Fig. 9
Buretta per
alcali

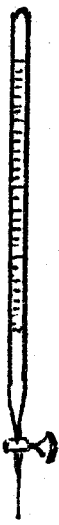


Fig. 10
Buretta per
acidi

cubi e in decimetri, ordinariamente del volume di 25-50-100 cc.

Quelle destinate 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 sfondabile con una pinza. Servono per le

Titolazioni, cioè per misurare la quantità di soluzione titolata che si deve impiegare per compiere una certa reazione con altra soluzione a titolo ignoto.

Le burette sono a versoamento; la lettura del livello del liquido in esse deve farsi con grande esattezza e dopo un certo tempo per permettere il completo scollamento del liquido rimasto aderente alle pareti.

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 di acqua a 4°. Un pallone tarato da 100 cc. dovrebbe contenere a 15, 100 gr. di acqua pesata nel vuoto a 4.

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 analisi volumetrica

Acidimetria e alcalimetria.

Questo metodo si basa sulla neutralizzazione di una soluzione di un acido con una soluzione

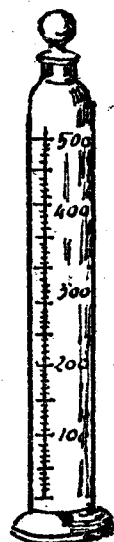


Fig. 11

titolata di una base e inversamente.

Ad indicare il termine della reazione si im-
piega un indicatore.

Sulla natura e sulla teoria degli indicatori ve-
di volume I pag. 21.

Il cambiamento di colore del metilarancio è meno
netto che per la fenolftaleina e si ha l'abitudine,
impiegando questo, di terminare la titolazio-
ne in soluzione acida, essendo più facilmente per-
cepibile il cambiamento di colore ^{dal} giallo al rosso, che
l'inverso. Sarebbe invece più esatto terminare la
titolazione in soluzione alcalina perché la colo-
razione gialla è già visibile in soluzione neutra
diluita essendo l'acido libero già sufficientemen-
te dissociato. Per ottenere invece la colorazione
rossa bisogna aggiungere, oltre all'acido necessa-
rio per la neutralizzazione, un lieve eccesso per far
retrocedere la dissociazione dell'indicatore sinché
appaia la colorazione delle molecole indissociate.

Per eseguire delle titolazioni alcali o acidimetriche sono ri-
chieste delle soluzioni di acidi o alcali normali o decinormali.
Si scioglie una quantità pesata dell'acido o dell'alcali
da analizzare in un pallone tarato, se ne preleva una parte con
una pipetta, si introduce in un bicchiere, si aggiunge un
na 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 soluzione 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 puro e secco per calcinazione, e si presta per preparare direttamente soluzioni a titolo noto (si deve titolare con metilarancio.)

Le soluzioni titolate di acido ossalico, possono pure essere preparate 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 determina invece per lo più paragonandole con altre soluzioni a titolo noto. Il titolo delle soluzioni di acido cloridrico e solforico può essere controllato per via gravimetrica.

Metodo della doppia titolazione.

Se una soluzione contiene contemporaneamente acidi di diversa forza, questi possono in qualche caso essere determinati senza ricorrere alla loro separazione, titolandoli con indicatori diversi.

Analogamente in una soluzione contenente un carbo-

nato e un idrato alcalino si può titolare l'idrato con la fenolftaleina, acido più debole dell'anione 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 metilarsenico (acido questo più forte del carbonico) e si aggiunge nuovamente dell'acido nella quantità (B cmc) 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 millesimi di grammo molecola. $2 \times B$ indica la quantità di carbonato; $A - 2B$ quella di idrato.

Nonnumerosi altri problemi si possono risolvere in modo analogo.

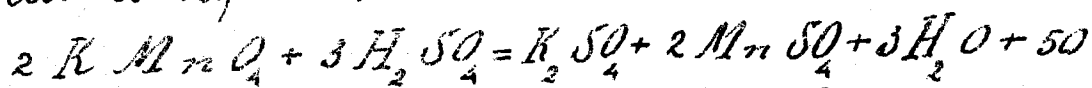
Metodi di ossidazione e riduzione.

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 atomo di H^+ o se può ridurre $\frac{1}{2}$ grammo-atomo di ossigeno o produrre delle reazioni equivalenti quali trasformare una grammin molecola di un catione n -valente in un catione $n+1$ (o $n-1$) valente.

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

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

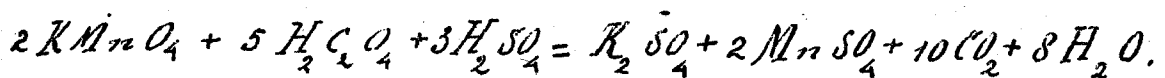


due molecole di permanganato equivalgono a 5 di ossigeno e quindi a 10 di idrogeno, perciò per preparare una soluzione normale di permanganato si dovrà sciogliere in un litro un quinto di grammin molecola.

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

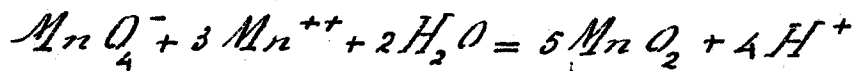
Si può anche usare per la titolazione del permanganato l'acido ossalico che si può a sua volta titolare con soda e Fe.

volftalima.

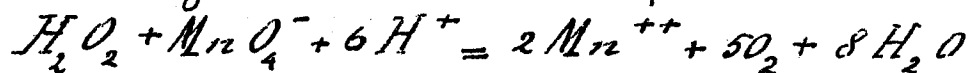


Le soluzioni titolate di permanganato possono servire nell'analisi del ferro, che viene ridotto a sale ferroso con SO_2 , H_2S , ecc. scacciando l'eccesso di questi e misurando la quantità di $KMnO_4$ necessaria per trasformare quantitativamente il sale ferroso in ferrico.

Sono anche usate per le titolazioni dei sali di manganese:

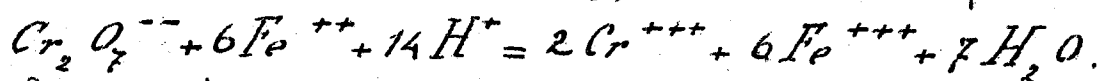


dell'acqua ossigenata e di alcuni perossidi.



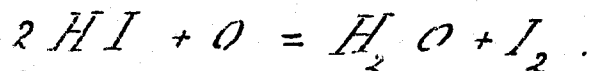
dell'acido nitroso, ecc.

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



Stolto 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. 41) impiegando come indicatore la salda d'aurido.

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 svolgono cloro (perossidi), clorati ecc. capace di spostare l'iodio dalla soluzione di ioduro, per la determinazione dell'ozono, dell'arsenico (che viene ossidato da trivalente a pentavalente), del ferro, del rame (i sali rameici con KI danno ioduro rameoso e iodio libero) dell'acido solforoso, dell'acido solfidrico e dei loro sali.

Ora i metodi di riduzione l'unico che ha qualche interesse è quello che si basa sull'impiego di una soluzione titolata di cloruro stannoso, che viene ossidato durante la titolazione a stannico e che viene impiegato talvolta per la titolazione del ferro.

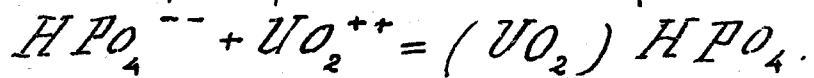
Analisi volumetriche per precipitazione.

Tra 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 del

L'argento con una soluzione normale di NaCl introdotto in quantità leggermente inferiore a quella approssimativamente calcolata per la precipitazione totale e si termina la precipitazione con una soluzione $\frac{1}{10}$ 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 Solhard, 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 bianco di fosfato di uranile.



Come indicatore si usa il ferrocianuro 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.

A seconda degli usi, a cui l'acqua viene adibita, diversissimi 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 viventi e minime quantità di sali minerali disciolti, non deve considerarsi potabile, la stessa acqua può ottimamente servire per certi usi industriali, per i quali è invece dannoso un forte contenuto di sali. Questi inversamente 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 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 nitrati, di nitrati prodotti dalle scariche elettriche dei temporali e di

ammoniacca. Per la mancanza di sali minerali, è insipida al gusto, ha scarse proprietà digestive ed è inadatta all'alimentazione animale. Ciononostante viene usata a questo scopo in alcuni paesi caldi ove manca altra acqua potabile, l'acqua di pioggia, raccolta in cisterne e talvolta corredata 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 terreno stesso, dal tempo e dal modo con cui lo ha attraversato.

Le acque delle più profonde falde acquifere e quelle delle sorgenti perenni, che hanno compiuto un lungo percorso sotterraneo, sono più ricche di sali. Quando questi raggiungono una percentuale eccezionalmente elevata o hanno una composizione anomala, 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'azione 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 quantità di anidride carbonica, può arricchirsi fortemente nell'attraversare gli strati superficiali dei terreni, specialmente se agricoli o boschivi, che contengono dell'humus dei residui organici. Le sostanze organiche nel terreno subiscono una lenta decomposizione spontanea o di origine batterica. I processi lenti di fermentazione aerobica o anaerobica demoliscono le molecole più complesse via via verso composti di scissione più semplici, sino alla distruzione 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 anidride carbonica (~ 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 solubilità diminuisce notevolmente ^{con} la temperatura

(0,385% a 0° ; 0,332% a 15°)

L'acqua proveniente dal sottosuolo contiene inoltre numerosi sali inorganici provenienti in gran parte dalla disgregazione per idrolisi delle diverse rocce. Il terreno, particolarmente quello agricolo, è costituito in gran parte da colloidali, alcuni inorganici come il caolino e le argille, altri di origine organica come l'humus. Sali colloidali han-

no la facoltà di assorbire dei sali dalle loro soluzioni e di cederli a contatto con soluzioni molto più diluite. Esistono quindi una azione regolatrice sulla concentrazione dell'acqua.

L'acqua di costituzione del colloide 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 contenuti nell'acqua assorbita dal colloide e quella c' nell'acqua di lavaggio.

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

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

I colloidi 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 $Ca SO_4 \cdot 2 H_2 O$ e dall'anidrite $Ca SO_4$.

sono 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 influenzano 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.

Ora 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, ammonio. Il sodio è per lo più presente come cloruro, il ferro come bicarbonato 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 bicarbonato (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 si trova in certe acque minerali, specialmente in certe acque radioattive), 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 e varia, molto più di quella delle sorgenti, a seconda delle stagioni 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 avvia verso la foce. Perde man mano quasi tutta l'anidride carbonica e il bicarbonato di calcio si decompone depositando del carbonato, spesso sotto forma di concrezioni bianchissime 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, travolti dal fiume nel suo primo tratto a regime torrenziale. Così le

sostanze organiche trascinate vengono distrutte nell' ultima parte del corso del fiume per effetto della fermentazione batterica che le decompone in anidride carbonica, ammoniacale, acido. 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 esempio è una soluzione quasi satura di cloruro di sodio, che deposita in due ne 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; $MgO = 2,36$; $Na_2O = 15,58$; $K_2O = 0,51$
 $Cl^- = 21,67$ „ $Br^- = 0,07$; $H_2SO_4 = 2,51$.

È notevole la scarsità di bicarbonato di calcio, che è invece il maggior componente delle acque di fiume. Tale sale si

possono essere sufficienti in qualche caso a determinare 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 composizione sia veramente quella media e affinché corpi estranei non vengano ad alterarne la natura primitiva. 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 contingenze locali, delle inquinazioni possibili dovute a immissione 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 sovrastanti, ecc.

Maggiori precauzioni si devono prendere quando si tratta di prelevare un campione per un'analisi completa, specialmente per quanto riguarda i gas disciolti (CO_2 , H_2S) e certi sali come il bicarbonato

ferroso $Fe (HCO_3)_2$ che si decompone all'aria come è detto a pag. 155 del vol. 1°.

Come recipienti collettori devono usarsi vasi di vetro ^{a tappo smerigliato, lavati precedentemente} trasparente con HCl e $NaOH$, e risciacquati più volte con la stessa acqua da cui si deve prelevare il campione. Due o tre litri sono sufficienti per le analisi ordinarie, molto di più (da 20 a 30) per le analisi complete.

Saggi fisici. Limpidezza, colore, gusto, odore. Soprattutto la temperatura può indicare la provenienza di un'acqua; è costante per le acque che subiscono un lungo processo di filtrazione, incostante per le acque superficiali, notevolmente alta in causa del gradiente geotermico per acque che provengono da grandi profondità.

Una acqua potabile non deve contenere sostanze sospese ed apparire torbida, a meno che ciò provenga 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 qualitativa.

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 sen-

l'altro la potabilità.

Sebbene queste sostanze non siano per sé 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 esempio rocce gessose) non ne giustifichi la presenza in quantità anormali. Altrimenti tali acque debbono ritenersi inquinate da acque da rifiuto.

Anche l'idrogeno solforato, spesso facilmente riconoscibile all'odore, non deve essere presente nelle acque potabili, perché per lo più proviene dalla decomposizione di sostanze organiche. Può anche provenire dalla riduzione di solfati.

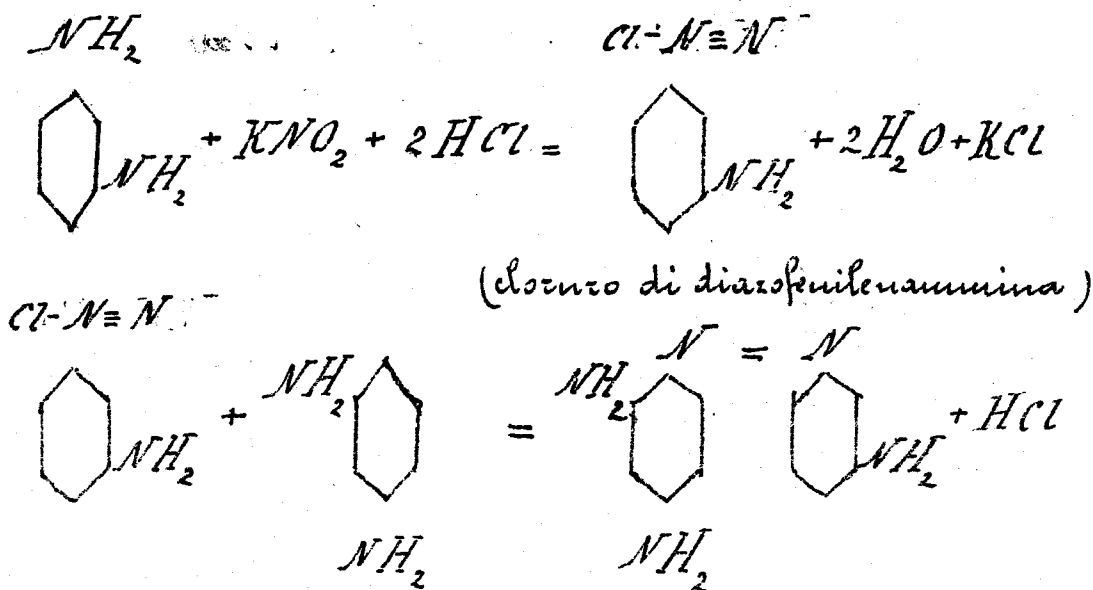
Le sostanze organiche non devono essere in quantità superiore per litro a quella che può venire ossidata da 8-10 mgr. di permanganato. Solo certe acque filtrate attraverso strati torbosi possono contenere quantità superiori senza compromettere la potabilità.

L'ammoniacca si riconosce dalla colorazione gialla che si ha col reattivo di Fessler (Vedi 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: (vedi acido nitroso: Parte I, pag. 240). Questo metodo può essere anche applicato nell'analisi quantitativa, facendo il paragone colorimetrico con soluzioni di nitriti a titolo noto.

Non pochi altri amino derivati della serie aromatica possono venire impiegati per la ricerca dei nitriti.

La metafenilendiammina, ad esempio, dà con acido nitroso un sale di diazonio capace di copularsi con dell'altra metafenilendiammina aggiunta in eccesso per formare il triamminoarobenzene o bumo di Bismark.



Acido nitrico. Invece degli ordinari reattivi usati per la sua ricerca qualitativa (sali ferrosi, indaco, pirrogallolo in presenza di acido solforico, ecc.) che danno dei risultati positivi solo se si è in presenza di quantità di acido nitrico relativamente forti, si preferisce usare la difenilammina, o la brucina che sono molto più sensibili. Ad un centimetro cubo di acido solforico conc. si aggiunge qualche cristallino di difenilammina e quindi poche gocce dell'acqua in esame. Una colorazione azzurra rivela la presenza di nitrati.

Sali di calcio. Si aggiunge all'acqua qualche goccia di acido cloridrico, poi ammoniacale in eccesso e ossalato ammonico: precipita l'ossalato di calcio.

Sali di magnesio. Dopo il trattamento precedente si concentra l'acqua a piccolo volume e si aggiunge fosfato sodico: precipita il fosfato ammonico magnesico se il magnesio è in quantità non troppo piccole.

Ferro. Si fa bollire qualche minuto una grande quantità di liquido, si filtra il precipitato contenente 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: *Part. I*, pag. 235-236)

Acidico 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 ferroferridina 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, però 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

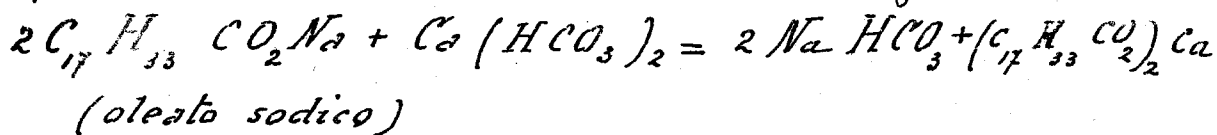
eseguita è quella del residuo solido. Si evaporano a bagno maria sino a secchezza 200-500 gr. di acqua in una capsula di porcellana tarata, si secca a 110-120° e si pesa.

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 decomporre i carbonati) e dovrebbe corrispondere alla quantità di sostanze organiche presenti che durante la calcinazione vengono ossidate e distinte.

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 magnesio e di calcio vengono contemporaneamente determinati con il metodo di Clark, basato sul fatto che tali metalli danno dei sali insolubili con gli acidi oleico e stearico. Per applicare questo metodo si usa una soluzione alcolica di sapone (oleato o stearato o palmitato alcalino). Questa soluzione aggiunta a dell'acqua distillata dà per

sbattimento una schiuma persistente. Aggiungendola invece a dell'acqua 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 sapone superiore a quella necessaria per precipitare completamente i sali di magnesio e di calcio contenuti nell'acqua. Il titolo della soluzione di sapone viene previamente 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 $CaCO_3$ in 100 cm^3 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 corrispondente 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 Boutron e Bondet (metodo idrotimetrico) basato sullo stesso principio del metodo di Clark. Il liquido idrotimetrico si prepara sciogliendo 100 gr. di sapone di Marsiglia secco in 1.600 gr. di alcool a 90°. Il titolo di tale soluzione si determina con una soluzione contenente 0.25 gr. di cloruro di calcio per litro, che si ammette abbia un titolo di 22 gradi. Il grado idrotimetrico corrisponde a 10,3 mgr. di CaCO_3 per litro e differisce quindi di ben poco dal grado francese.

La buretta di Boutron-Bondet ha una capacità di cm^3 . 2,4 divisi in 22 parti. L'acqua viene introdotta in un cilindro di vetro graduato a 40 cc. Agitando su tale quantità di acqua ogni graduazione della buretta corrisponde ad un grado di durezza. La buretta porta oltre la graduazione 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 fortemente, a gocciola a goccia la soluzione saponosa sino ad ottenere

una schiuma che permanga per qualche minuto.

Per determinare la durezza dovuta ai soli sali di magnesio si può anche usare il metodo idrotimetrico, ma dopo aver separato con ossalato ammonico il calcio sotto forma di ossalato insolubile.

L'acido nitroso e l'ammoniacca si determinano quantitativamente con i metodi colorimetrici, paragonando le colorazioni ottenute rispettivamente col reattivo di Griess o con quello di Bessler con soluzioni diluitissime a titolo noto di nitrito 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 Schultze - 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 ammoniacca e sulla determinazione colorimetrica di questa col reattivo di Bessler.

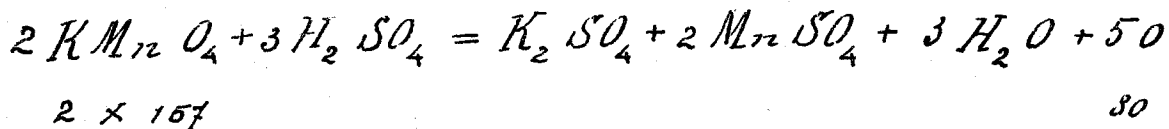
L'acido solforico e cloridrico si determinano gravimetricamente, precipitandoli in soluzione acida, rispettivamente allo stato di solfato di bario e di cloruro di argento. Se tali acidi sono presenti in mini-

ma 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 corrente di ossigeno, non è applicabile al residuo solido, perché, venendo anche a svilupparsi del 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 KMnO_4 . Siccome due molecole di questo corrispondono a 5 atomi di ossigeno:



1 gr. di KMnO_4 corrisponde a 0,255 gr. di Ossigeno.

Si ammette poi che 1 gr. di KMnO_4 corrisponda all'incirca a 5 gr. di sostanze organiche.

In pratica si usa una soluzione diluitissima (centesimo normale) di $KMnO_4$, che si aggiunge goccia a goccia all'acqua, acidificata con H_2SO_4 sino ad ottenere una colorazione rosa. Si detrae dal volume di $KMnO_4$ consumato quello necessario per ottenere una eguale colorazione su 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). Può anch'esso venir determinato volumetricamente.

I sali ferrosi (bicarbonato) si titolano con permanganato in assenza di nitriti. La presenza nelle acque di sali ferrosi dà origine ad incrostazioni nelle tubazioni, facilitate da batteri che favoriscono l'ossidazione dei sali ferrosi a ferrici che si idrolizzano separando concrezioni di idrato ferrico o di carbonato basico. Questi batteri sono: *Leptothrix Oxidans*, *Crenothrix Polyspora* e *Gallionella ferruginea*.

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 Bilano (media di molti pozzi), di Roma (acqua marcia), di Genova (acquedotto De. Ferrari-Galliera).

Composizione di alcune acque potabili di

	Limite max. per la potabilità	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_3	10	1,5 - 10	0,26	0,91
N_2O_5	1,5 (2)	0,5 - 0,6	0,28	Traccia
HNO_2	0, (0,01)	0	0	"
NH_3	0,02	0	0	0
Cl	3	0,5 - 1,6	0,39	2,80
SiO_3	-	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 Stibiano 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 dolci 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.

Omalasciando, per brevità, di indicare i metodi completi di analisi delle acque minerali, ci limiteremo ad indicare le denominazioni in base alla compo-

sizione chimica, e qualche determinazione più importante. Si chiamano:

Acque acidule quelle che contengono CO_2 libera

Acque alcaline " " " del cloruro sodico

Acque salse " " " gran quantità " "

Acque salsobromiodiche " " oltre a cloruri anche bromuri e ioduri

Acque ferruginose: quelle che contengono bicarbonato ferrico ed imbruniscono all'aria.

