

*Dipartimento di Chimica “G. Ciamician”
Raccolta Museale*

**APPARECCHI PER L'ANALISI ELEMENTARE DI SOSTANZE
ORGANICHE: FORNI A COMBUSTIONE**

Introduzione

I forni a combustione erano molto utilizzati nell'ottocento e nella prima metà del novecento per l'analisi qualitativa e quantitativa delle sostanze organiche, i cui elementi costitutivi sono principalmente C, H, O, N, P, S e alogeni ([1] - [3]).

Fu Antoine Lavoisier (1743-1794) che verso il 1784 tentò per primo l'analisi di sostanze organiche bruciandole con specchi ustori in grandi campane di vetro piene di ossigeno: infatti, se si scalda un campione di sostanza organica in presenza di opportuni ossidanti, ad es. in un tubo di vetro su un fornello, il carbonio è convertito in CO_2 , l'idrogeno in H_2O , che possono essere facilmente raccolti e quantificati. Il più importante di questi elementi è il carbonio e la sua analisi quantitativa può avvenire contemporaneamente a quella dell'idrogeno.

Poco dopo il 1810 Joseph L. Gay-Lussac (1778-1850) propose l'impiego dell'ossido di rame (CuO) nell'analisi delle sostanze azotate. Justus von Liebig (1803-1873) nel 1831 mise a punto un metodo affidabile ed esatto, basato sulla combustione della sostanza organica a contatto con un ossidante (CuO o PbCrO_4). Le modifiche successive riguardano principalmente il forno di riscaldamento, che originariamente era a carbone (Figura 1).

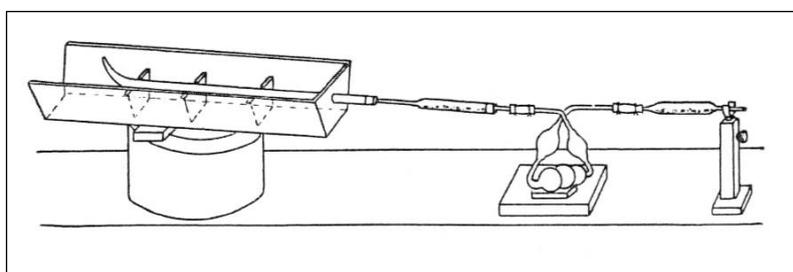


Figura 1- Forno a combustione di Liebig
(da Ref. [2], pag. 831)

Analisi di carbonio e idrogeno col metodo di combustione di Liebig

Gli apparecchi generalmente usati a questo scopo erano forni a gas come quelli delle figure 2 e 3: in forni di questo tipo una lunga grondaia orizzontale di ferro è posizionata sopra le fiamme di numerosi bunsen, coperta da mattonelle di refrattario rimovibili; su questa grondaia viene adagiato un tubo di vetro resistente alle alte temperature, aperto ad entrambe le estremità, combustione in **tubo aperto**, oppure un tubo chiuso a baionetta ad una estremità (figura 4), combustione in **tubo chiuso**. La combustione a tubo aperto è più rapida e consigliabile se si devono effettuare molte analisi, mentre quella a tubo chiuso richiede più tempo e precauzioni. Un'estremità aperta del tubo è collegata a 2 apparecchi di vetro in sequenza, per trattenere rispettivamente l'acqua e l'anidride carbonica che si formano durante la combustione (vedere sotto).

La sostanza da analizzare, debitamente seccata e pesata, è posta dentro il tubo usando o una navicella di platino o di ceramica (figura 5a), o un tubicino di vetro con tappo smerigliato (figura 5b), o una pallina di vetro sigillabile (figura 5c), a seconda dello stato di aggregazione, della volatilità e della igroscopicità della sostanza (per maggiori dettagli vedi Ref. 2, pag. 837). Al momento della combustione i contenitori chiusi vengono comunque aperti.

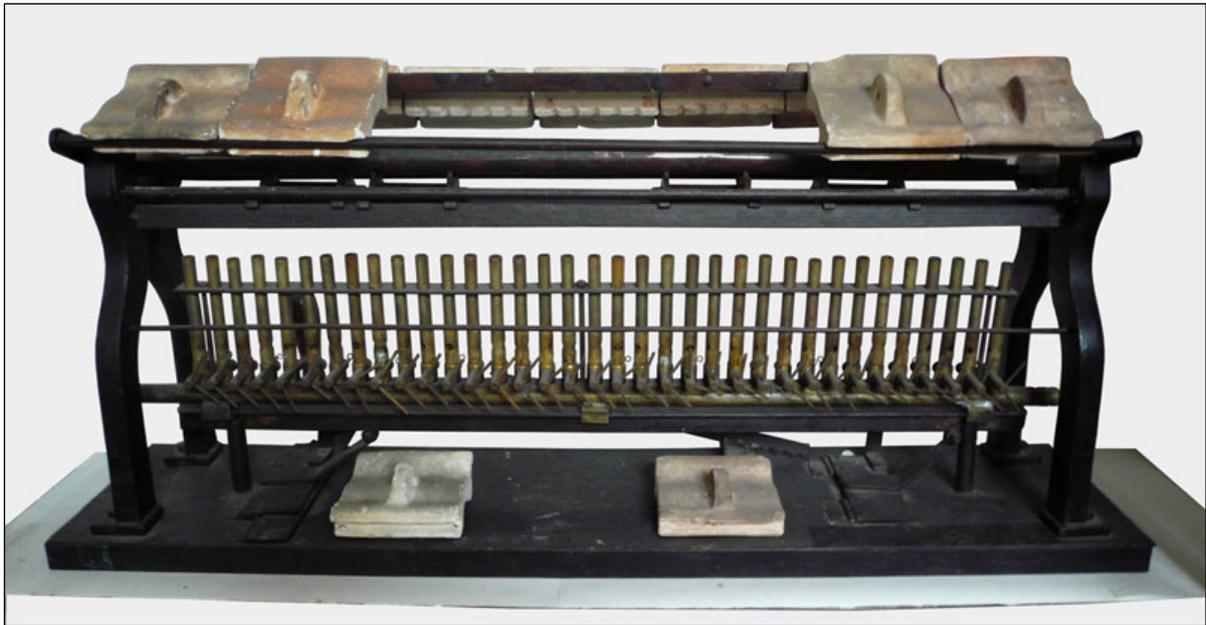


Figura 2 - Forno a combustione a gas (Inv. 234, Armadio 2P3, 2° piano).



Figura 3 – Forno a combustione a gas con pannelli in mica (Inv. 670, Armadio 2P3, 2° piano).

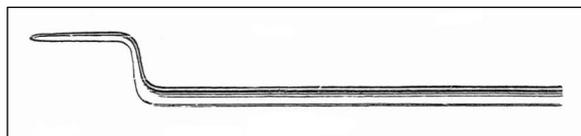


Figura 4 - Tubo di vetro per analisi elementare con baionetta. (Ref. [2], da pag. 844)

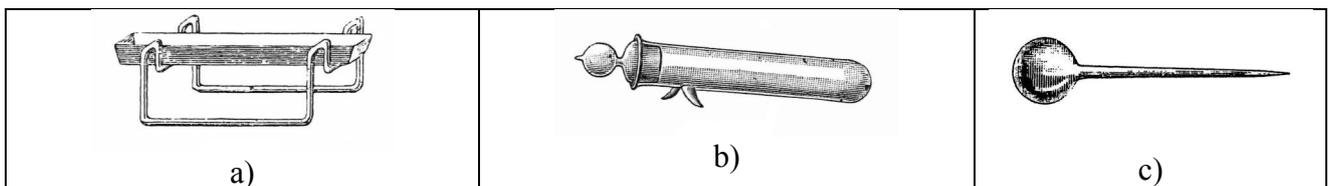


Figura 5 – a) Navicella di ceramica o platino; b) Tubicino con tappo a smeriglio; c) pallina di vetro. (da Ref. [2], pag. 837)

Combustione in tubo aperto

Il tubo, del diametro interno di circa 1 cm e lungo non meno di 60 cm, è posto orizzontalmente su un sostegno di ferro a forma di grondaia. Viene riempito (figura 6) in parte con ossido di rame granuloso, quindi con la sostanza in esame pesata (da 0,15 a 0,25 g) e mescolata a polvere di ossido di rame, seguita da un'altra quantità di ossido granulare; in genere sono presenti anche spirali di rame ricoperte di ossido di rame. Per finire è presente un piccolo filtro di amianto, che ha lo scopo di impedire l'uscita di particelle di CuO verso gli apparecchi di assorbimento dei gas (figura 7).