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

Acque sulfuree: quelle che contengono H_2S . Depositano solfo all'aria.

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

Acque arsenicali: quelle che contengono anidride arseniosa (l'acqua di Roncegno contiene 0,124 gr./litro di As_2O_3).

Acque termali se hanno una temperatura superiore ai $25-30^\circ$.

Delicata specialmente è l'analisi dei gas disciolti. Per lo più vengono estratti o per ebollizione o facendo il vuoto con una pompa e raccogliendoli su bagno 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_2 con KOH , l'ossigeno con pirogallolo, misurando il residuo di azoto. 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 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.

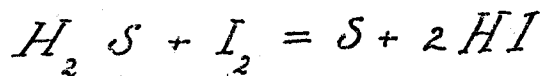
Per differenza si ha l'anidride semicombinata.

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 ferruginose il ferro (ferroso) oltre che volumetricamente con $KMnO_4$, può essere determinato colorimetricamente (quando è presente in quantità piccole) ossidandolo a sale ferrico e paragonando la colorazione ottenuta per aggiunta di un ferrociano alcalino.

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



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'acidità o l'alcalinità di un'acqua che viene determinata con misure di conduttività.

Radioattività. 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 Roch è tanto piccola

($3 \cdot 10^{-12}$ amp.) che tutte le acque, anche quella piovana, 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 ricostituiscono dei sali ipotetici, unendo le basi e gli acidi ritrovati nell'analisi secondo le combinazioni più probabili. Ad esempio tutto il sodio si esprimeva come cloruro, e l'eccesso di cloro si riteneva combinato al magnesio. Tutto l'acido solforico si riteneva combinato al calcio, ecc.

Ma questo metodo è inesatto perché in soluzione di pura i sali sono completamente dissociati.

Nell'acqua non si hanno delle molecole NaCl , CaSO_4 , MgCl_2 , ecc., ma si è in presenza degli ioni Na^+ , Cl^- , Ca^{++} e SO_4^{--} ecc. e quindi non ha nessun significato il supporre 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 il carattere di metallo o di metalloide. Ad es: CaO , Na_2O , SO_2 , 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.

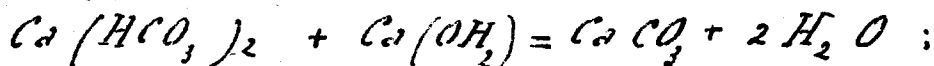
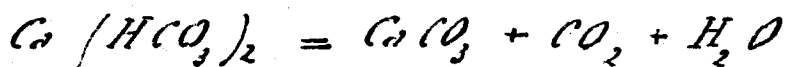
L'analisi delle acque industriali viene condotta con criteri spesso completamente diversi da quelli usati per l'analisi delle acque potabili e diversamente a seconda degli usi per i quali l'acqua viene richiesta. In alcuni casi è necessaria l'analisi per poter stabilire la quantità di reagenti chimici 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 necessario controllare frequentemente la composizione.

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

Siccome l'azione nociva dei bicarbonati di calcio e di magnesio è identica ed identici sono i sistemi adottati per eliminarli, non è necessario conoscere la percentuale di ognuno dei

due sali, ma essi vengono determinati globalmente. È necessario invece distinguere la durezza temporanea 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:

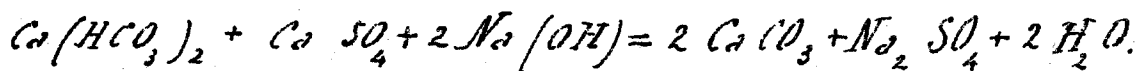


per la durezza permanente il carbonato sodico.



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

Se la durezza temporanea e quella permanente sono in quantità press'a poco eguali, si possono eliminare contemporaneamente con un solo trattamento usando dell'idrato sodico:

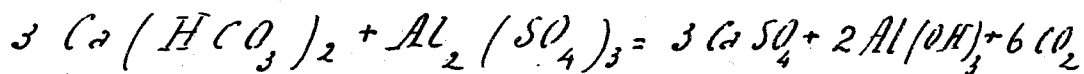


Per eliminare la durezza si può anche impiegare il processo delle permutiti. Sono queste delle zeoliti artificiali ottenute per fusione di rocce di silicato di alluminio con carbonato sodico. Si ottengono così dei silicati di alluminio e sodio che messi a contatto con le acque da purificare ne fissano i sali di calcio. Non si tratta però qui di un semplice assorbimento, ma di una vera reazione di doppio scambio per cui la permutite sodica diventa permutite di

calcio e contemporaneamente vengono inviati in soluzione il doppio di ioni Na^+ di quanti ioni Ca^{++} sono stati assorbiti.

Questa reazione è reversibile ed il senso in cui si sposta dipende solo dalla concentrazione relativa degli ioni Na^+ e Ca^{++} nella soluzione liquida e solida. Dopo un certo tempo si può riattivare la permutite esaurita immergendola in una soluzione concentrata di cloruro sodico. Si forma allora del cloruro di calcio e si rigenera la permutite sodica.

Per eliminare le sostanze finemente sospese, oltre i metodi di filtrazione su dei letti sabbiosi, può servire la precipitazione di certi sali 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:



ne aumenta la durezza permanente. Questo metodo è perciò sconsigliato 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 preciscaldatore (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 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 conduzione termica ed a diminuire quindi la quantità di vapore prodotto ed il rendimento della caldaia, possono portare ad un surriscaldamento ed anche all'arrovantamento 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.

Sono 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 elevano la quantità di sali disciolti che si ridepositano più tardi, elevano la temperatura di ebollizione.

ne dell'acqua e favoriscano la formazione di schiuma che viene trascinata dal vapore.

Il 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 condensazione è esente di sali disciolti e deve solo essere purificata per decantazione dagli olii lubrificanti che trascina.

Anche le acque usate per tintorie, per lavanderie, per la fabbricazione della seta artificiale devono 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 amiderie, 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.

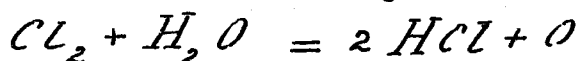
Si possono anche sterilizzare le acque con mezzi chimici o fisici.

Via i primi :

a) L'azione dell'ozono che ossida tutte le sostanze or-

ganiche e che lascia un gusto sgradevole all'acqua però facilmente rinnovabile per aeração.

B) 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:



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

Tra i secondi :

a) 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 abberera 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, nitrati, ecc., la prova di ossidazione dà dei risultati inesatti, si può indirettamente avere dei criteri sulle sostanze organiche dalla determinazione dell'azoto organico.

È anche importante dosare l'azoto totale col metodo di Kjeldahl (vedi: analisi dei condenni); meno importante è l'esame di quello combinato sotto le varie forme (azoto organico, azoto ammoniacale, più raro è l'azoto 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 covoli o di materiale poroso (in generale prima si fa avvenire una fermentazione anaerobica in fosse chiuse, poi una aerobica in fosse aperte). Dopo questa fermentazione l'acqua non

contiene che azoto sotto forma di nitrati e tutte le sostanze organiche rimangono completamente distinte.

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

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

Calci e cementi

Materie prime : calcari e marie. 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 microcristallina, allo stato puro incolore e trasparente. Ha qualche applicazione chimica (fabbricazione vetri, ceramiche, ecc.) ma non può venir impiegata per la fabbricazione delle calce perché si sgretola durante la cottura.

Il marbre costituito da calcite in aggregati microcristallini. Si impiega, oltre che come materiale da costruzione, 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 fabbricazione delle calce grasse e delle calce leggermente idrauliche. 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 $CaCO_3$, 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, specialmente dei centrali, delle Prealpi e delle Alpi, soprattutto nelle orientali.

Per le varietà accenneremo al calcare litografico, molto

compatto, usato anche come ardesia e per fabbricare calce idrauliche; ai calcarei aragonitici, per lo più argillosi, usati per le calce idrauliche; ai calcarei bituminosi e asfattici ricchi di sostanze organiche, spesso impuri di zolfo, che qualche volta sono anche impiegati per fabbricare delle calce, e in tal caso richiedono per la cottura quantità minore di combustibile.

La creta, agglomerato di grani amorfi di CaCO_3 , usata, per la facilità con cui si polverizza, per la fabbricazione dei cementi artificiali.

Il trifo calcareo, spesso argilloso.

I calcarei dolomitici, contenenti quantità più o meno grandi di MgCO_3 . Se questo è in quantità molecolare eguale al 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 calce può venire impiegata vantaggiosamente. Delicata ne è però la cottura. Il volume del grassello (prodotto ottenuto dallo spegnimento della calce viva con acqua), è minore che per le calce grasse, ma sopporta nella confezione della malta notevole quantità di sabbia e dopo la presa acquista una grande durezza. Vi sono anche dei calcarei dolomitici che possono venire impiegati per la fabbricazione di calce idrauliche.

Calcarei marzosi si ritengono quelli contenenti sostanze argillose in miscela (non combinate) col carbonato di calcio. A seconda della percentuale di CaCO_3 si ha:

Calcari per calci grasse	98 ÷ 100 % CaCO_3
Calcari leggermente marnosi	90 ÷ 98 „ „
Calcari marnosi	75 ÷ 90 „ „
Marne	40 ÷ 75 „ „
Marne argillose	10 ÷ 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 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 così una calce grassa, se è meno puro, una calce più o meno magra a seconda della quantità di sostanze estranee (argilla) presenti.

La calce grassa o calce accra reagisce vivamente con l'acqua (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 della sabbia a cui viene mescolata per la confezione della malta formando un silicato.

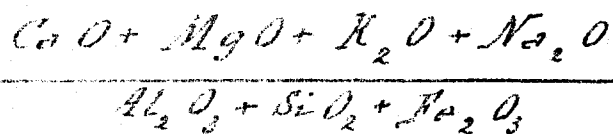
L'argilla o la silice colloidale presenti nel calcare durante la cottura di questo si disidratano in modo irreversibile, e se la temperatura non supera gli $800^\circ - 900^\circ$, rimangono come sostanze inerti nella calce smagrandola. Se la temperatura è maggiore, la silice e l'allumina, combinate nella argilla, si uniscono all'ossido di calcio formando dei silicati e degli aluminati 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 deboli proprietà idrauliche; se invece tali sostanze sono in quantità mag-

giori (> 20% di argilla) si ha durante la cottura una semi-fusione della roccia e si ottiene un prodotto 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 cementi, ci limitiamo solo alle nozioni riguardanti la composizione chimica, che è necessario conoscere per comprendere ed interpretare i risultati dell'analisi.

È importante da questo punto di vista conoscere il rapporto fra gli ossidi (di O_2 , $Al_2 O_3$, $Fe_2 O_3$) 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, dipendono le proprietà idrauliche. Per i cementi a lenta presa Portland, tale indice può variare solo entro certi limiti ristretti. 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 al 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 trisilicato $Ca_3 Si_2 O_7$ ($Si O_2 + 3 Ca O$), composto non ottenibile diretta-

mente per sintesi dalla quantità calcolata dai componenti se non a temperatura elevatissima, segregandosi dalle miscele ternarie contenenti un eccesso di 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'alumina si può ottenere una serie di alluminati. Per i cementi ha una funzione importante l'alluminato tricalcico e il dicalcico difeccito.

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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libera. Questa idratazione non avviene coi clinker, materiale in pezzi quale proviene dai forni dopo la cottura, 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'alumina, del ferro, del calcio, del magnesio e dell'a-

cido 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 $105^{\circ} \div 110^{\circ}$ 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. Questo metodo non è applicabile se il calcare è magnesiacco.

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 di vetro dalla parte inferiore dell'apparecchio

contenente il calcare. Si pesa l'apparecchio inizialmente; si apre il rubinetto; l'acido cloridrico reagisce col carbonato di calcio o di magnesio svolgendo CO_2 . Questa passa attraverso un separatore di spunzi e sfugge nell'atmosfera. Ripesando l'apparecchio si ha per differenza di peso l'anidride carbonica svolta. Le principali cause d'errore sono: l'umidità di cui è saturo il gas che si svolge; 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 svolgere il CO_2 con acido cloridrico diluito, spostandolo con corrente d'aria priva di CO_2 , essicandolo con CaCl_2 e facendolo assorbire da calce sodata in pezzi o da una soluzione di 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 svoltasi.

3) gas volumetricamente. Sono stati costruiti numerosi apparecchi, che si trovano in commercio sotto vari nomi, allo scopo di misurare il volume di gas (CO_2) che si svolge 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 Juchling. 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 taccuino che è forato e unito con 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. Per lo più si impiega dell'acqua saturata di cloruro di sodio per diminuire la solubilità in essa dell'anidride carbonica.

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 atmosferica.

In certi apparecchi il tubo *B* è circondato da altro tubo di diametro maggiore che fa da termostato e protegge il gas dalle variazioni di temperatura.

Nell'apparecchio in figura il gas che si svolge viene raffreddato in un serpentino contenuto in un recipiente *D* pieno d'acqua.

Per passare dal volume di CO_2 , misurato, al peso, è necessario conoscere la pressione e la temperatura.

ambiente; si applicano allora le ordinarie formule di correzione per portare il volume alle condizioni normali di 0° e 760 mm. di Hg di pressione. Il coefficiente di correzione \bar{c} :

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

essendo c la pressione atmosferica in mm. di Hg e b la tensione del vapor acqueo a t° .

Si semplicemente si calcola la correzione con l'apparecchio di Sonder, il quale è un recipiente di vetro contenente 100 cc. di gas a 0° 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 tem-

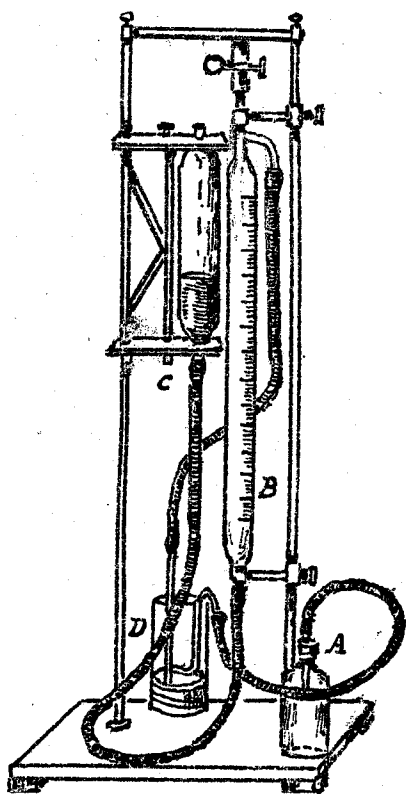


Fig. 12

peratura 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 corre-

rione 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 fiavo, 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 e causare degli errori per lo più lievi.

Carbonato di calcio. Si determina indirettamente dall'anidride carbonica, supponendo che sia tutta combinata sotto forma di carbonato di calcio. 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 silicati insolubili. Questo residuo di silice e silicati insolubili.

Bili può dipendere dalle condizioni di attacco con gli acidi. Operando a caldo si può insolubilizzare parte della silice. È stato perciò consigliato di effettuare l'attacco con acido cloridrico a zero gradi ca. freddando il recipiente all'esterno con ghiaccio. Dal filtrato si separa la silice solubile (vedi Parte prima: Acido silicico) Nel filtrato per addizione di NH_3 e NH_4Cl , lavando, seccando e calcinando il precipitato, si determinano contemporaneamente l'alluminio ed il ferro sotto forma di sesquiossidi. Per lo più non si procede alla loro separazione. 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 dopo averlo trasformato per calcinazione in ossido; il magnesio come fosfato ammoniaco magnesiacco e si pesa come pirofosfato dopo averlo calcinato. I metalli alcalini si ritrovano 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 silicatiche per determinare la percentuale di SiO_2 , si deve procedere alla disaggregazione con carbonato

sodico (vedi: Parte I).

Importante per i calcari e le marne che debbono servire alla fabbricazione dei cementi è la distinzione 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 disciogliersi 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 aluminati 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 $BaCl_2$ e pesata allo stato di $BaSO_4$.

Molti cementi artificiali vengono attualmente fabbricati non da rocce naturali di composizione adatta per essere direttamente cotte, ma da miscele di calcari, di marne ed argille artificialmente preparate.

Con cementi artificiali si ha il vantaggio di poter otte-

nere una maggiore costanza di tipo quale difficilmente si ritrova nei banchi marnosi naturali. In tali casi il controllo analitico della composizione ha una grande importanza.

Analisi delle calce e dei cementi

Calce aeree. 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 ($> 900^\circ$).

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. Due o quattro Kg. di calce frantumata 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 avere 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 paragonabili 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 Pentelza, 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 calce aventi deboli proprietà idrauliche, ottenute per debole cottura (poco sopra i 400°) di rocce dolomitiche. In tali prodotti tutto il 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 CO_2 , tali proprietà idrauliche sarebbero scomparse.

Cementi - Trattiamo 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 il 25% e più di argilla, differiscono dalle calce idrauliche perché non si spongono in pezzi e devono perciò essere maciati finamente prima dell'uso. Svolgono poco calore con l'acqua e differiscono dal Portland per la minor resistenza ($\frac{2}{3} \div \frac{1}{2}$).

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

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

		Composiz. media
Ca O	60 ÷ 62,5	62
Si O ₂	20 ÷ 24	22
Al ₂ O ₃	5 ÷ 9	7,5
Fe ₂ O ₃	2 ÷ 4	2,5
Mg O	1 ÷ 4	2,5
SO ₃	1 ÷ 1,75	1,5

Si ammette che la magnesia possa essere contenuta

(1) "Beade." Portland Cement, 1925

solo in quantità inferiori al 5% perché altrimenti i cementi si fessurano facilmente dopo la presa. Gli alcali possono essere presenti fino al 3%: L'acido solforico (solfato di calcio) non deve superare il 2%. Il gesso, anche in piccola quantità, ha la proprietà di rallentare la presa e viene perciò 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 tempo immagazzinati affinché avvenga la maturazione.

Una quantità troppo forte di gesso (> 2,5%) è dannosa. Per tale ragione sono anche da evitarsi per l'impasto 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.

Costituzione dei cementi Portland.

Nella figura è rappresentato il diagramma ternario del sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Esso è espresso secondo il metodo ordinario di rappresentazione triangolare. I vertici del triangolo rappresentano l'ossido puro; i lati le miscele binarie; le miscele ter-

inarie sono rappresentate dai punti interni. La percentuale ad es. in CaO è data dalla distanza del punto in esame dal lato opposto al vertice che rappresenta il componente. Così per gli altri elementi. Le temperature di fusione delle miscele sono rappresentate con sistema analogo a quello dei piani quotati in topografia. Le curve di livello punteggiate sono qui delle isoterme ed indicano la temperatura di inizio di fusione delle miscele di composizione corrispondente alla posizione nel diagramma triangolare. Le linee piene rappresentano i campi di esistenza delle singole fasi.

La composizione del cemento corrisponde all'incirca al punto P . Effettivamente nel cemento cotto sono presenti i tre composti: $3CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot Al_2O_3$; $2CaO \cdot SiO_2$. 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.

Sare che durante la cottura si formi prima il $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ che si trasforma nel $3CaO \cdot Al_2O_3$ solo a temperature superiori ai 1335° . 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

Sistema $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO$

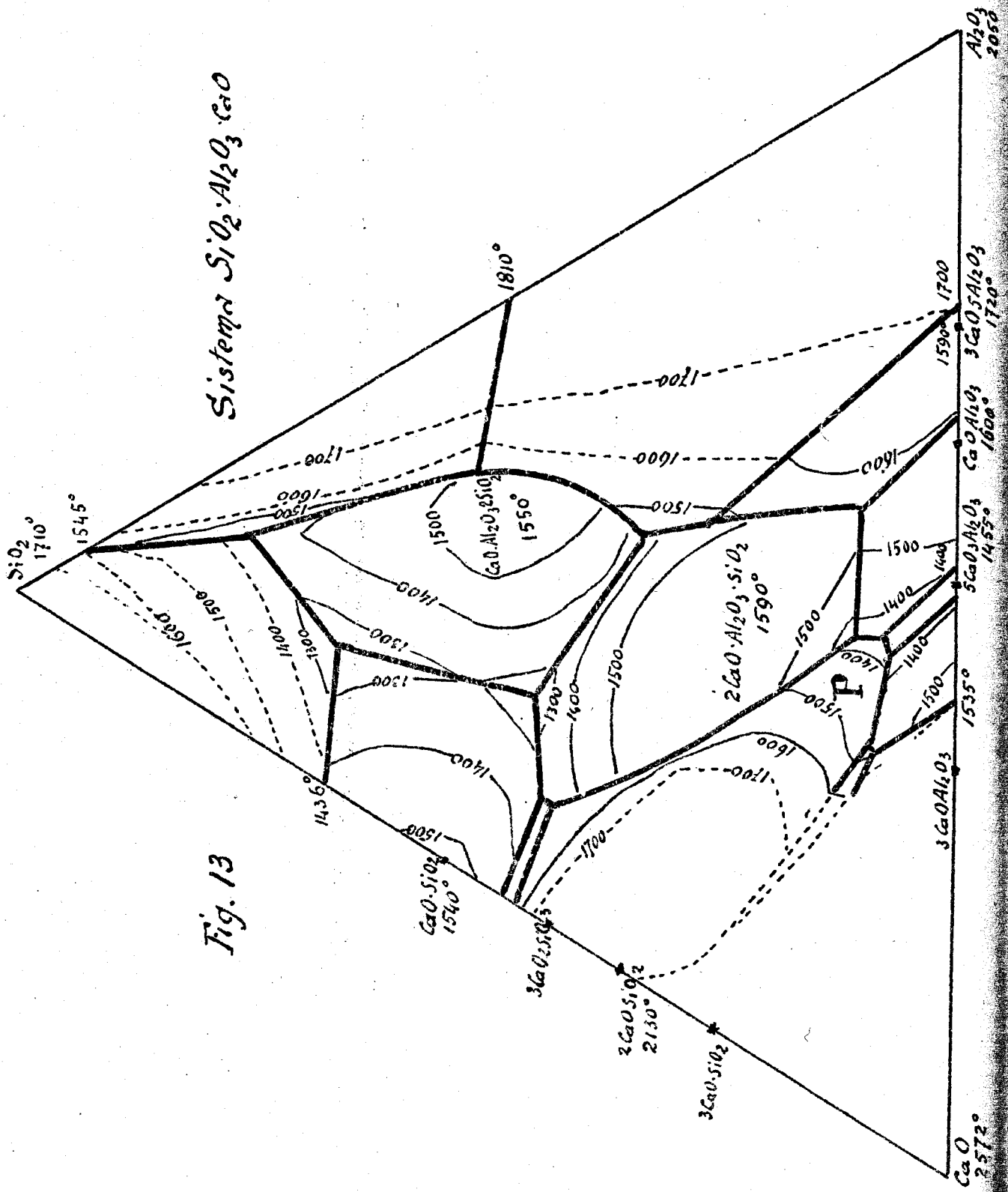


Fig. 13

analoga a quella dei cementi di pura CaO , SiO_2 , Al_2O_3 . La magnes-
sia infatti rimane in soluzione solida con la calce.

Il ferro forma un ferrito di calcio che ha la proprietà analoghe
agli alluminati, ma che contiene meno CaO dell'alluminato
tricalcico.