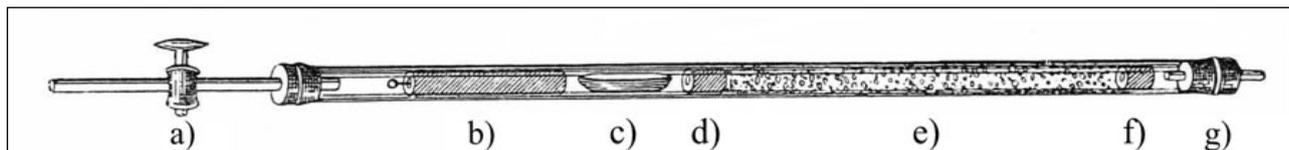


Figura 6 - Il tubo di combustione riempito dei vari componenti. a) rubinetto per collegamento alle bombole di aria o ossigeno; b) spirale di rame rimovibile; c) navicella del campione; d) spirale di rame; e) ossido di rame granuloso; f) spirale di rame ossidato; f) tappo forato con copertura di amianto (adattata da Ref. [2], pag. 841).

Il primo di questi è un tubo a U, contenente cloruro di calcio per trattenere il vapore acqueo (figura 7a), mentre il secondo è quello a KOH (figura 7b), composto da più bolle, alcune contenenti una soluzione di potassa al 30-50%.

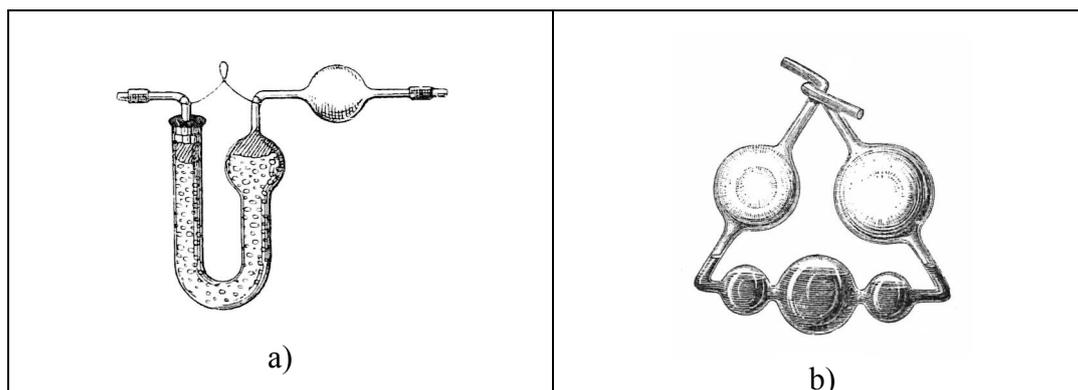


Figura 7 - Esempi di tubi per l'assorbimento dei gas prodotti dalla combustione: a) tubo a cloruro di calcio per l'assorbimento di H₂O; b) apparecchio a bolle per l'assorbimento di CO₂. (da Ref. [2], pag, 835-836)

L'altra estremità del tubo è collegata a un'apparecchiatura che consente il passaggio nel tubo di gas ossigeno o aria, accuratamente seccati e privi di anidride carbonica. Questi gas servono per creare nel tubo un flusso gassoso verso gli apparecchi di analisi; l'ossigeno viene introdotto durante la combustione, contribuendo alla sua completezza, mentre l'aria viene introdotta alla fine della combustione e serve a raffreddare il tubo, trasportando anche completamente CO₂ e H₂O negli apparecchi di analisi. La figura 8 mostra come deve essere disposto l'apparecchio completo durante l'analisi.

La procedura standardizzata per la combustione è piuttosto complessa e descritta dettagliatamente in Ref. 2 a pag. 841 e seguenti; essa consiste essenzialmente nel riscaldamento graduale e successivo delle varie parti del tubo.