Fenomeno della presa - Trattando il cemento con acqua dapprima
si forma, all'inizio della presa, un gel di tricalcio allumi-
nato e forse piccole quantità di silicato monocalcico. Col tempo
avviene una cristallizzazione che accresce la resistenza del ce-
mento; si formano dei cristalli agghiformi visibili al microscopio.
Tali cristalli sono costituiti da idrato di calcio e da un dode-
caidrato dell'alluminato tricalcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). 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, composto che hanno
ambidue un'importante azione collegante. L'azione ritardan-
te del solfato di calcio sulla presa, è interpretata in diversi mo-
di: il gesso pare abbia la proprietà di ritardare la cristalliz-
zazione ed eserciti un'azione protettiva sui colloidali.

Nei cementi contenenti gesso si forma durante la presa un sa-
le doppio di solfato ed alluminato di calcio che contiene 30 mo-
lecole di acqua di cristallizzazione ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$)
molto solubile, che produce delle sciepatanze nel cemento.

L'idrato di calcio si mantiene inalterato anche per decenni in
calcestruzzi compatti. In quelli più porosi può avvenire una car-
bonatazione che lentamente procede dall'esterno verso l'interno; se

La porosità non è notevole, tale carbonatazione porta un aumento di resistenza. L'ulteriore idrolisi dei silicati ed alluminati fino a decomposizione completa di questi ultimi, può portare ad una degradazione pericolosa del cemento. Di qui la grande importanza pratica della determinazione della porosità dei calcestruzzi.

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, alluminia, 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 Kg/cm^2) molto superiore a quella prescritta dai Regolamenti (200 Kg/cm^2). Il fabbricante ordinariamente mescola questi prodotti con della materia inerte (calcare, sabbia) finamente macinate in modo che la miscela corrisponda al grado di finenza ed alla resistenza minima prescritta. L'analisi chimica complessiva del cemento porta in questi casi a dei risultati erronei, e si ottengono indici di idraulicità diversi dai prescritti; una quantità elevata di calce e anidride

carbonica (se l'inerte è calcare), di solice insolubile (se l'inerte è sabbia).

Non permette però l'analisi chimica anche per i cementi naturali di tracce da sola delle conclusioni sicure sulla qualità di un cemento. Le determinazioni analitiche ora accennate fanno soltanto un significato negativo in quanto possono dimostrare la cattiva qualità, ma non sono sufficienti a stabilire i pregi e le qualità. Troppo complessa, se non addirittura impossibile, risulterebbe un'analisi chimica 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 valore di un cemento. Tra le prove fisiche e chimico-fisiche sul cemento prima dell'impasto, accenneremo alle seguenti:

1°) Finestra di macinazione. Condizione necessaria per ottenere una presa completa. Si determina stacciando il cemento su stacci che hanno un numero di fori per mm^2 sempre maggiore e pesando man mano le porzioni che restano sui diversi stacci. 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°) Densità. Si può determinare semplicemente con delle soluzioni di ioduro di metilene a peso specifico noto, nelle quali si introduce del cemento. Le parti a peso specifico superiore vanno a fondo, mentre le altre galleggiano. Questo metodo è usato per riconoscere i vari tipi di materie cementanti avendo essi diverso peso specifico. Le calci idrauliche da 2,7 a 2,9; il cemento Portland circa 3,05. Si può anche riconoscere se si è in presenza di miscele, ad es. con cemento di scorie, avendo questo un peso specifico inferiore. Si riconoscono facilmente nei cementi artificiali le sostanze inerti aggiunte dal loro peso specifico inferiore. (~ 2,8).

Il peso specifico si può anche determinare con dei pinnometri 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 granello e granello. È questa però una determinazione empirica e non assoluta in quanto dipende dal modo con cui si addestra 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 de-

termina 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 Sicat (\varnothing 1,3 mm, peso 300 gr.). L'inizio della presa è dato da quando la punta dell'ago non penetra per meno di $\frac{1}{10}$ 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).

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 maglietto un certo numero di colpi, (Si prescrive il lavoro in kg. che deve essere sviluppato nella compressione) e si misura l'acqua che esce.

Le 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 trattenta da uno di 1 cm.). Si comprime dopo

l'impasto in una forma (si prescrive una compressione di 120 colpi di maglietta sviluppani un lavoro di 0.3 kg/cm. per cm²). Le prove si eseguiscano 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 kg/cm² alla trazione e 250 ÷ 300 kg/cm² 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 magazzini.

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'alumina, 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° e a 400° . 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 nominali) rende meno facile la determinazione del cemento in un calcestruzzo a meno che non si conosca a priori o si sia potuto analizzare la composizione del cemento originale.

Prove utili per il calcestruzzo in opera come controllo.

Lo della fabbricazione, sono la porosità ed il peso specifico apparente. Questo, a parità di sabbia usata, è tanto maggiore quanto maggiore è il cemento e il grado di compressione durante la gettata 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 poveri) determinando la quantità di acqua in peso che viene assorbita da un calcestruzzo che è stato immerso sott'acqua, dopo avere estratta, con una pompa a vuoto, l'aria contenuta nei pori.

Cementi misti = Vengono fabbricati specialmente nei paesi a forte produzione metallurgica per utilizzare le scorie d'alto forno, capomorto senza valore ed ingombrante, di cui esistono enormi disponibilità. I migliori, paragonabili al cemento Portland artificiale si ottengono mescolando fino all'inizio di vetrificazione delle miscele di calce e scorie di alto forno. La massa viene granulata per colata in acqua e poi successivamente è macinata finamente.

Il cemento artificiale così ottenuto si usa con delle scorie finamente macinate. Cementi di scorie più scadenti vengono ottenuti per semplice miscela di scorie macinate con calce o con cemento Portland.

Per riconoscerli dal cemento Portland furono pro-

poste la determinazione della densità e della alcalinità, ma hanno un valore incerto. La quantità del ferro non ha nessun significato. Si si sicura e ha reazione col permanganato. Le scorie provengono 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, il Portland 3.035. Hanno densità minore le particelle 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 ~ 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 riconoscere se sono state aggiunte sostanze estranee. Su fatti in molti paesi è solo permessa ad un cemento una coczione non superiore al 2% in peso al solo scopo di regolare il tempo di presa.

Cementi fusi o cementi all'alluminio o alla

bauxite. — Sono cementi artificiali ottenuti cuocendo il calcare 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.

La composizione dei cementi fusi può variare entro larghi limiti senza che si verificano alterazioni notevoli nelle loro proprietà idrauliche. In generale contengono: SiO_2 10%, Al_2O_3 40%, Fe_2O_3 10%, CaO 40%.

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 sott'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 all'azione delle intemperie fino all'epoca nostra. Le pozzolane vengono all'uopo mescolate col 20 ÷ 30% di calce aerea. Prodotti analoghi naturali sono il Trass del Reno e le pozzolane di Santorino.

La composizione delle principali pozzolane è la seguente:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Pozzolana di Napoli	57,1	18,3	4,6	3,6	2,1
„ „ Roma	47,8	17,3	9,8	10	3,9
„ „ Trass d'Andernach	56,1	16,8	3,5	2	1,1

affinchè un materiale abbia delle proprietà idraulificanti deve contenere della silice sotto una forma molto suddivisa o facilmente attaccabile. Le ceneri di carbone, certi residui della fabbricazione dell'alluminio, dell'allume, ecc. ne hanno della silice sotto una

forma suddivisa facilmente combinabile hanno proprietà idraulizzanti. Infatti la silice in essi contenuta può combinarsi alla temperatura ordinaria con la calce formando dei silicati. Di qui le proprietà idrauliche delle malte di calce e pozzolane usate per lavori subacquei già degli antichi romani. 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 freddo (20°), 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 così la SiO_2 che lavata 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 $CaSO_4 - 2H_2O$. 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 invece, che costituisce notevoli giacimenti di rocce, può fornire per cottura diversi prodotti.

A temperatura di $120^\circ \div 130^\circ$ (teorico 107°) perde dell'acqua di cui

stabilizzazione formando il gesso semidrato $2 Ca SO_4 - H_2 O$ che è quello che viene più usato. Esso facilmente assorbe acqua per ritornare nella forma biidrata 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. Se la cottura non è troppo spinta, il gesso ottenuto può riassorbire ancora acqua, fa però molto lentamente, assume grande durezza. Si ottengono così dei gessi molto pregiati, soprattutto se la cottura è fatta in presenza di piccole quantità di sali alcalini, albumi, ecc.

L'analisi del gesso si eseguisce sciogliendo in HCl diluito, determinando il residuo insolubile, insolubilizzando la silice, precipitando con NH_3 ed $NH_4 Cl$ l'allumina e il ferro e determinando il calcio come ossalato.

L'acido solforico si può determinare a parte come solfato di bario.

Se la quantità di calcio è superiore a quella necessaria a combinarsi con l'acido solforico trovato e se è presente della silice solubile, ciò significa che il gesso è stato mescolato a del cemento (miscela da scongiarsi perché la resistenza della malta lascia a desiderare). Ordinariamente però si fanno dei saggi più semplici, e cioè: determinazione delle impurezze).

Sciogliendo 1 gr. in un litro d'acqua a 35° o meglio in iposolfito sodico al 5% e pesando il residuo insolubile (il solfato di calcio diidrato si scioglie).

Questo saggio è l'unico che serve a separare l'anidrite presente, essendo questa praticamente insolubile. Lo stato di conservazione si può determinare dalla perdita alla calcinazione che ci indica la quantità di acqua combinata.

Il tempo di presa serve a distinguere il gesso semidrato da quello cotto a temperatura leggermente più alta, fino alla quasi completa disidratazione, perché 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 de-

composizione l'enta 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 sopramenzionati (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 Kgr. di combustibile può sviluppare bruciando completamente; il loro potere calorifico industriale è in media il seguente: carbone di legno = $6700 \div 7000$; torba = $3500 \div 4000$; lignite bruna = $5000 \div 5500$; lignite picea = $6000 \div 7500$; carboni bituminosi = $8000 \div 9500$; antracite = $8000 \div 9000$; coke = 7100 .

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 metalloidico 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 maréchaux o carboni da fucina, bruciano con fiamma meno lunga e meno brillante e producono anche meno fumo dei precedenti, danno tan-

perature 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 arrossognola, più corta e più chiara; carboni magri o antracitosi, 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, detratte le ceneri, è rappresentata dalla seguente tabella:

Classificazione	Coke %	Materia volatile %	Natura e aspetto del coke	Potere calorifico in calorie	Analisi elementare			
					C %	H %	O+N %	$\frac{O+N}{H}$ %
1° Carboni secchi a lunga fiamma	55-60	45-40	Pulverulento	8000-8500	75-80	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 antracitosi	82-90	18-10	Leggermente unito	9200-9500	90-93	4,5-4	5,5-3	< 1
6° Antraciti	90-92	10-8	Pulverulento	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		$26 \div 30$
D	semiantracitici	$26 \div 23$
E	semibituminosi	$23 \div 20$
F	bituminosi	$20 \div 17$
G		$17 \div 14,4$
H		$14,4 \div 12,5$
I	ligniti	$12,5 \div 11,5$
J		$11,2 \div 9,3$
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, medio e relativa polvere; carbone grosso quello in pezzi di $15 \div 20$ cm.; carbone medio quello grosso come un pugno; carbone piccolo quella della grandezza di una noce; carbone in polvere il residuo delle ciroellature 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 incombinate. 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 incombinate. La possibilità di idrogenare completamente certi combustibili fossili ed anche certi semicoke ottenuti a bassa temperatura, 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 formazione di questi composti relativamente piccolo, ne risulta che certi combustibili grassi ad elevato tenore di idrogeno e a tenore di carbonio basso rispetto all'antracite, hanno un potere calorifico superiore a questa.

La struttura chimica dei composti organici presenti nei carboni è tuttora pochissimo nota. Dall'esame microscopico si osservano nei carboni fossili diversi costituenti ai principali dei quali furono dati i nomi: 1°) resina, opaca, nera, a struttura vescicolare che non presenta proprietà di fornire coke compatto; 2°) diarina, componente duro e molto denso; 3°) clarina, di apparenza vitrea che ha la proprietà di dare coke compatto; 4°) vitrina, di aspetto concoide che presenta proprietà agglomeranti. I tentativi di estrarre mediante solventi i diversi componenti dei carboni fossili, hanno dato scarsi risultati.

tati. Si sono però separate delle frazioni con etere, piridina e con cloroformio, la cui presenza, scarsa per le antraciti, è caratteristica per certi carboni bituminosi e si ammette che certi componenti facilmente estraibili provengano dalla fossilizzazione dei materiali resinosi contenuti nelle sostanze vegetali dalla cui decomposizione si sono generati i giacimenti di carboni fossile. Tali componenti resinosi che contengono dei gruppi naftenici o idroaromatici, più o meno saturi, fortemente polimerizzati, generano durante la combustione fiamme lunghe e luminose, e per distillazione 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, lignina e sostanze proteiche azotate presenti nei vegetali.

Il componente celluloso che non può venire estratto con solventi 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 parte in ulmicina. Questa, insieme ai componenti resinosi, si ritroverebbe concentrata nei carboni fossili, mentre la restante 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 poveri (nella distillazione di certe torbe il sottoprodotto ammoniacale può rappresentare da solo un terzo del valore totale dei prodotti della distillazione. Mentre fino a pochi anni or sono la quasi totalità dell'ammoniaca proveniva dalla distillazione del carbon fossile, oggi l'ammoniaca 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 incombustibile per certi usi.

I componenti minerali sono di natura diversissima; oltre che dagli elementi presenti nei vegetali primitivi, provengono 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, che non può venir eliminata con processi meccanici a differenza della cenere dovuta alla ganga.

Presca del campione - brattandosi spesso di dete= minare la composizione anche di grosse partite di miglia= ia di tonnellate, quali possono essere rappresentate dal carico di una nave, si comprende quale importanza as= suma spesso il prelevamento di un campione medio. Anche per una miscela di carboni di un' unica provenien= za, le impurità minerali non sono mai uniformemen= te suddivise e la composizione perciò varia anche nei di= versi punti di uno stesso giacimento.

Per il prelevamento del campione per l'analisi, se il combustibile è ammucchiato, si prende qualche pala= ta in alto, qualche a metà, qualcuna in basso di ciascun mucchio; se è in vagoni, si prelevano ~ 20 kg. di carbone per vagone nel modo predetto. Si mesco= lano 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 macinazio= ni, alla presa del saggio come è già stato indicato (v. pag. 8). La presa del campione può essere anche eseguita mecca= nicamente per mezzo di apparecchi frantumatori e me= scolatori (tipo Sturtevant) che hanno raggiunto oggi un= na notevole diffusione e permettono di ottenere risul= tati 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 cenere 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 in una forte percentuale di acqua produca una tale diminuzione del potere calorifico, da renderne antieconomica l'utilizzazione.

L'acqua, per carboni di formazione antica (antracite) e per il coke, si determina tenendo in stufa per 2 ÷ 3 ore, a $105^{\circ} \div 110^{\circ}$, circa 2 gr. di combustibile polverizzato ed osservando la diminuzione di peso. Per combustibili molto bagnati non è possibile la polverizza-

zione allo stato umido, in tal caso vengono prima essiccati parzialmente, poi polverizzati e riportati in stufa fino ad essiccamento completo.

Per carboni grossi bituminosi da gas o comunque ricchi di materie volatili (in mattonelle ottenute per impasto con bitume o catrame) durante l'essiccamento si può avere una perdita di tali materie volatili e per certi combustibili bituminosi si può avere 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 hanno macchi notevoli di combustibile, anche l'accensione 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 determina l'umidità in essiccatore a vuoto contenente, come sostanza igroscopica, H_2SO_4 . Questo metodo ha l'inconveniente di essere molto lento. È allora preferibile per combustibili molto alterabili e per analisi rigorose, scacciare l'umidità facendo passare sul combustibile, tenuto in recipiente chiuso a 110° , una corrente di idrogeno secco o di CO_2 ed assorbire l'umidità, facendo passare il gas in tubetti di assorbimento a $CaCl_2$. Per controllo, la diminuzione di peso del combustibile e l'aumento dei tubetti a $CaCl_2$ devono essere eguali.

Le altre determinazioni, per la variabilità del fatto, e umidità, si sogliono eseguire sul combustibile secco.

Ceneri = Rappresentano i costituenti minerali del carbone che rimangono dopo combustione completa. Ca Li 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. Fe_2O_3 ; il CaSO_4 viene ridotto dal carbone a zolfo e trasformato in parte in CaCO_3). Per la determinazione delle ceneri si scalda dapprima lentamente 2-3 gr. di carbone in crogiolo di porcellana, o preferibilmente di platino, dapprima chiuso, 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 essicatore 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 variano solo leggermente a seconda della specie del legno e sopra-

tutto della composizione del terreno), le ceneri di carbone fossile hanno composizione variabilissima e sono influenzate anche dalla natura geologica dei sedimenti di formazione. 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 svantaggio di dovere scaricare dalle griglie dei forni di combustione un capomoto 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 delle 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 allumina.

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, aroto, 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 introduce 1 gr. di combustibile in un crogiuolo munito di coperchio e pesato, si pone il crogiuolo 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 crogiuolo, impedendo la combustione del carbone, e si svolgono dalle fessure fra crogiuolo e coperchio bruciando con fiamma chiara. Quando tale fiamma scompare, le sostanze volatili sono interamente svolte; dopo un paio di minuti si spegne la fiamma, si lascia raffreddare il crogiuolo 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 C ,

ossia: $P = F + C$; e se Q è la quantità di carbone usata: $P + P' = Q$.

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

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

$$\text{rendimento coke \% } P_1 = \frac{P \cdot 100}{Q \left(1 - \frac{U}{100}\right)}$$

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

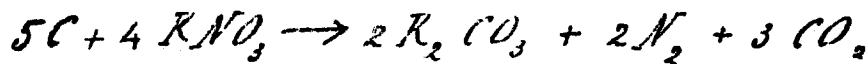
$$\text{carbonio fisso \% } = \frac{(P - C) \cdot 100}{Q \left(1 - \frac{U}{100}\right)} = 100 - (C_1 + M_1)$$

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_2S , o CS_2 , o CS_2 , o come composto organico (tiofene, solfuri alifatici, ecc.), mentre il rimanente resta nel coke. Bruciando invece il carbone all'aria, gran parte dello zolfo si trasforma in SO_2 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 libero o quello totale.

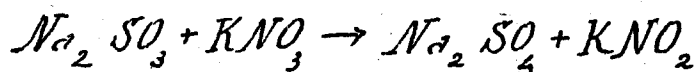
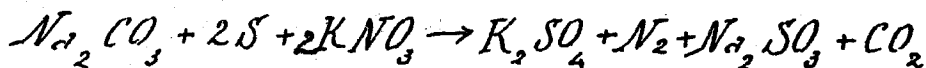
A.) Zolfo totale - Si scalda una miscela intima, di circa 1 gr. di carbone finamente polverizzato con 0,5 gr. di carbonato sodico potassico e 1 gr. di MgO , ricoperta con uno strato di 0,5 gr. di MgO , in crogiolo di platino fino a fusione tranquilla. Si agita spesso la massa con un filo di platino e 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 solfuro e il solfito formatosi in solfato e si precipita con cloruro di bario in soluzione 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 Pollet, 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:

$$S = \frac{P \cdot 0,4364 \cdot 100}{Q \left(1 - \frac{V}{100}\right)}$$

B) Zolfo nocivo = Lo zolfo nocivo si determina deducendo 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 regolabi-

te con valvola di riduzione, gorgoglia in una bottiglia di lavaggio 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 ~ 80 cm. di lunghezza ed è riscaldato in apposito forno a gas od elettrico. Il tubo di combustione contiene una spirale di ossido di rame, poi una navicella 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 (1), che serve a ridurre i composti ossigenati dell'aroto. 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 ci si assicura della ermeticità del dispositivo e lo si essicca 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 navicella di porcellana col combustibile (0,4 ÷ 0,5 gr) e, dall'altra estremità del tubo di combustione, la spirale di rame ridotto. Quando il dispositivo è a posto si fa passare una lenta corrente di ossigeno.

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

Si scaldava la parte del tubo contenente il cromato di piombo e l'ossido di rame, e dopo qualche minuto, anche la parte contenente la navicella. In tali condizioni avviene la combustione del carbone e l'acqua e l'anidride carbonica formatesi sono trascinate dalla corrente di ossigeno negli apparecchi di assorbimento. Affinché 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 affinché 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 invece 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 a

idi (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.

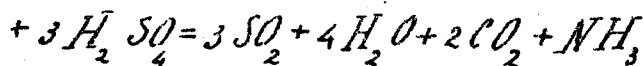
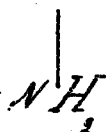
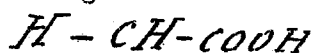
Dicono tutto il fosforo del combustibile si ritrova sotto forma di acido fosforico nelle ceneri, la sua determinazione si eseguisce su queste. Si parte generalmente da 2 gr. di ceneri che si sciolgono in acido cloridrico; nelle soluzioni si determina l'acido fosforico coi soliti metodi, si evapora cioè ripetutamente a secco, per insolubilizzare la silice, si riprende con acido nitrico diluito e si precipita la soluzione nitrica, filtrata, con molibdata di ammonio.

Azoto La quantità di azoto presente in un combustibile ha un'importanza enorme per i combustibili che devono venire sottoposti alla distillazione. Durante la distillazione gran parte dell'azoto si svolge sotto forma di ammoniaca che si condensa nelle acque ammoniacali; dalla lavorazione di queste proveniva una volta la quasi totalità del solfato ammonico commerciale che rappresenta ancor oggi uno dei capomorti di maggior valore delle fabbriche di gas e di coke metallurgico.

Specialmente per certi giacimenti di combustibili poveri come le torbe, la convenienza dello sfruttamento è subordinata alla condizione che la percentuale di azoto superi un determinato valore.

L'azoto si determina nei carboni col metodo di Hjelldahl.

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 continua il riscaldamento fino a che il liquido dappima molto denso, non sia quasi completamente decolorato. Con questo trattamento tutto l'aroto organico si trasforma in ammoniacca e quindi in solfato ammoniacca. Questo metodo viene largamente usato per la determinazione dell'aroto organico in moltissimi casi (acque di rifiuto delle industrie, concimi naturali o artificiali, sostanze coloranti, analisi organiche ordinarie. Ad esempio, il gruppo degli ammino acidi si decompone come segue:



Trattando la soluzione di solfato ammoniacca così ottenuta, con soda, si libera l'ammoniacca 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'ammoniacca 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 Moabber modificata in collaborazione con Sicille.

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

$$Q = 82 C + Am$$

Q 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 Mo. Artf:

$$Q = \frac{8100 C + 29000 (H - \frac{7}{80}) + 2500 S - 600 W}{100} (1)$$

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.

Questo 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 forma-

zione dei composti presenti nel carbon fossile fosse nullo, cosa che invece non è (si ha quindi un errore in eccesso). La quantità di calore svolto 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 loro calori di formazione dagli elementi. Ad esempio l'idrocarburo svolge bruciando 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 8737.

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, poiché 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 internamente, oppure in acciaio resistente agli acidi (acciaio ad alto tenore di cromo e nichel) ed ha un diametro interno di 50-60 mm. e uno spessore di ~ 8 mm. Nella sua parte superiore è avvitato un coperchio munito di un rubinetto che serve all'introduzione dell'ossigeno prima dell'esperienza ed all'uscita dei 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 peca nel carbone, in modo che, facendo passare al momento dell'esperienza una corrente elettrica attraverso le due asti 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 riempie 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. Finita l'osservazione si apre prima il rubinetto di uscita.

ta dell'ossigeno e poi la bomba. Si lava questa con acqua distillata per raccogliere l'acido nitrico e l'acido solforico (formatisi dall'azoto e dallo zolfo contenuti nel carbone); la soluzione viene prima titolata con una soluzione di soda ottenendosi così l'acidità dovuta contemporaneamente ai due acidi, e poi in essa si precipita l'acido solforico come solfato di bario. La differenza fra l'acidità totale e l'acido solforico così determinato, dà l'acido nitrico e quindi l'azoto contenuto originariamente nel carbone. Allora se Δ è la differenza di temperatura osservata fra l'accensione e il massimo, α la correzione dovuta al raffreddamento, P il peso dell'acqua del calorimetro, P' l'equivalente in acqua della bomba con i suoi accessori, p il peso dell'acido nitrico formatosi, p' il peso della spirale di ferro, 0,23 calorie il calore di formazione di 1 gr. di acido nitrico diluito, 1,6 calorie il calore di combustione di 1 gr. di ferro, il potere calorifico del carbone in esame è dato da :

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

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

Nel caso che si usi una spirale di platino invece che di ferro, si cambia l'ultimo termine dell'equazione e si

tiene conto del calore che si è svolto nel riscaldamento della spirale e che è dato dai volts x ampères assorbiti dalla spirale per il tempo in secondi moltiplicato per $\frac{860}{3600}$ piccole calorie. (equivale a 1 Kwh a 860 gradi di calore)

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

Il potere calorifico inferiore è ottenuto togliendo dal potere calorifico superiore il numero di calorie corrispondenti 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 (maront), del catrame di lignite, del catrame di carbon fossile. Le frazioni leggere sono

frequentemente usati nei motori a scoppio, quelle più pesanti nei motori a combustione interna ad olio pesante (motori Diesel). Minor interesse presentano, almeno per ora, gli oli che si possono ricavare dagli schisti bituminosi abbondanti specialmente in Scoria e da noi a Bagusa e in Abuzzo.

Petroli - 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 diverso punto di ebollizione, formano miscele che hanno una curva di distillazione continua e che difficilmente si possono separare anche mediante ripetute distillazioni frazionate.

Accanto a questi idrocarburi sono presenti piccole quantità di composti organici solforati, azotati, ossigenati (solfori alchilici, ammine, ecc.). Così i petroli della Pennsylvania contengono zolfo e piccole percentuali di nafteni $C_{12}H_{22}$, benzolo e idrocarburi non saturati; i petroli dell'Ohio contengono più alte percentuali di nafteni e i composti solforati da essi isolati corrispondono alla serie $(C_n H_{2n+2})_2 S$; i petroli della California sono caratterizzati da un elevato tenore di azoto (fino al 2%) e da una complicata composizione contenendo anche notevoli quantità di composti aromatici e di composti ossigenati; i petroli russi sono ricchi di naf:

teni e contengono inoltre benzoli, terpeni e anche acidi naftemici
 $C_{12}H_{2n-1}COOH$.

Petrolio greggio

Peso 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 venire 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 messi in lavorazione; per esempio gli olii americani danno una maggiore quantità di essenze e di olio illuminante di quelli russi; mentre i petroli russi danno una maggiore quantità di residui atti alla preparazione degli olii 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, svolgendo vapori infiammabili solo a temperature superiori a 100° (Celsius), 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 carbonizzare 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 vetrerie. I residui russi vanno in commercio anche col nome di distaffi o Mazout: hanno un punto di infiammabilità intorno a 70° , contengono da 26 a 40% di olii leggeri distillanti fino a 310° ed hanno un potere calorifico di $10000 \div 10700$ calorie.

Temperatura di distillazione e densità delle frazioni
ottenuta dalla distillazione dei petroli

	<u>temp. ebolliz.</u>	<u>dens. idroc. paraffinici</u>	<u>dens. idroc. naftenici</u>
Cinogeneri o rigolene	< 30°	0,60 - 0,62	—
Eteri di petrolio o gasolina	40° - 75°	0,64 - 0,66	—
Gasolina di gas naturali	" "	0,62 - 0,67	0,67 - 0,70
Benzina	70° - 150°	0,70 - 0,77	0,70 - 0,76
Benzolina 70° - 95°			
Ligroina 120° - 135°			
Cherosene	150° - 300°	0,79 - 0,82	0,815 - 0,82
Olio solare	> 300°	0,81 - 0,82	—
Olio da gas	> 300°	0,82 - 0,84	0,85 - 0,87
Oli neutri	"	0,85 - 0,88	—
Oli paraffinici	"	0,88 - 0,90	—
Cera di parafina		0,87 - 0,94	—
Oli lubrificanti		0,88 - 0,92	0,92 - 0,94
Olio nero		—	0,94 - 0,95
Residuo		—	0,97 - 0,99

Analisi del petrolio greggio (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 greggio mescolato con un ugual volume di xibolo 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 riesce 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 calcina e si pesa.

Punto di infiammabilità: Il punto di infiammabilità è la temperatura alla quale il petrolio emette, in condizioni determinate, dei vapori combustibili che, mescolati all'aria, esplodono se posti a contatto di una fiamma. Il punto di infiammabilità di un gran numero di olii greggi è circa 0°; è inferiore quando contengono in prevalenza benzina, superiore quando sono poveri di materie volatili. Esso si determina comunemente mediante l'apparecchio di Abel;

quello di Penschi è meno usato.

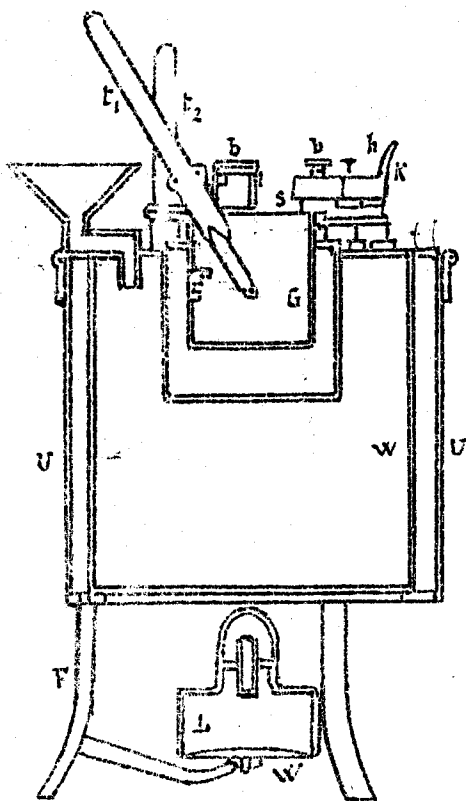


Fig. 11

Apparecchio di Abel

Nell'apparecchio di Abel il petrolio è introdotto fino ad un determinato livello in un recipiente chiuso con un coperchio e scaldato a bagno maria. Il coperchio è munito di un termometro che pesca nel petrolio, e reca un foro che può 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 contatto 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.

A determinazione finita, poiché il punto di infiam-

mabilità 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 alla quale ci si riferisce è la densità dell'acqua a 4°. Per temperature differenti si corregge la densità osservata per mezzo delle tabelle di Mendelejeff. La densità si può determinare anche coi picnometri. I più comodi sono quelli controllati che contengono esattamente 10cc.

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 sottopongono alla distillazione 500 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 iniziale inferiore a 0,830:

- 1°) benzina greggia distillata fino a 150°;
- 2°) olio illuminante frazione da 200° a 320°;
- 3°) olio lubrificante, il residuo diminuito di $\frac{1}{4}$.

Per gli olii il cui peso specifico è superiore a 0,830, si considera come seconda frazione quella distillata da 150° a 250°, più

la prima metà del distillato da 250° a 300° . La seconda metà costituisce l'olio medio. Per un esame più accurato 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 graficamente: dall'esame delle curve che così si ottengono, si può dedurre la composizione e le caratteristiche del petrolio in esame.

La curva di distillazione (ottenuta portando sulle asisse le temperature e sulle ordinate la quantità totale di liquido distillato alle diverse temperature) può variare per miscele complesse, come sono i petroli naturali, a seconda dell'apparecchio usato e della velocità di distillazione. Bisogna quindi, per ottenere dati paragonabili, eseguire le distillazioni in condizioni sperimentali identiche.

Determinazione della paraffina - (idrocarburi saturi solidi alla temperatura ordinaria). Quando 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 separare la frazione bollente fino a 300° . Il residuo è raffreddato per parecchio tempo a 0° e la paraffina che in queste condizioni cristallizza, viene raccolta, compressa fra car-

ta da filtro in modo da essiarla, e pesata.

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 chiari. 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 arotati. 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 anidro. 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, sciolto in una capsula tarata con poco benzolo, essicato in stufa a 105° e pesato.

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 calorifico - Si determina con la bomba calorimetrica già descritta fra i combustibili solidi (vedi pag. 131).

I combustibili liquidi non si possono per la loro volatilità, pesare in recipienti aperti. Si pesano per lo più in capsule di gelatina di peso noto e di cui è noto il potere calorifico. Dopo la combustione che si eseguisce allo stesso modo indicato per i combustibili solidi, si detrae dal calore svolto quello proveniente dalla combustione della capsula.

Acidità inorganica ed organica - L'acidità inorganica si determina mescolando 100 cc. di acqua distillata, con una piccola quantità di olio e riscaldando 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 ferolfaleina. 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 evitabile e può essere tollerata. In questa mischia bisogna assicurarsi che l'alcool e l'etere non siano di per sé acidi.

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 mgm. 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 piosulfato $(K_2 PbO_4)$ o col processo di Frasch che è basato sulla distillazione del petrolio 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 ipocromito po

tassio. L'acido solforico formatosi è dosato come solfato di barico.

Solubilità. La solubilità delle frazioni della distillazione del petrolio in una miscela determinata di cloroformio ed alcool diminuisce col crescere della densità dei frazionamenti assai più rapidamente nei petroli americani che in quelli russi: su ciò si basa un metodo proposto da Roibe 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° Be' circa, finché agitando, si abbia un liquido limpido. Il numero di cc. di miscela a tal uso 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 occorrono 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 ÷ 40% di quelli pesanti. Oggi una gran parte della benzina vien preparata con processi di cracking, ossia dalla decomposizione pirogenica di frazioni pesanti di minor valore, ed anche per raffreddamento e

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 altri combustibili liquidi a minore potere calorifico: benzolo e suoi analoghi alcool, ecc.

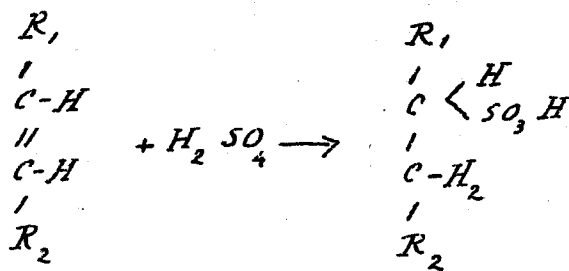
Specialmente la distillazione frazionata è la determinazione che fornisce le migliori indicazioni sulle proprietà di una benzina. La volatilità di una benzina è la condizione essenziale perché avvenga facilmente la carbonazione e perché la combustione sia completa nei cilindri senza lasciare dei residui carboniosi. Si usano a questo scopo, quando si vuole ottenere una buona separazione dei componenti, le colonne da distillazione frazionata. Per convenzione l'inizio dell'ebollizione è la temperatura alla quale la prima goccia di liquido cade all'estremità 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 temperatura scenda di 20° . Si riscalda poi di nuovo fino al punto di frazionamento. Per caratterizzare le singole frazioni così separate, si fa seguire il nome generico di benzina dall'indicazione dei limiti di distillazione. Ordinariamente si tollera che il 5% della benzina distilli al di sopra del limite superiore di ebollizione. Vale a dire 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. Così le benzine per avio, auto e per usi industriali devono essere incolore, pressoché esenti da zolfo, ed esenti da umidità e impurità di qualunque natura.

La benzina per avio 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° senza lasciare più del 2% di residuo a 150° . La benzina per auto invece deve cominciare a distillare a $50^{\circ} \div 70^{\circ}$ e distillare completamente prima di 190° ; la distillazione da 100° a 190° deve essere regolare e non preponderante verso il limite massimo.

Riconoscimento delle benzine di cracking da quelle naturali. - Le benzine di cracking si possono riconoscere da quelle naturali perché contengono una maggior quantità di composti non saturi. Essi si possono riconoscere dalla contrazione di volume che si verifica per ripetuta agitazione con acido solforico concentrato e che è dovuta alla formazione di composti solforici:



oppure determinando il numero di iodio (vedi pag 129)
Nelle benzine di cracking i composti non saturi possono anche raggiungere il 30-40%.

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° e 300° ed ha una densità di 0,78° ÷ 0,84°. Le proprietà che servono alla determinazione del suo valore commerciale, sono il colore, la densità, il punto di infiammabilità, il comportamento alla distillazione e la solubilità in appropriati solventi.

Olii combustibili - Gli olii combustibili si possono raggruppare in due categorie speciali e cioè: prodotti distillati, intermedi fra il petrolio e i lubrificanti leggeri (Gasoil, motorina, nafta fluidissima, residui di petrolio, ecc.) e residui di distillazione (Kerant, 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° a 80° C.; la viscosità a 20° C. deve essere al massimo di $2,5^{\circ}$ Engler e il potere calorifico superiore di 10500 calorie.

Devono cominciare a distillare a 190° e fino a 250° deve passare dal 20 al 35% dell'olio; fino a 300° deve passare dal 65. all' 85% ed il residuo a 350° non può essere superiore al 5%. Essi vengono usati per i motori Diesel. I perfezionamenti raggiunti in questi motori negli ultimi anni, permettono di bruciare in essi anche olii più scadenti.

I residui di distillazione hanno un colore nero, un punto di infiammabilità compreso fra 66° e 150° e un potere calorifico superiore di almeno 10.000 calorie.

Al massimo possono contenere 1% di impurità; devono avere una viscosità a 50° variabile da 7° a 20° Engler e il loro contenuto in zolfo non può superare il 5%. Essi vengono usati per il riscaldamento di caldaie a nafta. (ad es. nelle motoravi).

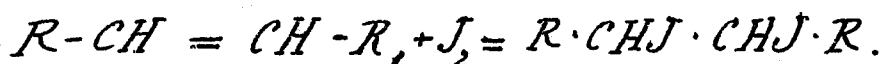
Olii di catrame. Si ottengono mediante distillazione frazionata del catrame greggio di carbon fossile e si distinguono in olii di catrame greggio, olii leggeri, medi o carbonici e pesanti, essendo essi il prodotto immediato della prima distillazione del catrame. Mediante distillazione frazionata degli olii greggi si hanno le essenze, gli olii leggeri, carbonici, antracenicici e gli olii pesanti. Le essenze contengono gli idrocarburi più volatili, acqua, ammoniacca e passano fino a $105^{\circ} \div 110^{\circ}$. Gli olii leggeri sono i prodotti che passano da 110° a 210° ; hanno un peso specifico di 0,975 e contengono, oltre ad una certa quantità di olii carbonici, benzolo e toluolo, e sono appunto le materie prime di questi prodotti. Gli olii carbonici o olii medi distillano da 210° a 240° , contengono naftalina (25 ÷ 30%) e dopo la separazione di questa hanno un peso specifico di $\sim 1,0025$. 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° a 270° 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 cresoto in rosso e in idrocarburi non 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 prima frazione raccolta.

La densità, il punto di infiammabilità e la distillazione, si eseguono coi metodi già indicati. Nella distillazione si deve però anche determinare la proporzione percentuale di distillato che solidifica sul ghiaccio, perché ciò può servire di guida nella determinazione della ricchezza dell'olio in naftalina. Per la determinazione si agitano in una provetta graduata 50 parti di olio con 20 parti di soda a 38° B \acute{e} e si immerge la provetta in acqua calda per favorire la separazione. Se l'olio contiene creosoto, si forma uno strato intermedio fra l'olio e la soda; il volume di questo strato in cm.^3 indica il tenore per cento in creosoto.

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 bario. Gli idrocarburi non saturi si determinano approssimativamente per mezzo del numero di iodio secondo i metodi di Heibbl e di Wijs. Questi si basano sul fatto che i doppi legami possono essere rotti dagli alogeni che si fissano

alle due valenze del carbonio esse libere.



Lubrificanti

I lubrificanti sono quelle sostanze che, introdotte fra le parti di macchine in movimento e a contatto fra di loro, ne diminuiscono 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 graduato 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 olii minerali, di resina, di catrame, oppure formati da questi residui mescolati con sostanze grasse, tal quali o saponificate; 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 modo possibile nelle condizioni di impiego l'attrito delle differenti parti di macchine economizzando 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 alla applicazione che se ne deve fare e soprattutto alla temperatura raggiunta dagli organi in moto, cosicchè 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 sono richieste delle elevate purezze (oli per fusi) o elevata resistenza agli agenti chimici (compressori frigoriferi ad anidride solforosa), mentre in altri casi è solo sufficiente che presentino buone proprietà lubrificanti.

Le sostanze più importanti per la lubrificazione sono certamente gli oli minerali e gli oli vegetali; i primi vanno sempre più acquistando il favore degli industriali a motivo del loro prezzo, delle eccellenti proprietà lubrificanti e della loro inalterabilità all'aria, tanto che la loro preparazione è diventata uno dei rami più importanti dell'industria del petrolio. Particolarmente i petroli russi sono adatti a questo scopo in quanto contengono molte frazioni ad elevato punto di bollizione 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 olivo e di cocco (precedentemente puri

ficati) che hanno il vantaggio di incandidire pochi saponi
fianco dando glicerina e l'acido libero. Contengono olii di
acidi, come l'olio, non saturi, che presentano una minore sta-
bilità agli agenti ossidanti. Si usano pure grassi animali.

I grassi consistenti formano un gruppo speciale di lubrificanti.
Sono impiegati per gli usi più variati e in particolare per
gli organi di macchine che lavorano a forte carico e piccola ve-
locità. Sono essenzialmente costituiti da una emulsione di sa-
poni calcarei in un olio minerale. Secondo l'uso al quale sono
destinati, si aggiunge talvolta anche olio di resina, torio, ecc. Sono
usati soprattutto quando la lubrificazione con olio è troppo
malesuada.

Per gli olii destinati alla lubrificazione, si usa di
prescrivere i caratteri che devono avere per uno determinato
scopo, cioè quale deve essere il loro calore, la loro viscosi-
tà, densità, infiammabilità, acidità; se possono o no
contenere resine, sostanze grasse, olio di schisto, ecc.;
quale deve essere il loro comportamento alla distil-
lazione, quanto olio leggero cioè possono contenere;
quale deve essere il loro comportamento al congela-
mento, fino a quale temperatura cioè non devono
lasciar depositare paraffine solide.

Oli lubrificanti

Tipo	Provenienza	Densità	Punto di solidific.	Punto di accensio. no	Viscosità Engler a 25°	Colore
Leggero	Russia	0,87 ÷ 0,90	-20° ÷ -40°	150° ÷ 180°	4,5 ÷ 9°	giallo
	Pensilvania	0,86 ÷ 0,87	-7° ÷ -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°	27° ÷ 36°	rosso bruno
	Texas	0,93 ÷ 0,94	-5° ÷ -18°	185°	26°	verde trasluc.
Pesante scuro	Russia	0,91	-15°	160°	37° ÷ 50°	nero aranc.
	Pensilvania	0,88	10° ÷ 30°	260° ÷ 290°	15° ÷ 25°	verde rosso
Per cilindri a vapore	Russia	0,91	-10°	220° ÷ 230°	12° ÷ 15°	blen rosso
	Texas	0,95	-5°	215°	-	verde rosso
	Pensilvania	0,90	0°	325°	60°	verde nero
Per cilindri a vapore surriscaldato	Russia	0,93	0°	270°	40°	" "
	Texas	0,95	-11°	230°	-	" "

Le principali ricerche da farsi riguardo a questi olii sono dunque quelle che riguardano colore, densità, vischiosità 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 altro 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 dalle 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 Robbe o col picnometro. La densità viene determinata a 15°C , o 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 chiodibile, 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 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 avente sul collo una tacca che segna il volume di 200 cc. Si porta l'olio esattamente alla temperatura di 20° 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 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. Affinchè 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 turbulanza 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° , indi si adatta al tubo laterale un'alungia munita del suo refrigerante e si scalda, moderatamente in principio, indi più fortemente il palloncino. Se il lubrificante contiene olii leggeri, dopo un certo

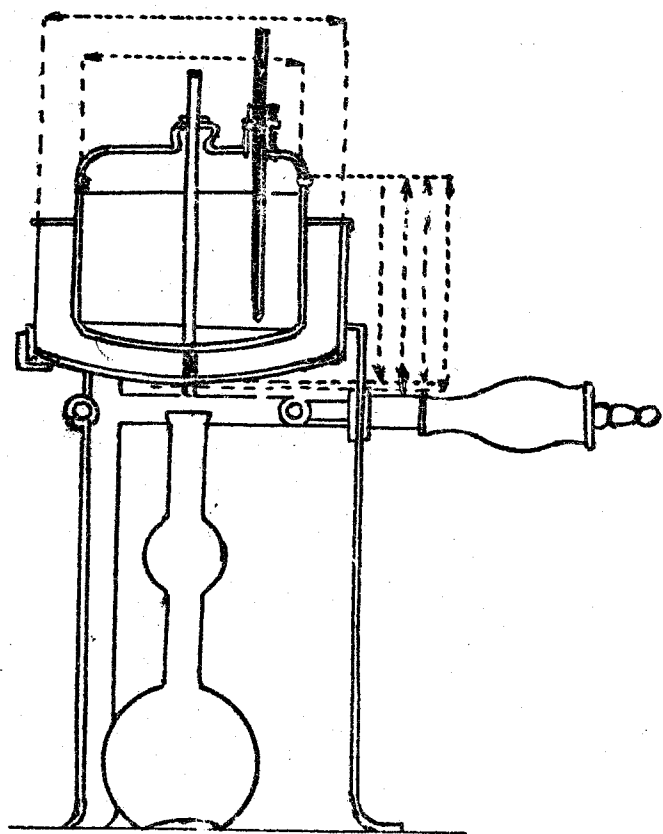


fig. 2

tempo questi distillano fino alla temperatura di 310°C . e si raccolgono all'estremità dell'alungia in un palloncino tarato. L'olio leggero distillato si pesa e rappresenta 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

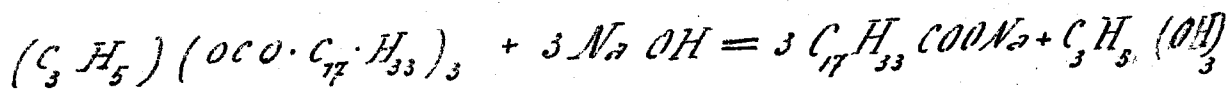
tempo questi distillano fino alla temperatura di 310°C . e si raccolgono all'estremità dell'alungia in un palloncino tarato. L'olio leggero distillato si pesa e rappresenta quello contenuto in 100 gr. dell'olio esaminato. Qualche volta gli olii lubrificanti contengono dell'acqua sospesa

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° , 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 composti; essi non presentano una temperatura di solidificazione definita, ma solidificano entro un largo intervallo. Per gli oli molto consistenti, e specialmente per i grassi, si determina il punto di sgocciolamento, 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 lubrificanti è quella del numero di saponificazione che indica la quantità di potassa, espressa in milligrammi, necessaria per saponificare un grammo di sostanza. Nel l'analisi dei lubrificanti, il numero di saponificazio-

ne serve per scoprire la presenza degli oli vegetali o animali in quanto che il numero di saponificazione dei lubrificanti costituiti da oli minerali è pressochè nullo. Gli oli vegetali o animali (eteri di acidi grassi) sono dalla soda saponificati nel sale sodico dell'acido grasso e nell'alcool. Ad es. etere glicerico dell'acido oleico dà oleato sodico e glicerina.



Per questa determinazione si introducono 2,5 ÷ 4 gr. di olio puro e filtrato e 50 cc. di una soluzione alcoolica $\frac{12}{2}$ 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 allora alla soluzione calda 1 cc. di fenolftaleina all'1% e si titola subito l'eccesso di potassa con acido cloridrico $\frac{12}{2}$. Contemporaneamente e nelle stesse condizioni si fa una prova in bianco su di un olio minerale esente di acidi organici: la differenza in cc. di acido cloridrico $\frac{12}{2}$ fra quest'ultima e la prova reale, dà la quantità di potassa usata. Allora se a esprime la quantità di olio impiegato, b il numero di cc. di acido cloridrico usati per la prova reale, il numero di saponificazione è dato da :

$$N_s = \frac{b_1 - b_2 \times 28,05}{a}$$

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

Requisiti degli olii lubrificanti minerali e misti.

Per i lubrificanti usati nei cilindri a vapore si deve tener conto delle condizioni del vapore, e precisamente vengono raggruppati in tre categorie: a) Olii per cilindri a vapore saturo a bassa e media pressione, che devono avere un punto di infiammabilità minimo di 180° Senky, una viscosità a 100° di 2,5 Engler e un contenuto di ceneri al massimo del 0,1%;

b) Olii per cilindri a vapore saturo ad alta pressione il cui punto di infiammabilità deve essere superiore a 250° , la viscosità a 100° C. di 4° Engler e il contenuto in ceneri minore del 0,1%; c) Olii per cilindri a vapore surriscaldato: punto di infiammabilità 290° , viscosità a 100° C di 5° Engler, ceneri 0,1%. Questi olii 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 olii molto raffinati, privi di ceneri, di resina e di impurità. Quelli destinati alle turbine debbono inoltre separarsi prontamente dall'acqua e non formare emulsioni stabili. Gli olii per motori Diesel devono avere una viscosità a 50° di 9° ÷ 12° Engler, un punto di infiammabilità di

770 ÷ 180° e un contenuto massimo di ceneri 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, rivestendo certi isolanti 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 crogiolo aperto non inferiore a 160° - punto di combustione in crogiolo aperto non inferiore a 180°. Inoltre l'olio mantenuto 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 170° 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 catrame non deve superare 3%; non deve contenere resine o composti non naturali, che col tempo possono ossidarsi o polimerizzarsi. Se si fa passare per settanta ore una corrente di ossigeno puro nell'olio mantenuto a 120° , non si deve avere alcuna trasformazione e l'olio deve conservare la sua limpidezza.

Combustibili gassosi

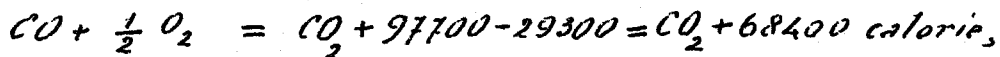
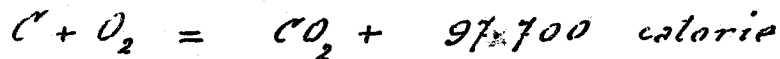
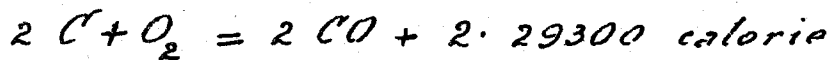
La conoscenza della composizione di certe miscele gassose presenta spesso una grande importanza tecnica ed economica nell'industria. Si effettua l'analisi sia per sorvegliare i processi di combustione (focolari delle caldaie a vapore, gassogeni, ecc.) sia per rendersi conto della marcia di un forno (forni a coke, alti forni per la produzione della ghisa), sia per giungere a degli effetti chimici determinati (ossidazioni e riduzioni nelle operazioni metalurgiche, cottura di calce, ecc.).

Per i focolari, ad esempio, è di notevole importanza dal punto di vista economico sapere se bruciando una certa quantità di carbone, si ottiene il massimo possibile di calore dovuto alla combustione completa fino a CO_2 , oppure se questa è incompleta, perché dell'ossido di carbonio sfugge inutilizzato nei camini. Inoltre siccome è notevole il calore asportato nel camino dai fumi caldi

è quindi perduto, 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 cammino 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 $20 \div 25\%$ per non andare a scapito troppo forte del rendimento della combustione.

Quando si introduce del carbone in un focolare su del l'altro 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 $900^{\circ} \div 1000^{\circ}$.

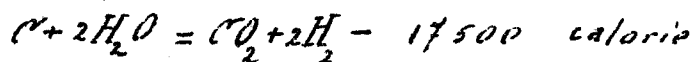
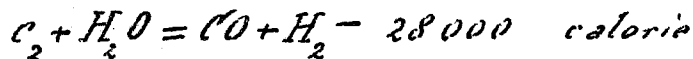
Infatti:



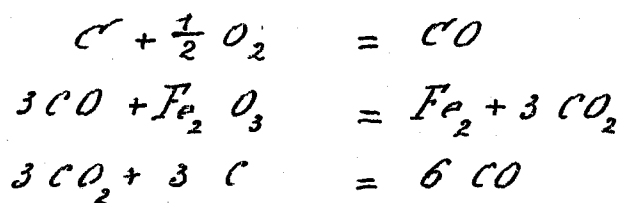
e quindi l'equilibrio è spostato verso la formazione dell'ossido di carbonio dalle alte temperature essendo la reazione $CO_2 + C = 2 CO$ endotermica.

La combustione incompleta è invece normale e artificialmente solita in certe operazioni industriali. Nei gasogeni, ad esempio, 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 ottenere alte temperature (temperature irraggiungibili coi combustibili solidi perché il preriscaldarsi dell'aria porterebbe alla fusione delle griglie ed a altri inconvenienti) e nei forni a riverbero. 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 parte utilizzato iniettando su carbone rovente del vapor d'acqua così da ottenere la formazione del gas d'acqua, miscela di idrogeno, ossido di carbonio e anidride carbonica, la cui formazione è dovuta a reazioni che sono nel complesso 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 combustione 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 combustibili gassosi e gli utenti. In fondo il migliore processo per uno sfruttamento razionale e completo dei combustibili solidi è la gassificazione o parziale (per distillazione) o completa gasificando il coke residuo della distillazione in gassogeni nei quali si produca 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 vetro, forni Martin, ecc.) e si vanno estendendo specialmente ora che il prezzo del combustibile grava fortemente sul bilancio di molte industrie. Inoltre i gassogeni consentono una elasticità di funzionamento superiore a quella dei focolai 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 carbon fossi.

Le per rilevare la presenza di metano (grisou) o in certe industrie in cui si trovano vapori infiammabili o gas velenosi.

Combustibili gassosi

Gas di distillazione				Gas di acqua	Gas di carburato	Gas di aria	Gas misto
Torba	Lignite	Carboni bituminosi	Carboni bituminosi				
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	-	-

Presa 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 chiodabili 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 del liquido, riempiendo 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.

In tutte le analisi dei gas per via gasometrica bisogna tener conto della variazione di volume con la temperatura, variazione che raggiunge il 1% per una variazione di temperatura di $2,73$. È necessario perciò eseguire le misure a temperatura costante. Ciò si ottiene spesso tenendo la buretta di misura del volume in un tubo di diametro maggiore pieno d'acqua che fa da termostato.

Apparecchi per l'analisi dei gas. Apparecchio di Hempel. L'apparecchio di Hempel è costituito da una buretta che termina in una punta a capillare a pareti robuste che

comunica mediante un tubo di gomma con un tubo di livello.
Come liquido di chiusura si impiega acqua previamente saturata
col gas in esame e l'assorbimento viene effettuato nelle pipette di
Kempel. Per le soluzioni assorbenti che si alterano a contatto dell'a-
ria, come la soluzione alcalina di pirogallolo e quella ammonia-
cale di cloruro rameoso, si usano le pipette doppie (fig. 3) nelle
quali il liquido contenuto nelle due bolle a destra serve appun-
to a impedire il contatto dell'aria con le soluzioni. Per mercuri ad-
sorbenti solidi, come il fosforo per l'ossigeno, si usano pipette della
forma indicata dalla fig. 4.

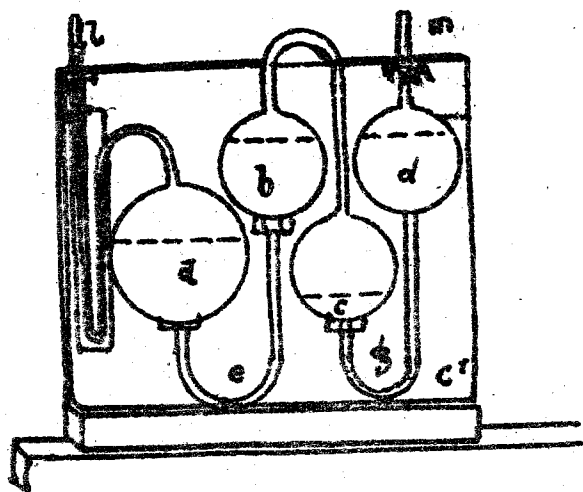


fig. 3

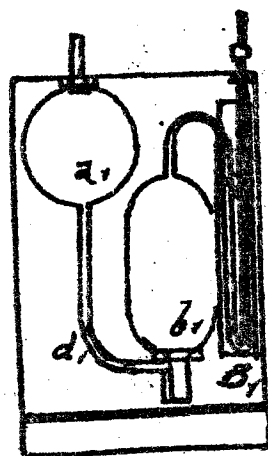


fig. 4

Per la determinazione dell'idrogeno, dell'ossido di carbonio e del me-
tano mediante combustione di questi gas con aria od ossigeno si
usano le pipette di combustione. Queste sono formate da una pia-
pipetta di assorbimento semplice riempita di acqua. Tra il tu-
bo 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 provocare 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 spirulina di platino che viene arroventata con la corrente elettrica.

Burette di Bunte. Oltre agli apparecchi di Hempel si usano frequentemente anche le burette di Bunte nelle quali la misura e l'assorbimento dei vari componenti la miscela gassosa, sono effettuati 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 occorrente e si bancia la miscela facendola passare su amianto palladiato in un capillare posto fra due bu.

rette di Bunte o fra una buecetta di Bunte e una pipetta di Hempel.

Il metano può essere determinato per esplosione sia in una buecetta ad esplosione di Bunte (è una buecetta di Bunte nel collo della quale sono saldati due fili di platino), o in una buecetta a esplosione di Hempel. La buecetta di Bunte ha il grave inconveniente di esigere un grande consumo dei liquidi assorbenti e inoltre frequenti lavaggi che rendono l'analisi lunga e molto noiosa.

Analisi 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 pomice 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 perchè 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 perchè il carbonato sodico, meno solubile del potassico, cristallirebbe 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 trattenere 40 volte il

loro volume di gas.

La determinazione esatta si preferisce eseguita su mercurio. Ad esempio si fa passare il campione di gas, contenuto in una bottiglia, in un tubo graduato di 50 c.c. di capacità ripieno di mercurio che viene spostato dal gas e il suo 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.

Vedremo 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 pirogalolo e di fosforo. La soluzione di pirogalolo 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 anche se questo è presente in quantità piccolissime ma presenta l'in-

conveniente di non poter essere usato in ogni caso.

Si impiega il fosforo in piccole bacchette conservate sott'acqua nel recipiente di assorbimento. Quando il fosforo è posto a contatto dell'ossigeno, si osserva 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, alcoli, oli essenziali, ammoniacale, idrogeno solforato, ecc, poiché piccole quantità di queste sostanze sono sufficienti a impedire la reazione (vedi pag. 361. I^a parte).

Il fosforo non può essere impiegato per gas molto ricchi di ossigeno ($> 30\%$). L'assorbimento in questo caso è troppo energico e dà luogo ad una combustione vivace.

Un altro metodo molto comodo per l'assorbimento dell'ossigeno è basato sull'impiego di una soluzione rameica. Piccoli tenciochi di rame sono introdotti in una soluzione di carbonato di ammonio in ammoniacale 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 in molta acqua, il cloruro rameoso precipita sotto forma di sale bianco, e può venir sciolto in un litro di ammoniaca 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° ÷ 15°. Da qualche 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 ammoniaca. 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.

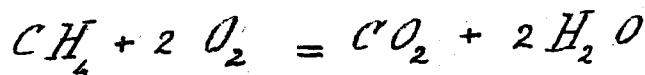
Tra questi i più frequenti sono l'etilene e i suoi omologhi, l'acetilene ed il benzolo. L'assorbimento si fa usando acido solforico fumante o acqua di bromo.

L'acido solforico deve contenere ~ 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 palladiato o di un filo di palladio. L'amianto palladiato 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 $300 \div 350^\circ$, perché a temperature superiori (450°) 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 arroventato o in un tubo capillare di platino pure arroventato.

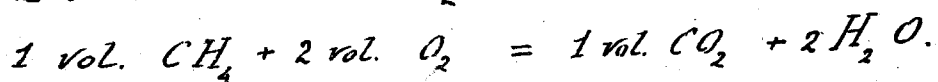
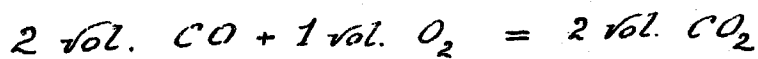
Azoto. L'azoto si determina sempre per differenza, perché esso non si può né assorbire né determinare per combustione.

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 procedere 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 dell'anidride carbonica formatasi durante la combustione:



Infatti l'anidride carbonica formatasi e la diminuzione di volume K corrispondono a:

$$\text{volume CO}_2 = \text{vol. CO} + \text{vol. CH}_4 \quad (1)$$

$$K = \frac{1}{2} \text{ vol. CO} + 2 \text{ vol. CH}_4 + \frac{3}{2} \text{ vol. H}_2 \quad (2)$$

Se si indiciamo con S il volume della miscela gassosa impiegata ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$) si ottengono le quantità dei vari elementi. Così l'idrogeno è dato da:

$$\text{vol. H}_2 = S - \text{vol. CO}_2 \quad (3)$$

Sostituendo nella (2) i valori di CO e di H_2 che si calcolano dalla (1) e dalla (3), si ha:

$$K = \frac{1}{2} CO_2 - \frac{7}{2} CH_4 + 2 CH_4 + \frac{3}{2} (S - CO_2)$$

dalla quale si deduce:

$$\text{volume } CH_4 = \frac{2}{3} (CO_2 + K) - S$$

$$\text{volume } CO = CO_2 + S - \frac{2}{3} (CO_2 + K).$$

Questo metodo non è molto esatto dovendo essere soggetto ad alcuni fattori di correzione dipendenti dal diverso volume molecolare degli elementi, ma poiché gli errori di analisi sono dell'ordine di grandezza delle correzioni, nelle determinazioni tecniche si trascurano sempre queste ultime.

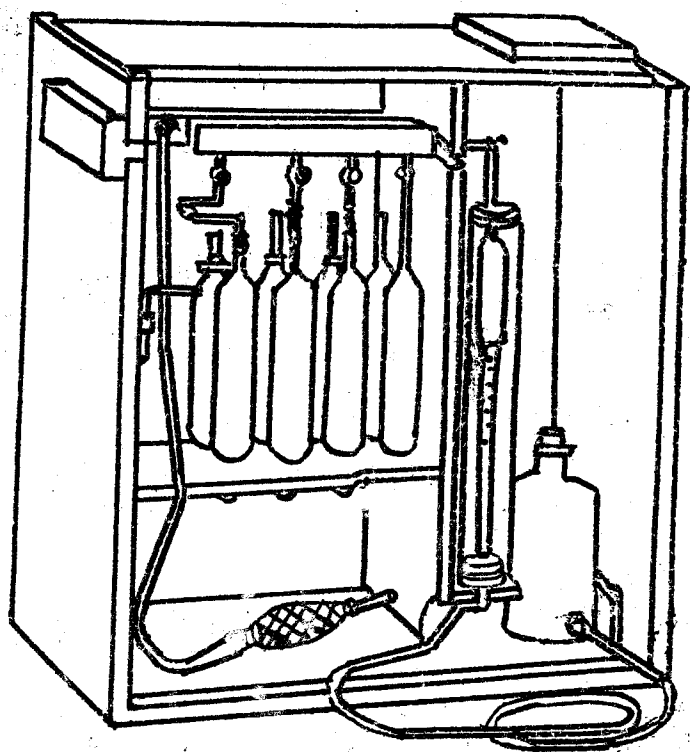
Combustioni su ossido di rame. - L'analisi dei gas si può anche fare per combustione su ossido di rame. A tale scopo si fanno passare i gas lentamente in un tubo contenente dell'ossido di rame in fili riscaldato al calor rosso. L'acqua e l'anidride carbonica che si formano nella combustione dell'idrogeno e del metano vengono fatti assorbire rispettivamente da cloruro di calcio secco e da una soluzione di potassa caustica al 50% in appositi apparecchi e determinati dall'aumento di peso di questi.

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

si tecnica dei fumi della combustione, che permette la determinazione diretta dell'anidride carbonica, dell'ossigeno e dell'ossido di carbonio; l'azoto che costituisce il residuo è determinato per differenza. L'assorbimento dei diversi componenti la miscela gassosa, è effettuato in speciali apparecchi di assorbimento che comunicano col 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: CO_2 , O_2 , 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 vari componenti.

L'apparecchio di Orsat è specialmente indicato per l'analisi dei fumi come controllo del buon andamento



Apparecchio di Orsat
Fig. 5

mente indicato per l'analisi 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 soddisfatto le esigenze industriali, fu in seguito sostituito da apparecchi più precisi e che soprattutto permettono la registrazione grafica e continua. Con questi ultimi si ottengono dei diagrammi leggendo i quali alla fine di una giornata si può dedurre quale era la composizione di una miscela gassosa in un istante qualunque. Gli apparecchi registratori sono quelli che maggiormente interessano per la loro grande diffusione ed è precisamente su questi che vogliamo maggiormente entrare in dettagli

Omettendo 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 Wehling 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 combustione di un focolare, mentre il registratore viene situato a qualunque distanza, per esempio, nello studio del direttore della fabbrica.

I tipi di registratori intermittenti sono oggi così 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:

una volta prima ed un'altra volta dopo che il gas è passato attraverso la soluzione assorbente. L'apparecchio eseguisce delle registrazioni proporzionali a questa differenza. Sono poi alquanto diffusi i tipi indicatori termici. Sono basati sulla misura del calore di combinazione dell'anidride carbonica con la potassa caustica. Si osserva e si registra l'aumento di calore prodotto dalla reazione che è proporzionale alla quantità di anidride carbonica che si è combinata.

Recentemente è stato introdotto nella pratica un apparecchio elettrico che è pure registratore e che è basato su un principio molto semplice e generalmente sfruttato. I vantaggi che esso presenta sono: una forte sensibilità, una manutenzione trascurabile a differenza di quelli in cui si adoperano assorbenti chimici che devono essere frequentemente rinnovati. Il metodo serve in generale a determinare la purezza di un gas ed è applicato per scopi diversi, come l'analisi dell'idrogeno per idrigrabili, come pure per trovare la percentuale d'anidride carbonica nei fumi dei camini, dell'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 presenza di quantità variabili di un gas estraneo. Questo metodo è molto sensibile quando si hanno miscele di gas aventi densità molto diverse tra loro, ad es. H_2 e O_2 , essendo la conduttività 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 ri-

si scaldano e cedono per irradiazione, calore alle pareti delle celle. Se queste contengono gas diversi e quindi di diversa conduttività termica, le bobine si raffredderanno con differente velocità e per conseguenza 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.

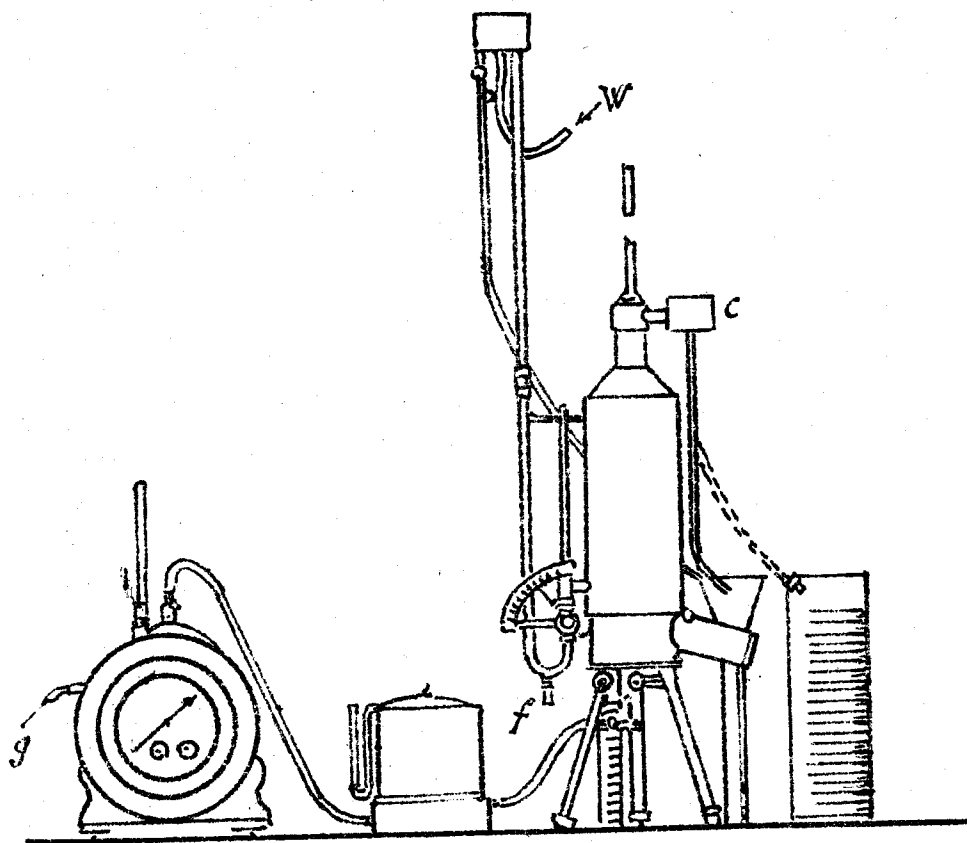
Per questa determinazione si accende il gas che esce da un bruciatore nella camera di combustione contenuta in un recipiente a doppia parete nel quale si fa circolare una corrente di acqua. Si regola l'efflusso dell'acqua e si inizia la determinazione quando la sua temperatura all'entrata e all'uscita 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 Δt 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. Raccogliendo l'acqua, formata dalla combustione dell'idrogeno e degli idrocarburi, condensatasi in parte sulle pareti del calorimetro e calcolando il calore di condensazione, si deve detrarre questo dal 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 attraverso l'apparecchio quando brucia un litro di gas. In queste condizioni la differenza di temperatura fra l'acqua che entra e quella che



Colorimetro di Junker
Fig. 7

esce, è direttamente proporzionale al potere calorifico del gas. Si può anche determinare il potere calorifico quando si conosca la compo-

sizione della miscela, basandosi sul calore di combustione dei componenti. Per ottenere così approssimativamente il potere calorifico per 1 m^3 di gas, si moltiplicano le percentuali volumetriche di

	potere calor. inferiore	potere calor. superiore
CO per	30,69	—
CH ₄ „	85,09	(95,96)
C ₂ H ₄ „	169,22	(177,48)
H ₂ „	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.

Legge 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 individuarla o a determinarne le proprietà.

Una lega metallica è ottenuta per lo più per raffreddamento di una massa fusa, che in genere in tale stato è una fase omogenea costituita di soluzioni liquide di vari componenti. A seconda del modo e della velocità di solidificazione e di raffreddamento si possono in molti casi ottenere prodotti aventi costituzione chimica e proprietà fisiche 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 otte-

nere se non associando e analizzando i risultati ottenuti da vie diverse.

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 alla 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. Però per chi deve fabbricare speciali leghe metalliche che per chi vuole migliorare i prodotti, correggere i materiali ottenuti, svelare 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. Se due modificazioni α e β del ferro sono definite, ad esempio, da proprietà magnetiche e da struttura cristallina diversa; lo stagno bianco tetragonale sopra i 160° diviene romboidale ed a bassa temperatura si può trasformare nella modificazione grigia cubica 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 per ricottura possono essere trasformati in altre modificazioni o scissi nei componenti.

Struttura cristallina delle leghe metalliche -

Finò a qualche decina di anni fa si avevano ancora delle nozioni vaghe ed inesatte sulla costituzione delle leghe.

Qualuni paragonavano le leghe metalliche alle soluzioni solide amorfe come i vetri; altri descrissero un numero enorme di composti intermetallici senza alcuna seria ragione.

Oggi è dimostrato che le leghe hanno 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.

Le dimensioni dei singoli cristalli possono variare a seconda del modo e della velocità di solidificazione e dei trattamenti termici di un ordine di grandezza del centomillesimo di millimetro a parecchi millimetri. Per lo più hanno dimensioni di centesimi e millesimi di millimetro e sono perciò visibili al microscopio. È però possibile ottenere con rame od alluminio con raffreddamenti lenti ed invecchiando la cristallizzazione dei getti di qualche decimetro di lunghezza, costituiti da un cristallo unico, e che presentano una conduttività elettrica del 20% superiore a quella del rame ordinario.

La struttura cristallina delle leghe metalliche 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 densità e della proprietà meccaniche ed elettriche.

Un provino 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 avvenissero da soli, tenderebbero ad opporsi all'azione considerata.

Costituzione chimica delle leghe. - Una lega può essere omogenea o essere costituita da parti eterogenee.

Leghe omogenee. Possono essere considerate come tali certe leghe costituite da:

1) Composti intermetallici puri. Questi hanno per lo più proprietà chimiche e fisiche completamente diverse dai metalli 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 variazioni dovute al diverso diametro atomico dell'atomo sostituito. La solubilità allo stato solido può essere dipendente dalla temperatura, ma è soprattutto dipendente dalle analogie fra le dimensioni atomiche degli elementi sostituentisi. Certe soluzioni solide possono estendersi talvolta come composizioni e precisamente nel caso in cui i metalli puri hanno simi-

li diametri atomici, da un metallo all'altro comprendendo tutte le composizioni intermedie.

Leghe eterogenee - Si presentano:

1) Quando non si ha solubilità fra i componenti allo stato solido. In tal caso nella lega esistono i metallici componenti allo stato libero in cristalli separati ed intimamente mescolati e le proprietà della lega variano regolarmente con la composizione. In questi casi la curva composizione-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 composi-

zione 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.

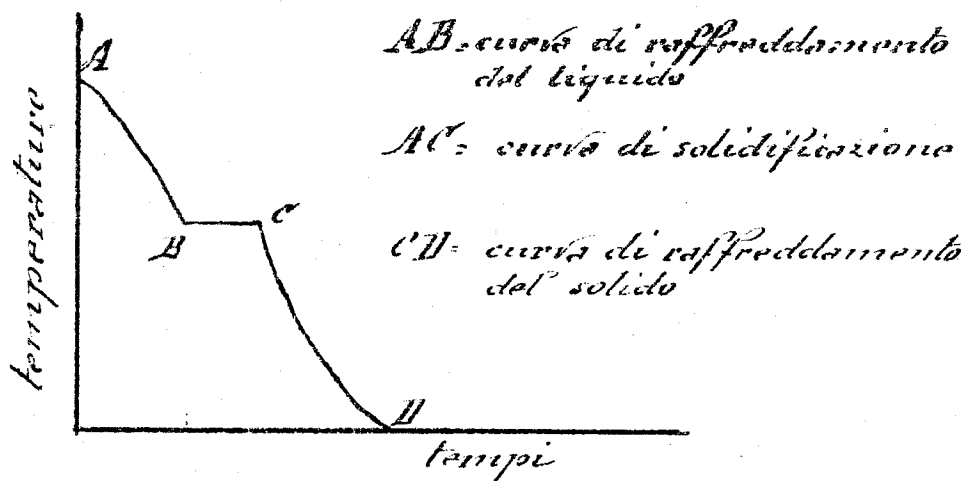
Relazione fra costituzione e proprietà fisiche. Le leghe formate da metalli che non danno soluzioni solide o composti, hanno per lo più proprietà che variano linearmente con la composizione.

I composti intermetallici impartiscono fragilità, durezza e poca resistenza meccanica. Le soluzioni solide hanno invece elevata resistenza meccanica, maggiore resistenza agli agenti chimici, maggiore elasticità e durezza, scarsa conduttività elettrica. Ed è ad esse che si devono le pregevoli proprietà della maggior parte delle leghe aventi applicazioni industriali.

Metodi chimico-fisici per lo studio delle leghe

Analisi termica - Curve temperatura-tempo. L'analisi termica si basa sull'esame delle curve di raffreddamento in funzione del tempo. Se la lega ha una composizione esattamente corrispondente 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 completamente a quella temperatura. (fig. 8)

fig. 8



2° caso) Soluzioni solide.

A ragione 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 condizioni di raffreddamento. L'inizio e la fine della solidificazione si riconoscono dalla variazione che subisce la curva di raffreddamento, che in questo intervallo ha una minore in-

linazione.

3° caso leghe di componenti non miscibili in pro-
porzioni diverse dall'eutectico. La curva di raffreddamento ha l'andamento rappresentato dalla fig. 9.

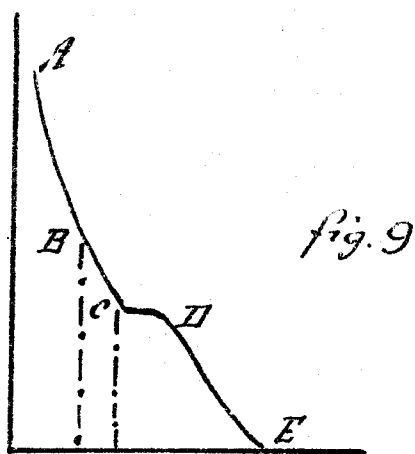


Fig. 9

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 eutectoide od una soluzione solida limite che in certi casi si comporta come un composto intermetallico.

Trasformazioni - Con l'analisi tecnica è possibile riconoscere le trasformazioni, perché essendo accompagnate

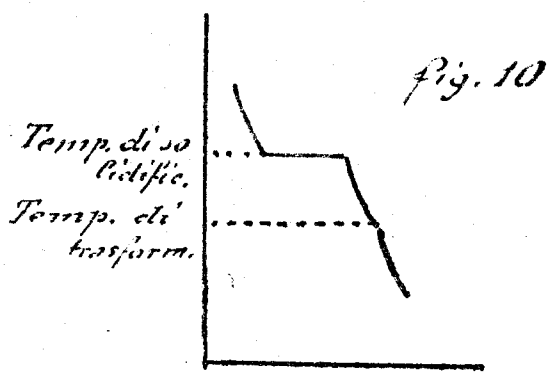


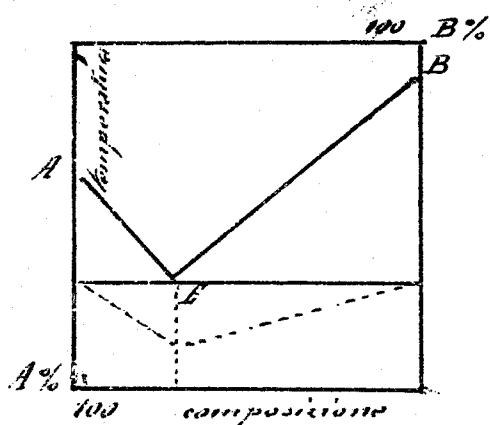
Fig. 10

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).

Conoscendo gli elementi di cui è costituita una lega e conoscendo il diagramma di solidificazione 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.

I diagrammi che più di frequente si presentano per le leghe metalliche bivariate sono i seguenti:

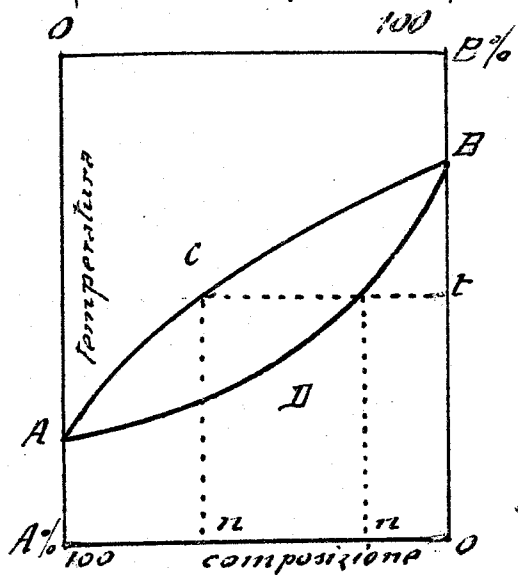
1°) Esistenza di un eutectico. Questo caso si ha per es.



per le leghe Cu-Col-Ag. giungendo ad A quantità crescenti di B il punto di solidificazione di A si abbassa fino a che si giunge al punto eutectico E. Lungo la curva AE cristallizza cioè A puro, in E cristallizzano entrambi i componenti l'uno accanto all'altro e lungo EB cristallizza solo B puro. L'eutectico si separa da qualunque miscela e l'arresto eutectico si estende quindi ai componenti puri. L'arresto maggiore di temperatura si ha in E dove si separa solo l'eutectico ed è appunto la ducata massima dell'arresto che individua la miscela eutectica

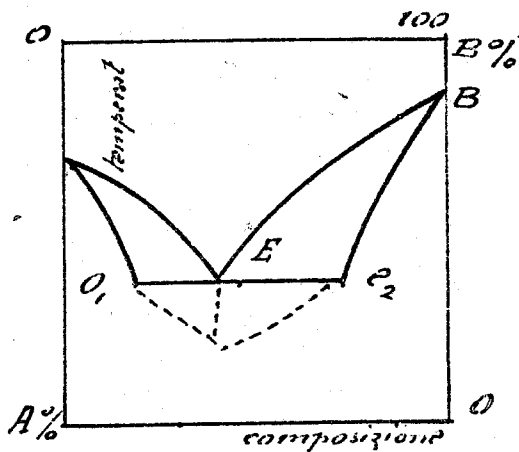
2°) Soluzioni solide in tutti i rapporti. Questo caso si ha per le leghe Cu-Ni. La curva A.C.B dà la composizione della soluzione e la curva A.D.B dà la composizione dei

cristalli che si separano durante la solidificazione. Ad una temperatura qualunque t la composizione del liquido è rappresentata da z e quella del solido da z' e cioè la fase solida è più ricca del componente B della fase liquida da cui si separa.



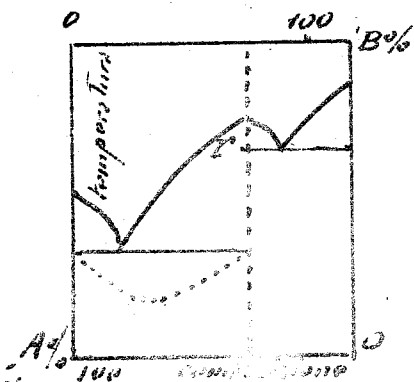
Ad una temperatura qualunque t la composizione del liquido è rappresentata da z e quella del solido da z' e cioè la fase solida è più ricca del componente B della fase liquida da cui si separa.

3°) Solubilità limitata



Questo caso si ha per esempio per le leghe $Cu-Ag$. Anche in questo caso si ha un eutectico E nel quale però non cristallizzano i due componenti puri A e B bensì cristalli misti o soluzioni solide di B in A della composizione e_2 e cristalli misti di A in B della composizione e_1 . Quindi AE e BE si separano pure cristalli misti la cui composizione è data dalle curve A e B .

4°) Esistenza di un composto - Due metalli che formano fra loro un composto che fonde senza decomposizione e che sono insolubili fra loro allo stato solido sono per es. $Mg-Bi$. Il composto in questo caso si comporta come un me-



Il composto in questo caso si comporta come un me-

tallo puro. Si hanno due eutectici E ed F tra il composto e i due metalli puri.

Analisi micrografica - Si eseguisce levigando accuratamente mediante dispositivi speciali, la superficie metallica di una lega e sottopomandola alla azione di adatti reagenti chimici (HCl , HNO_3 , H_2 , Cr_2 , O_7 , N_2 , OH , 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 diversamente colorandoli.

L'analisi micrografica permette talvolta di distinguere la presenza di fasi speciali instabili, le trasformazioni avvenute per ricottura, gli effetti dei trattamenti termici e meccanici che l'analisi chimica non permette di rilevare. 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 una speciale interesse per gli acciai, perché permette di riconoscere la presenza di certe fasi metastabili che impartiscono speciali pregevoli proprietà meccaniche.

Esame meccanico - Questo, pur avendo grande importanza, scivola dal campo che in queste lezioni ci sia

no prefissi. Comprende l'esame della resistenza a trazione, flessione, compressione, torsione e taglio, l'effetto delle sollecitazioni dinamiche, la determinazione del modulo di elasticità, l'esame della durezza, ecc.

Altre determinazioni chimico-fisiche - Conduttività.

Si eseguisce coi soliti metodi impingando per lo più un filo calibrato ottenuto per trafila e misurando la resistenza con un ponte di Weston. La curva conduttività-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 Neusser, speciale ducalluminio, 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 tuttora 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 appositi 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 diaframmati attraverso una fenditura in modo da ottenere un fascio il più possibile parallelo, della larghezza di ~ 1 mm. Si montano un campione della lega che deve essere della forma di un cilindretto di ~ 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 interferi-

scano e si compongono, dato l'ordinamento reticolare degli atomi nei cristalli, per dare delle riflessioni secondo speciali direzioni. Tutte le faccie possibili dei cristalli presenti (anche se questi sono di dimensioni microscopiche), si comportano come se riflettessero i raggi X secondo un angolo di riflessione identico all'angolo di incidenza, definito dalla seguente relazione:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

nella quale λ 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 $\operatorname{sen} \theta$ 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 faccie 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 θ e avente il centro sull'asse del preparato. Ad ogni faccia possibile del cristallo corrisponde un caratteristico angolo θ .

Sulla film posta su un cilindro, si avranno delle linee di quarto ordine, intersezione dei coni di riflessione col cilindro. Ogni fase cristallina è caratterizzata da caratteristiche serie di linee. Dalla loro posizione relativa si può calcolare la struttura cristallina della lega e la disposizione degli atomi componenti nella cella elementare dei cristalli. (Come cella elementare si in-

tende il più piccolo elemento di volume possibile, contenuto nel cristallo, avente 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 dei 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 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 ri-

dotta a spese del carbonio e dell'ossido di carbonio formato dalla combustione di quello mediante aria preiscaldata 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 costituita da ferro puro; infatti, oltre ad essere saturata di carbonio, contiene disciolti o combinati altri elementi presenti inizialmente nel minerale, o nel coke, o 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'arsenio.

Il minerale più puro del ferro è la magnesite che si trova abbondante in Svezia e in discreta quantità anche in Italia (Tal di Cogne). La magnesite 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 mag-

giore purezza, anche l'uso del forno elettrico col quale si ottengono prodotti migliori impiegando una quantità molto minore di carbone, circa $0,5 \div 0,7$ tonn. di carbone ogni tonnellata di ferro prodotta, ma consumando notevoli quantità di energia.

Altro minerale usato è l'ematite o ferro ologisto che costituisce parte dei nostri giacimenti dell'Alba.

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 Locena (minettes). È però un minerale di valore inferiore alla magnetite perché contiene quantità notevoli di impurità nocive, fra cui predominano lo zolfo e il fosforo.

Attualmente in Italia si va estendendo l'uso dell'ossido di ferro delle ceneri di pirite che nel Belgio vengono già da parecchi anni mescolate ai minerali di ferro. Fino a poco tempo fa le ceneri di pirite avevano un valore negativo e costituivano un capo molto ingombrante delle fabbriche di acido solforico. Ordinariamente esse contengono $\sim 1 \div 2\%$ di zolfo dovuto a imperfetta combustione nei forni usati per la fabbricazione dell'anidride solforosa. Cui forni rotativi si ottengono però dalle ceneri di pirite con un tenore di zolfo minore dell' 1% ; nella pratica non è conveniente spingere oltre la desolfurazione in eccesso d'aria, perché si ottengono dei gas poveri in anidride solforosa che nuocciono al buon funzionamento delle camere di piombo. Si preferisce ottenere l'ulteriore desolfurazione mediante trattamenti diversi effettuati sulle stesse ceneri durante il processo di agglomerazione che è neces-

sario per poter usare le ceneri di pirite negli alti forni.

Nella fabbricazione del ferro l'influenza dannosa dei metalloidi è dovuta alla formazione di veri composti chimici. Così gli arseniuri, solfuri e fosfuri, come tutti i composti chimici, a differenza delle soluzioni solide intermetalliche, sono caratterizzati da una grande fragilità che rende impossibile la forgiatura, la laminatura, la trafilatura, ecc.

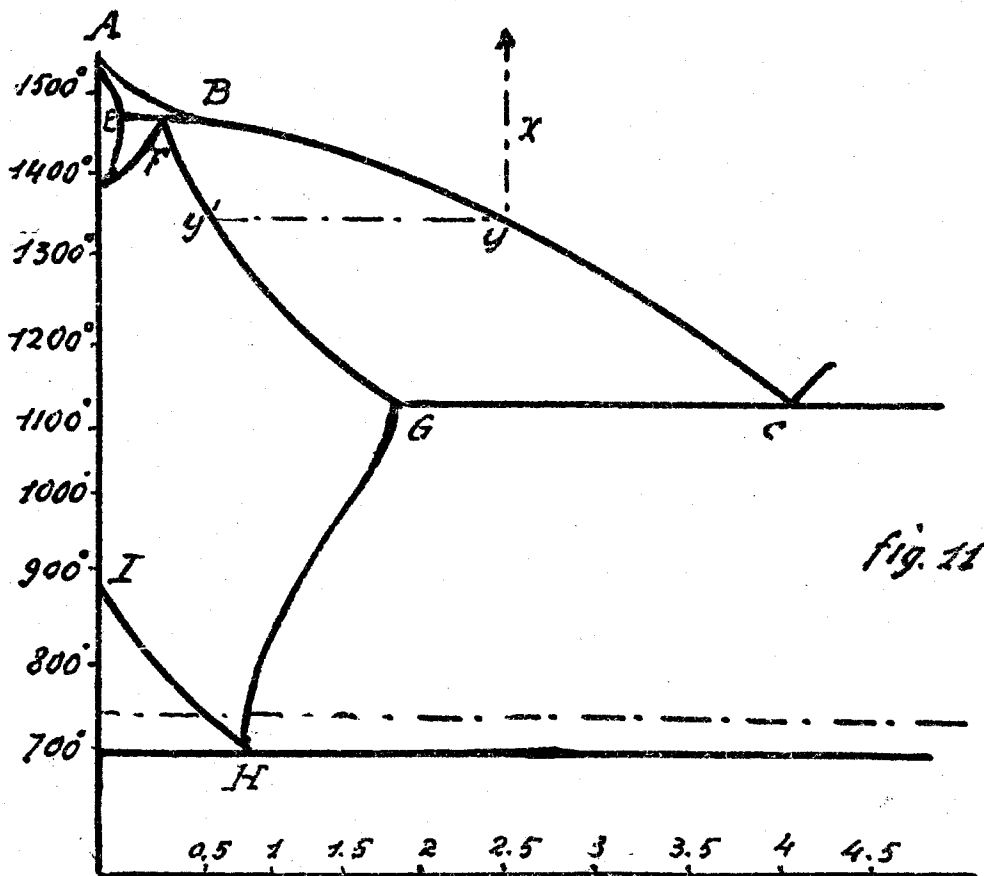
Degli elementi disciolti nel ferro, il maggiore interesse è presentato dal carbonio, perché sebbene non sia sempre facile fare delle distinzioni nette e precise, è appunto in base al contenuto in carbonio ed allo stato in cui esso si trova, che si classificano i comuni prodotti siderurgici in ghisa, acciaio, ferro.

La ghisa contiene dal 2 al 5% di carbonio totale che può essere o combinato veramente 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 grigia contenente 3 ÷ 4% di carbonio totale soprattutto allo stato grafiteo e ghisa bianca 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 temperati);



a seconda di questo contenuto si distinguono vari tipi di acciai, e cioè:

acciai extradolci o ferro fuso	< 0,15%	di C.
„ dolci	0,15 ÷ 0,35	„ „
„ duri	0,50 ÷ 0,70	„ „
„ durissimi	0,70 ÷ 0,90	„ „
„ extraduri	> 0,90	„ „

Oltre al carbonio, negli acciai sono contenuti altri elementi, come manganese, nichel, cromo, ecc. che an-

mentano la durezza dell'acciaio e ne innalzano il punto di trasformazione. Specialmente in questo senso agisce il wolframio. Gli acciai al nichelio sono usati per le coxare 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 le tubazioni e per i recipienti contenenti 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 autotemperanti - 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 in senso opposto al nichelio, 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 pure a distinguere la 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 va 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 venire suddiviso in piccoli trucioli affinché l'attacco coi reattivi da usarsi avvenga facilmente. Si deve però notare che molti tipi di fer-

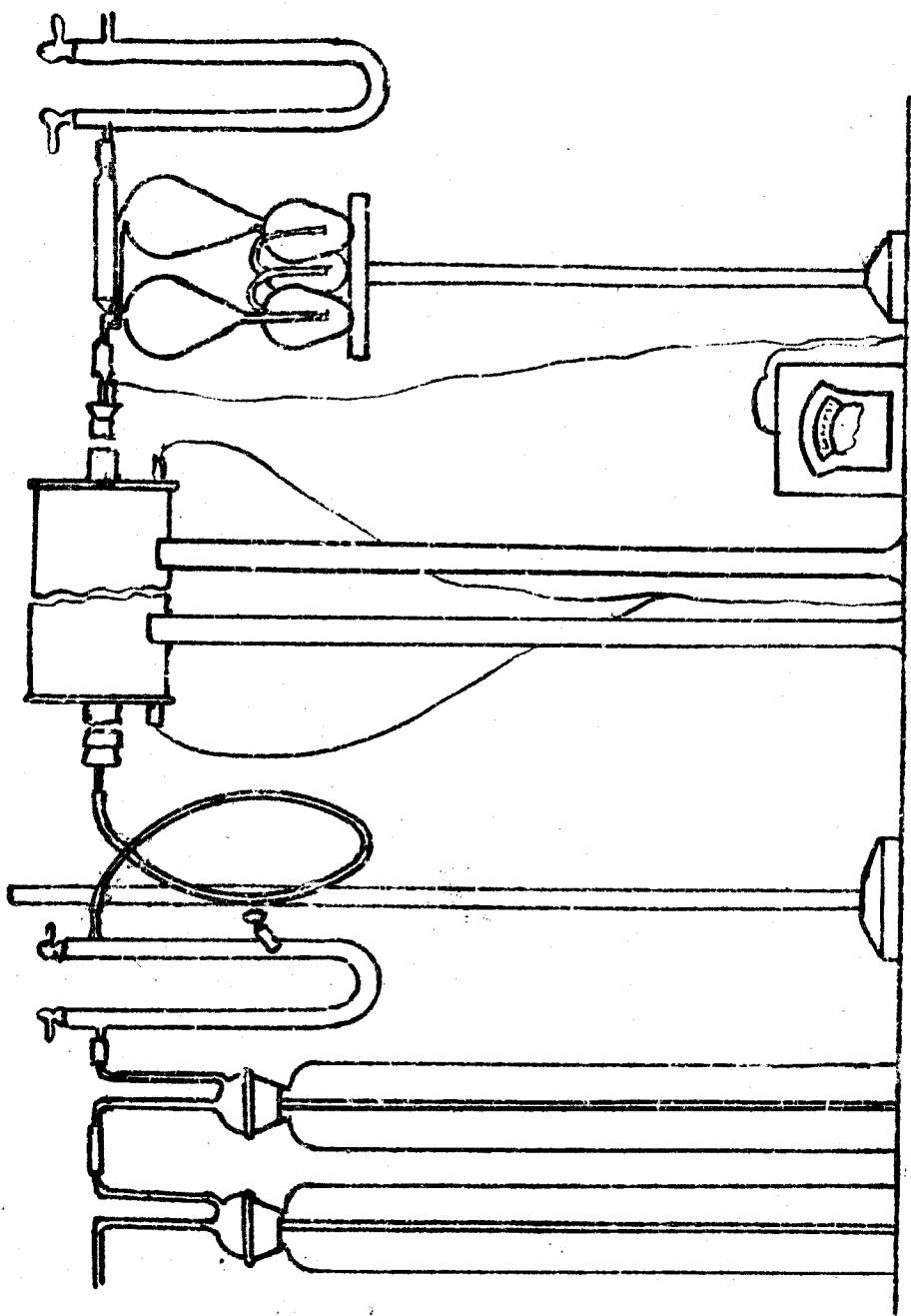


Fig. 10

io 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 prelevarlo 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 visto 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 riottuca.

Il carbonio totale può essere determinato allo stato di anidride carbonica per combustione in corrente di ossigeno. A tale scopo il campione da analizzare viene riscaldato a 950° - 1100° in corrente di ossigeno; in queste

condizioni tutto il carbonio viene trasformato in anidride carbonica che si fissa mediante i soliti apparecchi di associazione. Comunque si adopera il dispositivo della fig. 10 nella quale A e B rappresentano due bottiglie di lavaggio, ma con una soluzione di idrato sodico al 30% e l'altra con acido solforico concentrato, che servono alla depurazione dell'ossigeno proveniente da un gasogeno non segnato; in C sono contenuti cloruro di calcio ed idrato sodico in piccoli pezzi. La sostanza pesata in una navicella di porcellana è introdotta nel tubo a combustione D di quarzo o di porcellana che ha una lunghezza di 50-60 cm. ed un diametro di 1,5 cm. e contiene dalla parte degli apparecchi di associazione una spirale di rete di rame ossidata che serve ad ossidare l'ossido di carbonio che eventualmente può formarsi nella combustione. Il riscaldamento del tubo viene fatto mediante un forno elettrico a resistenza. L'anidride carbonica che si forma nella combustione viene assorbita nei comuni apparecchi Geissler I con una soluzione di potassa caustica al 30%. Il peso di carbonio contenuto nella lega da analizzare, si deduce dall'aumento di peso dei tubi di associazione dell'anidride carbonica, moltiplicandolo per il fattore $\frac{C}{CO_2} = 0,2777$.

Il carbonio totale può essere anche determinato ossidandolo con una miscela di acido cromico e solforico

scaldando in un pallone speciale (apparecchio di Coxeis) 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 ferrosilicio e il ferro-cromo l'attacco è piuttosto difficile. Quando 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.

Determinazione del carbonio combinato.

Quantitativamente si riconosce dallo svolgimento di idrocarburi che si ha sciogliendo la lega in acido cloridrico. Il carbonio combinato viene dosato calorimetricamente 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 con quella ottenuta sciogliendo una eguale quantità di un acciaio tipo. Con questo metodo è necessario che gli ac:

acciai che vengono confrontati abbiano sensibilmente lo stesso tenore di carbonio combinato e provengano da una stessa fabbricazione, perché una percentuale un po' elevata di manganese rende la tinta più scura provocando così un errore in eccesso. Per gli acciai speciali contenenti nichel e cromo, non si può impiegare questo metodo a cagione delle colorazioni prodotte dagli elementi estranei. In questi casi il carbonio combinato viene determinato per differenza conoscendo quello totale e quello grafítico.

Carbonio grafítico 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 grafítico 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 il liquido su amiamo.

to 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'auricanto in una navicella, 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.

Dissoluzione della lega. Ottenuto il campione ben sgrassato lo si attacca usando come solventi acido cloridrico e acido nitrico. L'acido cloridrico deve avere una densità di 1,124, l'acido nitrico ~ 1,18 ÷ 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 crogiuolo di platino con una miscela di nitrato potassico e di carbonato sodico in eccesso. È preferibile talvolta prima della disaggregazione ossidarlo per arroventamento. Se non interessa la determinazione del silicio, si può attaccare il ferrosilicio con acido fluoridrico e acido cloridrico o nitrico riscaldando all'ebollizione. Il ferrocromo può essere 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.

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 nichel. Degli acciai al manganese quello di Hadfield ha un tenore in manganese del $12 \div 15\%$ e in carbonio del $1 \div 1,5\%$. 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 $0,050 \div 0,800\%$ di carbonio e $1 \div 4\%$ di nichelio; acciai martensitici con $0,200 \div 0,800\%$ di carbonio e $7 \div 15\%$ di nichelio e acciai poliedrici o al ferro γ così chiamati dal loro aspetto micrografico, che hanno $0,200 \div 0,800\%$ di carbonio e $15 \div 46\%$ di nichelio.

Gli acciai al nichelio sono usati nella fabbricazione di tubi senza saldature per caldaie perché poco ossidabili, e hanno grande impiego in cementazione. In questa operazione si carbura la parte superficiale che diventa durissima ma fragile, mentre la parte interna non carburata mantiene la sua tenacità.

Qualitativamente si riconosce il nichelio negli acciai ossidandoli superficialmente per arroventamento o con acido nitrico; bagnando poi la superficie con una soluzione alcoolica di dimetilglicosina, 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'etere 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 determi-

nare il nichelio.

Acciai al cromo. Sono molto costosi, specialmente quelli ad elevato tenore di cromo (V_{22} , V_{32} di Brupp.); 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 vecchi tipi più usati corrispondono alle seguenti composizioni:

Acciaio duro	$C = 0,050 \div 0,750\%$	$Cr = 2\%$
„ molto duro	$C = 1$	$Cr = 2,5\%$
„ extraduro	$C = 1,500 \div 1,700\%$	$Cr = 2,75\%$

Oggi si fabbricano però acciai al 10 ÷ 15% di cromo che sono lucenti come specchi se perfettamente levigati; si fanno anche acciai al 30-35% di cromo che però devono contenere poco carbonio.

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 colo.

razione 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 solventi acidi e si deve ricorrere alla ossidazione a temperatura molto alta e alla disaggregazione degli ossidi così 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). [Vedi analisi volumetrica].

Acciai al nichelio-cromo - Questi acciai (V2A, V3A di Krupp; aosta 832, ecc.) possiedono le stesse proprietà di quelli al nichelio, ma hanno una maggior durezza e ancora minore ossidabilità. La loro composizione media nei vecchi tipi era la seguente:

C	0,12 ÷	0,60 %
Ni	2 ÷	32 %
Cr	0,2 ÷	1,7 %

Oggi si fanno acciai al 25-35% di cromo e 5-10% di nichelio, non ossidabili, abbastanza facilmente malleabili se ricotti e saldabili autogenamente. Essi han-

no la proprietà di mantenere un elevato carico di rotura anche a temperatura di 400° - 500° .

In questi acciai comunemente si determina il nichel per via elettrolitica e il cromo mediante titolazione col sale di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Acciai al tungsteno e al molibdeno. Gli acciai al tungsteno contengono in media $0,470 \div 1,2\%$ di carbonio e $0,600 \div 6\%$ di tungsteno e anche più. Per la determinazione del tungsteno negli acciai poveri 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 venire 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 lega più comuni. Vengono usate in metallur.

gia per la preparazione degli acciai speciali.

Ferro manganese (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 $Fe Cr_2 O_4$; 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 commerciali, sono quelle del cromo e del carbonio. Talvolta sono però necessarie anche altre determinazioni: certe acciaierie, ad esempio, esigono nel ferro cromo una proporzione 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 cromoico e poi determinato volumetricamente col liquido di H_2O_2 , 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 vecchie e per la preparazione degli acciai al silicio. Anche il silicio agisce nel convertitore da disossidante.

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 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 rameifere 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 maggior 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 impurità, quasi sempre in piccola quantità, che possono alterare notevolmente le sue proprietà. Nelle analisi 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 cm² 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 cotazione 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 ($Ag, Pt, ecc.$) precipitano al fondo come fanghi. Alla temperatura ordinaria la separazione completa del rame richiede $4 \div 5$ ore, mentre è più rapida a temperatura superiore.

In pratica l'elettrolisi si effettua in soluzione nitrica o solforica; la soluzione solforica deve contenere $3 \div 5\%$ 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 impedisce 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 reattivo sensibile del rame, per esempio il drogno solforato. Terminata l'elettrolisi, il catodo è lavato con acqua e alcool, seccato e pesato. L'aumento di peso è dato dal rame. Nel caso che la elettrolisi si effettui in soluzione nitrica, non si deve interrompere mai la corrente durante la elettrolisi.

Determinazione dello zolfo - Nel rame commerciale lo zolfo può essere contenuto come solfuro rameoso. 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 toritura di rame in una soluzione fortemente cloridrica di cloruro ferrico, contenente 5 ÷ 10 gr. di ferro, mediante debole riscaldamento. Si opera in un palloncino munito di refrigerante e di imbuto a rubinetto: quando tutto il rame è sciolto si versano nella 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 Gutzeit) quantitativamente con idrogeno solforato filtrando e pesando il solfuro di arsenico, o trasformandolo in piroarseniato magnesiano.

Determinazione dell'ossigeno. L'ossigeno contenuto 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 scaldando il rame in una corrente di idrogeno puro e determinando la perdita di peso. È una determinazione però oltremodo delicata.

Analisi degli ottoni. Gli ottoni sono leghe di rame e zinco contenenti sempre piccole quantità di piombo, di ferro (< 1%), di stagno, nichelio, antimonio (0,01%), bismuto (0,01%), e arsenico (0,1%). Commercialmente si distinguono in:

Similoro	5 ÷ 15%	di zinco
Ottone per lamiera	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 sciolgono 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 aggiungono 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 ingranaggi	10 %	di stagno
" " rubinetteria	10 %	" "
" " cuscinetti	16 ÷ 18 %	" "
" " campane	20 ÷ 25 %	" "
" " sonorissimi	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 usati per cuscinetti contengono 84% di rame,

8÷12% di stagno, 4÷8% di piombo e tracce di nichel.
Nei bronzi all'aluminio e al silicio questi due componenti sono aggiunti prima della fusione in piccole quantità ed hanno l'ufficio di disossidanti (riducendo a rame metallico, l'ossido 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 disossidante e impartisce speciali proprietà.

Per analizzare un bronzo si sciolgono 2 gr. di questo in 20 cc. di acido nitrico concentrato e 5 cc. di acqua. Tutti i metalli si sciolgono eccetto lo stagno e l'antimonio che restano sotto forma di acido stannico e di acido antimonico. Si evapora, 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 come biossido e la sua quantità è data dall'aumento di peso dell'anodo.

Al liquido, dal quale è stato eliminato il rame e il piombo, si aggiunge ammoniacca fino a reazione alcalina, si evapora l'ammoniacca in eccesso, e si filtrano

gli idrati di ferro e di alluminio che vengono determinati allo stato di ossidi.

Dal filtrato ottenuto dopo l'eliminazione dell'alluminio e del ferro, si precipita lo 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 manganosi. 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 svolga 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. Spesso non contengono fosforo, ma hanno una tale denominazione perché nella fusione furono mescolati con fosforo di rame il cui fosforo si è totalmente combinato con l'ossigeno presente nel rame.

Rame arsenioso - Presenta una notevole resistenza all'ossidazione ed alle alte temperature e viene per ciò usato per il cielo dei focolai delle locomotive. Contiene ~ 1% di arsenico.

Le altre leghe, bronzi d'alluminio, la costantana (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 ferro, ecc. Perciò l'estrazione del piombo è generalmente collegata

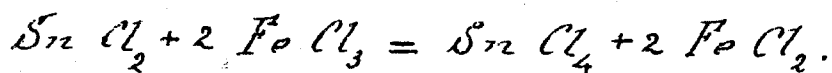
ta con l'estrazione dell'argento. La presenza dell'antimonio in certi minerali di piombo, permette di preparare direttamente una lega di piombo e antimonio. Il piombo si determina ordinariamente come solfato, oppure viene separato come biossido per elettrolisi. (vedi: Ottoni).

Antimonio. L'unico minerale importante di antimonio è il trisolfuro o stibina $Sb_2 S_3$. L'antimonio non ha interesse che per alcune sue leghe specialmente col piombo (piombo duro) e con lo stagno (metalli bianchi). L'antimonio si può dosare precipitandolo dalle sue soluzioni con idrogeno solforato e pesandolo allo stato di $Sb_2 O_3$, che si ottiene ossidando il solfuro con acido nitrico; elettroliticamente precipitandolo con idrogeno solforato, sciogliendo il solfuro di antimonio in una soluzione saturata di solfidrato sodico ed elettrolizzando la soluzione con una corrente di 0,2 ÷ 0,5 Ampère. Sul catodo si deposita l'antimonio, mentre l'anodo si ricopre di zolfo.

Stagno. Il solo composto importante per la preparazione dello stagno, è l'ossido che in natura forma il minerale cassiterite. Generalmente lo stagno è determinato come acido stannico che si ottiene evaporando una soluzione di un sale di stagno con acido nitrico e riprendendo il residuo con acqua.

Questo metodo è applicabile al metallo e alle sue leghe (escluse quelle con l'antimonio), ma non ai minerali, perchè questi contengono moltissime impurezze (silice, ecc.) che non sono solubili in acido nitrico.

Lo stagno si può anche determinare volumetricamente col cloruro ferrico, con l'iodio, col permanganato, o col biccromato. Tra 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 volumetricamente si determina la quantità di sale ferrico (soluzione titolata) necessaria ad ossidarlo a sale stannico.



Leghe di stagno e piombo. Vengono usate per saldature perchè 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 umetta 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 crogiuolo di porcellana. Le ceneri sono trattate con poco acido nitrico che si evapora con precauzione. Si introduce allora nel crogio.

lo 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). Il metodo molto rapido di separazione dello stagno come acido stannico, è solo possibile se non è presente antimonio.

Metalli Bianchi. Si hanno moltissimi tipi di metalli bianchi che vengono preparati per svariatissimi 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. Soddisfano 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 ÷ 90% di stagno, 8 ÷ 15% di antimonio, 2 ÷ 15 di rame e talvolta anche del piombo.

Per analizzare un metallo bianco si aggiungono 2 ÷ 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 aci-

da se fucino 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)

Presentano una durezza molto maggiore del piombo ordinario. 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 arto. Il silicio è contenuto nell'alluminio sia sotto forma grafitica che chimicamente combinato. Per l'analisi si scioglie 1 gr. del metallo in alcune 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 così insolubilizzata. Nella soluzione si determina l'alluminio aggiungendo ammoniaca in piccolo eccesso, si filtra il precipitato fiocoso di ferro e di allumina, 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 quest'ultimo.

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 ottenuta con una soluzione titolata di permanganato che ossida il sale ferroso a ferrico.

Leghe leggere (magnalio, elebtron). Hanno assunto grande interesse specialmente per l'aviazione, perché 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 ammoniacca, 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.

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 autodeformabili col tempo per effetto di trasformazioni interne dovute a instabilità di composti intermetallici che si scindono.

no in nuove fasi. In esse si determina 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 vi 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 bottone metallico che, a raffreddamento e lavaggio avvenuti, 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 vasettine, 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 sciogliendole con piombo e sottoponendole alla coppellazione, oppure sciogliendole 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 elettroliticamente.

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 devono venire 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 vi-

ne filtrato, lavato, calcinato e pesato. Nel filtrato si determina l'argento, precipitando come cloruro. Si deve notare però che le leghe di argento e 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 incompleto; 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 lamma e si sottopone all'attacco con acido nitrico.

Leghe di argento e mercurio (amalgama).

Si determina il mercurio per perdita di peso 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 greggio 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 copellazione; se è povera si aggiunge dello zinco che è so-

lubile 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 cospellazione. 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.

Si come la vegetazione delle piante è limitata dalla quantità di quegli elementi che si trovano sotto forma assimilabile in difetto rispetto al bisogno, è utile l'aggiunta di questi in proporzione tale da sopperire al continuo esaurimento nel terreno dovuto alla loro assimilazione da parte delle piante stesse. Prima di eseguire una concimazione sarebbe perciò utile effettuare l'analisi del terreno, perché dai dati di questa si possono dedurre quali siano i concimi più appropriati per aumentare 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.

Ma che l'analisi completa del terreno, che richiede molto tempo, per conoscere il suo fabbisogno di elementi con

cinnanti, 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 e marne) o acido (terreni contenenti silice colloidale, acidi umici frequenti nelle regioni umide a clima freddo.)

La determinazione della reazione del terreno può essere fatta mediante misure di pH con indicatori o con metodi elettometrici. Più semplice, ma sufficiente spesso dal punto di vista pratico, è la prova con acido cloridrico: i terreni basici contenenti carbonato di calcio, sviluppano CO_2 quelli acidi no.

D'altra parte conoscere se il terreno è sabbioso o se contiene notevoli proporzioni di colloidali (argille, acidi umici, ecc.) che esercitano un notevole potere assorbente sui sali minerali, è necessario, affinché, con concimazioni ripetute, non si finisca con l'esaltare 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.). È 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 o nel fosfato ammonico. Di grande importanza sono pure i concimi azotati fra i quali sono da annoverare il nitrato di soda naturale del Chile, oggi ottenuto in Italia per via sintetica, il nitrato di potassio e i nitrati di Norvegia; i concimi ammoniacali che comprendono il solfato, il nitrato e il fosfato di ammonio, la calcionamide; 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 hartsalt, la leucite.

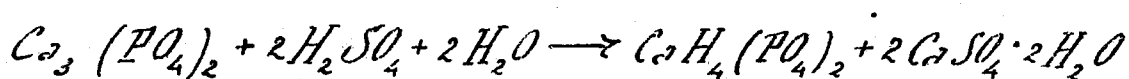
Concimi fosfatici - Superfosfati minerali -

Provengono dal trattamento delle fosforiti con acido solforico. Queste sono costituite principalmente da fosfato tricalcico e da carbonato di calcio; comprendono sempre, in quantità più o meno grande, gli elementi dell'argilla e piccole quantità di fluoruri.

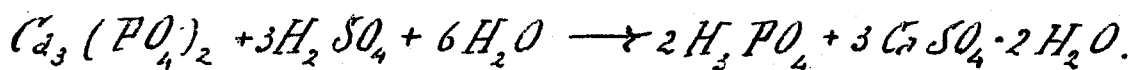
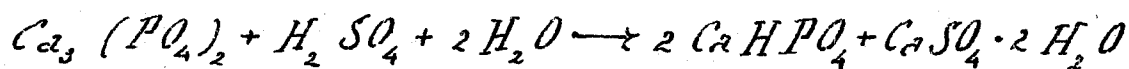
Le fosforiti, rocce secondarie che si trovano abbondanti in Tunisia, hanno una origine molto discussa. In esse sono contenute frequentemente denti di squali e fossili e i geologi ritengono che i loro vasti giacimenti non siano che immensi cumuli dovuti ad escrementi di animali marini. Le fosforiti non possono venire usate tali e quali come concimi, sebbene se ne sia tentato più volte l'uso macinandole molto finemente, perché agiscono troppo

lentamente, non venendo assorbito il fosfato 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 Be (acido solforico ordinario delle camere di piombo) af. finché 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 octofosfato dicalcico. Il primo è solubile in acqua, il secondo no, ma si ammette che anche questo agisca come fertilizzante, perché è disciolto da certi succhi acidi o da certi sali organici che le radici delle piante possano secernere. Il valore commerciale dei concimi fosfatici è dato in base delle unità percentuali di anidride fosforica (P_2O_5) presente sotto forma solubile.

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 lavare per decantazione fino ad ottenere 150 cc. di soluzione. Si possono a questo punto fare due determinazioni distinte:

1^a) Determinazione dell'acido fosforico solubile in acqua. (fosfato monocalcico). Si prelevano 100 cc. della soluzione precedente, vi si aggiungono 20 cc. di citrato di ammonio per evitare la precipitazione del fosfato di calcio, 50 cc. di ammoniacca 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 magnesiano e lo si lava con acqua contenente 30% di ammoniacca. Il precipitato viene essiccato, calcinato e pesato. Se il pirofosfato magnesiano, che così si ottiene, non è bianco, si umetta con acido nitrico che si elimina poi per debole riscaldamento.

2^a) Determinazione dell'acido fosforico solubile in citrato di ammonio. (fosfato dicalcico). Si introduce il filtro, contenente il prodotto lavato con acqua in un pallone da 150 cc. con 60 cc. di citrato di ammonio, si lascia in riposo dodici ore, si porta a volume si agi.

ta e si filtra. Si prelevano 100 cc. di questa 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 semplicità, riunire in una unica determinazione queste due forme di acido fosforico, si riuniscono 100 cc. della 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 fosforilbato ammonico.

Retrogradazione dell'anidride fosforica solubile. - La retrogradazione dell'anidride fosforica solubile nei perfosfati per effetto dell'invecchiamento, è dovuta alla lenta reazione del solfato di alluminio solubile (formato per azione dell'acido solforico sull'argilla) sul fosfato monocalcico con precipitazione di $AlPO_4$ insolubile.

Polvere d'ossa e perfosfati d'ossa. Spesso come concimi si utilizzano anche le ossa, sgrassate, in polvere, contenenti 18 ÷ 22% di acido fosforico totale e 3 ÷ 4% di azoto. Esse agi-

scono molto lentamente, ma meglio della fosforite macinata. Il perfosfato di ossa si prepara analogamente a quello minerale; contiene in più piccole quantità di azoto e si analizza per quanto riguarda l'acido fosforico solubile, nel modo già indicato per le fosforiti.

Fosfato precipitato, superfosfato concentrato. Il fosfato precipitato è un sottoprodotto delle fabbriche di gelatine. Se 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 di 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 $(Ca_2PO_4)_2O = (PO_4^{3-}Ca - O - Ca - PO_4)$ il quale reagisce lentamente con l'acqua e con l'acido carbonico 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 magnessiaca. Si filtra, si calina e si pesa.

Conciami potassici - Cloruro di potassio. -

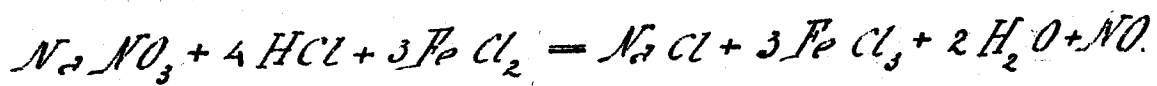
Il cloruro di potassio è il concime potassico più comunemente usato; il potassio è il solo elemento che conviene dosare e comunemente lo si determina come perchlorato. Si sciolgono in acqua 50 gr. del cloruro in esame, si diluisce la soluzione a un litro e con una pipetta graduata se ne prelevano 20 cc. corrispondenti a 1 gr. di sostanza. Si aggiunge a questi una soluzione saturo di nitrato di bario: si precipita così l'acido solforico che si trova sempre nei conciami. Si concentra a 5 cc, si aggiungono 5 cc. di acido nitrico e si evapora in una capsula a piccolo volume per diminuire il cloro che potrebbe dare noia nella trasformazione della potassa in perchlorato.

Dopo concentrazione, si aggiunge una soluzione di acido perclorico e si evapora a secco in bagno di sabbia finché non si svolgono 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 svolgono più fumi bianchi, si scalda a 150° per 10 minuti, si lascia raffreddare in essiccatore e si pesa. L'aumento di peso della capsula, corrisponde al perclorato di potassio.

Sali di Stassfurt. I sali di Stassfurt sono costituiti da cloruri, specialmente carналite che è un sale doppio di potassio e magnesio $Mg KCl_3$, e silvinita, cloruro doppio di potassio e sodio, e da solfati come la Kainite, solfato doppio di potassio e magnesio. Per la determinazione del potassio il miglior metodo consiste nella precipitazione come cloroplatinato che può venire pesato dopo essiccamento a bassa temperatura.

Concimi azotati nitrici. Tra questi occupa il primo posto il nitrate di sodio del Chile il cui tenore minimo di azoto deve essere del 15%. Il metodo general-

mente usato per la determinazione dell'azoto in questo concime è il metodo di Schürze e Viemann che è basato sulla trasformazione completa, per azione di una soluzione cloridrica di cloruro ferrico, dell'acido nitrico in ossido di azoto che si raccoglie allo stato gassoso misurandone il volume. Siccome per ogni molecola di acido nitrico si ha una molecola di ossido di azoto, ad 85 gr. di nitrato di sodio corrispondiamo a 0°C e 760 mm di pressione, 224 litri di ossido di azoto.



Quando i concimi nitrati contengono dei carbonati solubili, 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 mitrometro: vedi Acido nitrico.

Nitrato di calcio - Veniva ottenuto in Svezia per fuso di calcio con calce dai vapori nitrosi ottenuti per sintesi diretta degli elementi mediante l'arco voltaico. Oggi viene per

parato in grande quantità anche in Italia per azione dell'acido nitrico, ottenuto per ossidazione catalitica dell'ammoniaca, col calcare. Il suo tenore in azoto si può determinare col nitrometro. (vedi pag. 264)

Concimi azotati ammoniacali - Sebbene le piante adorbano 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 trattiunti 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.

Allo stato puro contiene 26% di ammoniaca, corrispondenti 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.

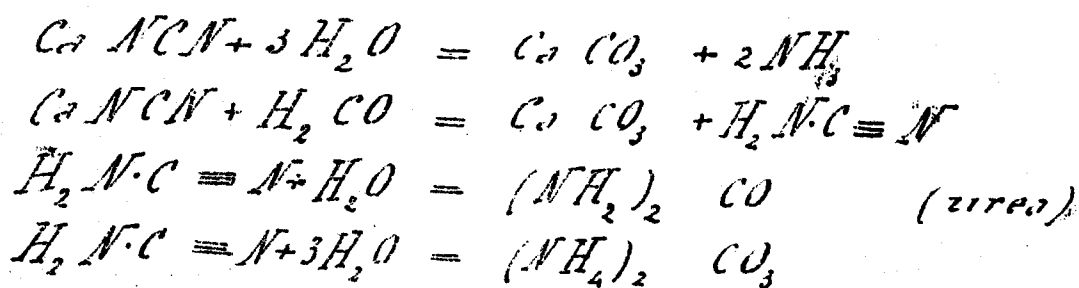
Fosfato di ammonio Da pochi anni si è iniziata la fabbricazione del fosfato di ammonio su larga scala

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 vapore 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 Osward (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 carboni 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.

Concimi organici (grano) 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. Raramente 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 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 ammoniacale e organico.

In queste l'azoto organico e ammoniacale viene determinato col metodo di Kjeldahl; l'azoto nitrico si determina invece con la lega di Deward (vedi: nitroto ammonico) dopo eliminazione dell'azoto ammoniacale per riscaldamento con alcali e titolazione dell'ammoniaca svolta. 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 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 $Al_2Si_2O_5 \cdot 2H_2O$, sostanza bianca, porosa, usata spesso come decolorante per il forte potere assorbente a cagione 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 $[(Al, Fe)_2Si_2O_5 \cdot nH_2O]$ 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 smagrise. Inoltre nel terreno insieme alle sabbie più silicee, possono essere contenute notevoli quantità di titanio, sali solubili di po-

tassio, ecc., trattiene dalle argille per il loro potere adsorbente. Le argille costituiscono uno dei componenti principali dei terreni agricoli.

L'analisi completa dei terreni per determinare il valore agricolo e per stabilire le concrazioni e concimazioni più utili per aumentarne la fertilità, è un argomento troppo speciale per essere trattato nel nostro corso. Diciamo 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 albumina, 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 levigazione, 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 fanno apparecchi di levigazione formati da tanti recipienti a forma di tronco di cono di dimensioni crescenti nei quali dal basso en-

tra 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 colloidale. Pesando 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 analisi dei calcari). Come per questi si scioglie in un apparecchio di assorbimento l'anidride carbonica che si svolge. Si determinano l'allumina, il ferro e la silice solubile che provengono dall'argilla, mentre il residuo insolubile in acido cloridrico rappresenta la sabbia silicea. Sebbene non si possa fare una distinzione netta si intende come acqua igroscopica quella data per perdita di peso alla calcinazione a 130° , quella combinata dopo riscaldamento a 400° ; l'anidride carbonica si ha per perdita alla calcinazione a 900° .

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.

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 col metodo delle camere di piombo o col metodo di contatto.

Il primo procedimento fornisce solo un acido al 94% (acido delle camere) 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: fosforati, 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 mescolanza di acido solforico con percentuali variabili di anidride solforica, che vanno 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 ani:

acido 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 impurità dell'acido solforico sono prodotti nitrosi, piombo e arsenico che, per alcuni usi, come per l'attacco dei fosfati naturali nelle fabbriche di concimi artificiali, per la preparazione dell'acido nitrico ecc., non danno noia, mentre sono molto dannose per tutte quelle applicazioni in cui si richiede un elevato grado di purezza. Piccole quantità di vapori nitrosi

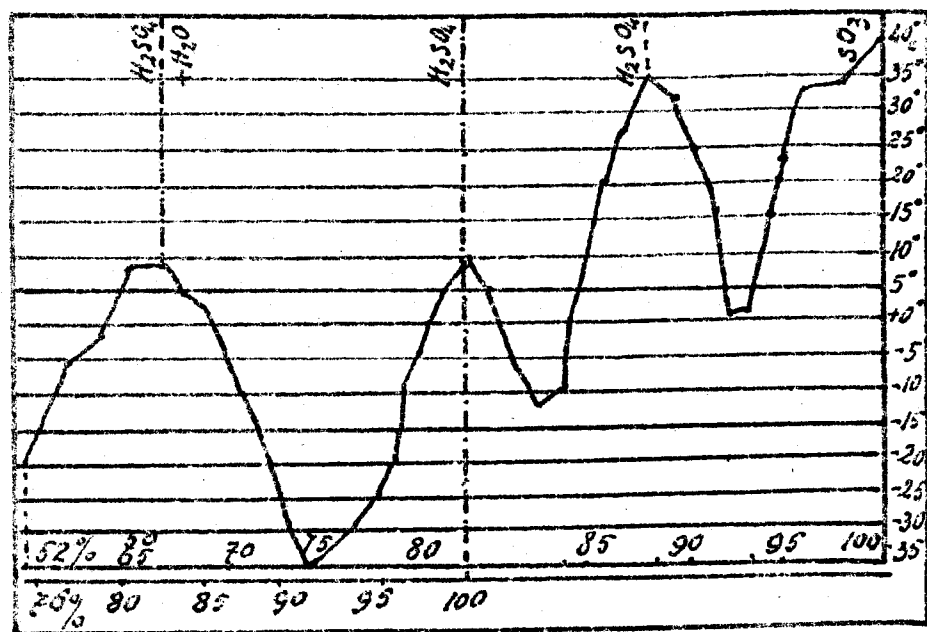


fig. 12

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 lacina. Si osserva con questa

una colorazione rosa. L'arsenico si trova specialmente nell'acido ottenuto per arrostitimento delle pirite e può venire 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.

L'acido solforico può essere anche impuro per sostanze carbonose sospese che provengono dal contatto con sostanze organiche ed anche dal pulviscolo atmosferico ed allora assume una tinta scura o nerastra.

A cagione 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.

Per vedere se si è al di qua o al di là del massimo, basta diluire leggermente l'oleum con acido solforico: se la den-

sità aumenta, vuol dire che si era in presenza di un acido contenente più anidride solforica dell'acido $H_2S_2O_7$.

Densità delle soluzioni di H_2SO_4					Densità dell'Oleum				
Densità a 15°	Gradi Baumé	H_2SO_4 %	Densità a 15°	Gradi Baumé	H_2SO_4 %	Densità a 35°	SO_3 libera %	Densità a 35°	SO_3 libera %
1,000	0°	0,09	1,710	60	78,04	1,8186	0	1,9772	56
1,095	12,4	13,67	1,795	64	86,30	1,8565	10	1,9738	60
1,190	23°	26,04	1,820	65°	90,05	1,8919	20	1,9502	72
1,285	32°	37,45	1,833	65,6	92,97	1,9158	26	1,9251	80
1,385	40,1	48,53	1,840	65,9	95,60	1,9405	34	1,9046	86
1,500	48,1	59,70				1,9612	42	1,880	92
1,580	53°	66,95				1,9733	50	1,8488	98
1,655	57,1	73,40				1,9760	54	1,8370	100

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.

la (gesso). Oggi si usano anche forni che arrostitiscono blendes, che richiedono più elevate temperature e presentano una marcia più difficile.

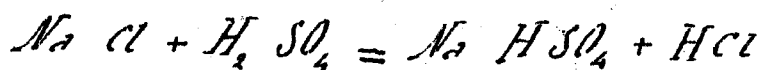
Di solito la pirite è mista in proporzioni variabili a ganga e ad altri minerali, specialmente di rame, arsenio, niobio e cobalto, e non di rado anche argento e oro. La determinazione più importante per la pirite è quello dello zolfo che si può dosare per via umida e per via secca. Col primo metodo (metodo di Gunge) 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 che, dando luogo allo sviluppo di biossido di cloro ClO_2 , aumenta fortemente l'azione ossidante della miscela. Si evapora a secco in bagno-maria, si riprende con acqua acidulata con acido cloridrico, e si filtra per separare la ganga insolubile. Il filtrato viene trattato con ammoniacca in piccolo eccesso per precipitare il ferro che è filtrato, calcinato e pesato. Nel liquido si precipita l'acido solforico, formatosi 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 in fusione. Si lascia raffreddare, si scioglie in acqua e nella

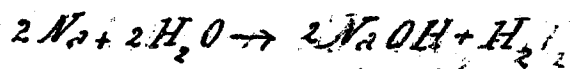
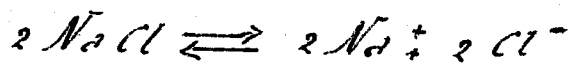
soluzione così ottenuta, si determina l'acido solforico col metodo indicato precedentemente.

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.

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 sottoprodotti 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 e dalle impurezze del gas; l'arsenico proviene dall'acido solforico ed è trascinato durante la fabbricazione perché il clo-

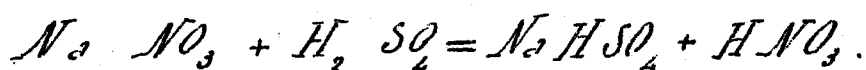
acido di arsenico distilla insieme all'acido cloridrico.

Densità delle soluzioni di HCl a 15°

Densità	Baumé	HCl %	Densità	Baumé	HCl %
1,000	0,0	0,16	1,110	22	21,92
1,010	2	2,14	1,120	24	23,82
1,020	4	4,13	1,130	26	25,75
1,030	6	6,15	1,140	28	27,66
1,040	8	8,16	1,150	30	29,57
1,050	10	10,17	1,160	32	31,52
1,060	12	12,19	1,170	34	33,46
1,070	14	14,17	1,180	36	35,39
1,080	16	16,15	1,190	38	37,23
1,090	18	18,11	1,200	40	39,11
1,100	20	20,01			

L'acido cloridrico può essere sofisticato per aggiunta di cloruro di sodio che ha un basso prezzo commerciale. Questa sofisticazione si può riconoscere vaporando 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 essa 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.

L'acido a 36° Bé contiene ~ 53% di acido nitrico, a 48° Bé contiene ~ 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, riuniti inferiormente mediante una gomma.

Nel tubo B si versa del mercurio, si apre il rubinetto *r* 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

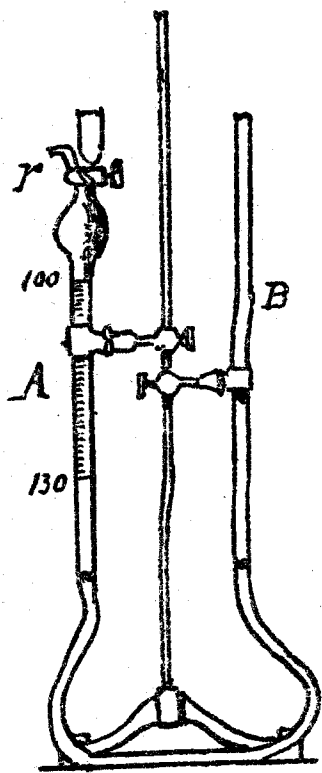


fig. 13

introducono 0,35 ÷ 0,4 gr. di sostanza nel nitometro, insieme a 20 cc. di acido solforico al 70%, aprendo con precauzione il rubinetto *r*. Si suota 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° e 760 mm. usando la formula

$$V = \frac{V_p}{760 (1 + 0,00367 t)}$$

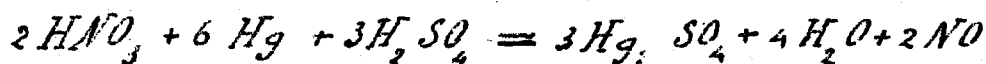
nella quale *V* è il volume dell'ossido di azoto, *p* la pressione atmosferica e *t* la temperatura.

Dal volume dell'ossido di azoto si risale quindi alla percentuale di acido nitrico contenuto nella sostanza in esame. La reazione di formazione dell'ossido di azoto nel nitometro

Densità delle soluzioni di HNO_3 a 15°

Densità	Baumé	HNO_3 %	Densità	Baumé	HNO_3 %
1,000	0,0	0,10	1,300	33,3	47,49
1,015	2,1	2,80	1,315	34,6	49,89
1,030	4,1	5,50	1,330	35,8	52,37
1,045	6,0	8,13	1,340	36,6	54,07
1,060	8,0	10,68	1,355	37,8	56,66
1,075	10,0	13,15	1,370	39,0	59,39
1,090	11,9	15,53	1,3833	40,0	61,92
1,105	13,6	17,89	1,395	40,8	64,25
1,120	15,4	20,23	1,410	42,0	67,50
1,135	17,1	22,54	1,425	43,1	70,98
1,150	18,8	24,84	1,440	44,1	74,68
1,165	20,3	27,12	1,455	45,1	78,60
1,180	22,0	29,38	1,470	46,1	82,90
1,195	23,5	31,62	1,485	47,1	87,70
1,210	25,0	33,82	1,500	48,1	94,09
1,225	26,4	36,03	1,503	—	95,55
1,240	27,9	38,29	1,506	—	96,76
1,255	29,3	40,58	1,509	—	97,84
1,270	30,6	42,87	1,512	—	98,53
1,285	32,0	45,18	1,515	49,0	99,07

è la seguente:

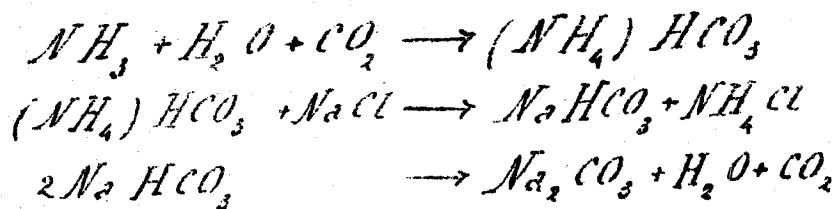


Composti dei metalli alcalini

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 solfati di sodio e di magnesio, piccole quantità di bromuri, ioduri, borati, sali di litio, ecc.

In Italia il cloruro di sodio è spesso sofisticato per ragioni fiscali, allo scopo di denaturarlo onde renderlo indecifrabile per gli usi alimentari. Così 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, oppure ipoclorito di sodio o bicromato sodico se deve essere usato per miscele frigorifere. 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, così il cloruro di sodio, può trovarsi mescolato a questo. Il 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 Solvay; oggi si fabbrica esclusivamente soda Solvay ottenuta per azione del bicarbonato di ammonio sul cloruro sodico. In questo processo si satura una soluzione di cloruro sodico con ammoniacca 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:

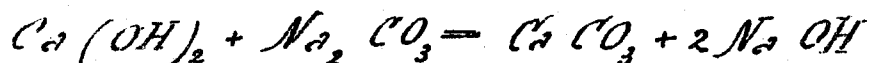


Il tenore del carbonato di sodio in alcali è espresso in Germania dalla percentuale di Na_2CO_3 , in Inghilterra da quella dell'ossido di sodio, mentre in Francia il valore commerciale è basato sulla quantità di acido solforico puro che viene neutralizzato da 100 parti di soda.

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, costituite generalmente da carbonato di calcio e piccole quantità di alluminio, silice e ferro; la sua umidità non deve essere molto superiore all'1%.

Soda caustica Si ottiene partendo dal cloruro di sodio per elettrolisi delle soluzioni acquose. I tre procedimenti più importanti sono: a campana, a diaframma, ad amalgama.

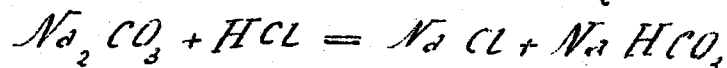
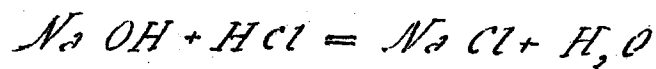
Grandi quantità di soda si ottengono all'estero per caustificazione del carbonato sodico con idrato di calcio:



In commercio si trovano diverse qualità di soda caustica a diverso grado di purezza. Quelle a più basso titolo formano la soda caustica greggia contenente quantità più o meno rilevanti di sostanze insolubili, di carbonato, di cloruro, di solfato e allumina 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 contiene 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. Perciò il miglior modo per riconoscere il grado di purezza di una soda caustica, è quello di determinare il contenuto in $NaOH$.

La determinazione si fa per via volumetrica con soluzioni titolate di HCl od H_2SO_4 . Poiché i prodotti commerciali contengono sempre quantità più o meno grandi di carbonato di sodio, bisogna usare il metodo della doppia titolazione e cioè si titola dapprima in presenza di fenolftaleina fino a decolorazione della soluzione, il che si ottiene quando tutto l'idrato e metà del carbonato

presenti sono stati neutralizzati dall'acido:



Alla soluzione incolore si aggiunge poi un po' di metilarancio e si titola fino a comparsa della colorazione rosso bruna; si fa così la quantità di acido necessaria a neutralizzare la seconda metà del carbonato. Ora se T' è la quantità di acido necessaria a produrre la decolorazione in presenza di fenolftaleina e t la quantità di acido necessaria a produrre la colorazione rosso bruna col metilarancio, $2t$ rappresenta la quantità di acido corrispondente al carbonato presente e $T - 2t$ la quantità corrispondente all'idrato.

In commercio si fa anche la soda caustica in soluzione concentrata. La densità non è sufficiente che per determinazioni molto approssimate.

Densità delle soluzioni di Na OH a 15°

Peso specifico	Baumé	Na OH %	Peso specifico	Baumé	Na OH %
1,007	1	0,59	1,241	28	21,55
1,029	4	2,50	1,274	31	24,48
1,052	7	4,50	1,308	34	27,65
1,075	10	6,58	1,345	37	31,20
1,100	13	8,78	1,383	40	35,00
1,125	16	11,06	1,424	43	39,06
1,152	19	13,50	1,468	46	43,58
1,180	22	16,0	1,514	49	48,41
1,210	25	18,71			