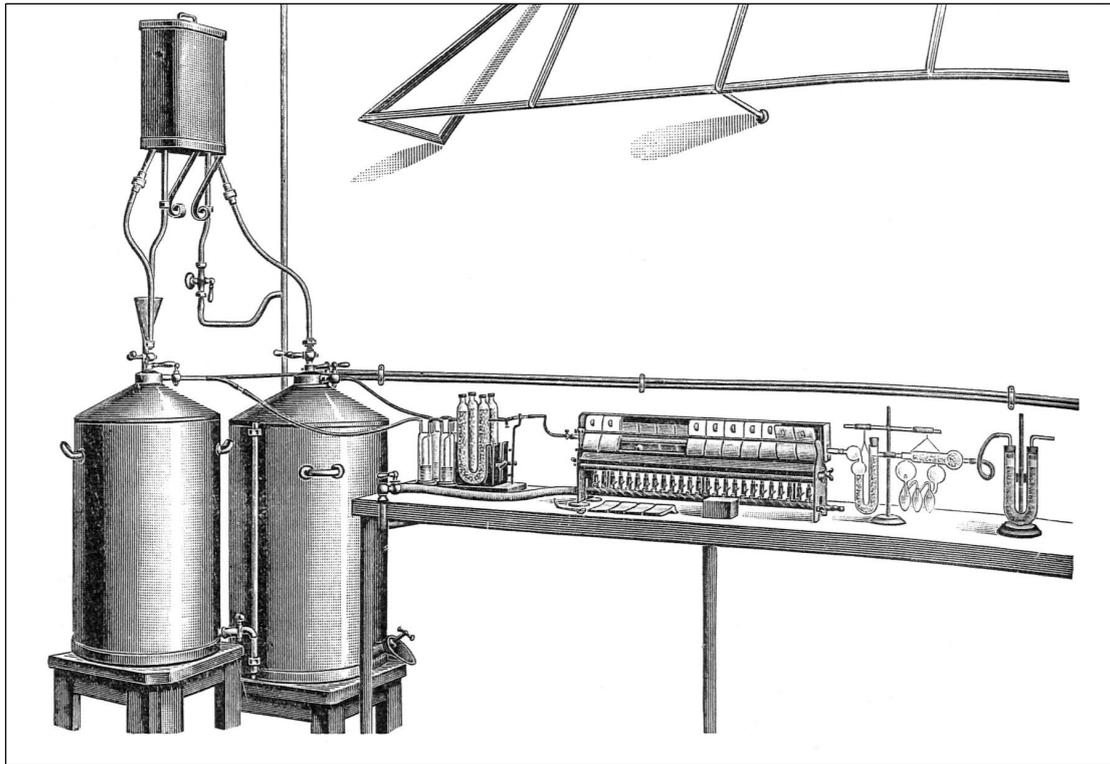


Figura 8 – Disposizione di funzionamento del forno a combustione a tubo aperto
(da Ref. [2], pag. 842).

A combustione completata, CO_2 e H_2O prodotti sono raccolti negli apparecchi di assorbimento e le loro quantità sono pari all'aumento di peso degli apparecchi stessi; questi apparecchi devono quindi essere pesati prima dell'analisi e ripesati dopo la combustione, nelle stesse condizioni. Dall'aumento di peso si può così calcolare la percentuale di C e H nel campione. Nel caso che il campione contenga anche ossigeno, questo può essere determinato per differenza.

Combustione in tubo a baionetta chiusa

Il tubo a combustione a baionetta viene preparato con un tubo da 60 cm o più, tirato alla fiamma e chiuso ad un'estremità, come mostrato in figura 4. Il tubo viene caricato in maniera analoga al caso del tubo aperto (per la procedura specifica vedi Ref. 2, pag. 844-845). Per quanto riguarda la combustione, questa si fa per la maggior parte in assenza di flusso di ossigeno, solo in ultimo si introduce la corrente di questo gas, rompendo con cautela la punta delle baionette. Quando tutta la sostanza è bruciata, si spengono i bunsen, si fa passare aria secca, poi si staccano gli apparecchi di assorbimento che vanno pesati, come nel caso a tubo aperto.

Analisi di sostanze contenenti anche azoto

Quando nella sostanza in esame è presente anche azoto, molto usato era il metodo di Dumas, basato sulla determinazione volumetrica dell'azoto ottenuto per combustione della sostanza organica in esame. Durante la combustione si formano degli ossidi di azoto, che una spirale di rame introdotta nel tubo riduce a N_2 , che successivamente viene determinato facendo uso dell'azotometro di Schiff, dove la potassa in esso contenuto assorbe tutto il gas N_2 . Un altro metodo per la determinazione dell'azoto è quello di Will e Wanentrapp, basato invece sulla trasformazione dell'azoto in NH_3 . Per le procedure di analisi nel caso le sostanze contengano N, S o alogeni, si rimanda alla Ref. 2, pag. 842-844.

Forni elettrici

Nella nostra collezione museale è presente anche un forno a combustione elettrico (figura 9), prodotto dalla ditta Heraeus a partire dai primi anni del '900. In esso il riscaldamento del tubo avviene mediante resistenze elettriche, che possono essere spostate orizzontalmente riscaldando le varie parti del tubo stesso.

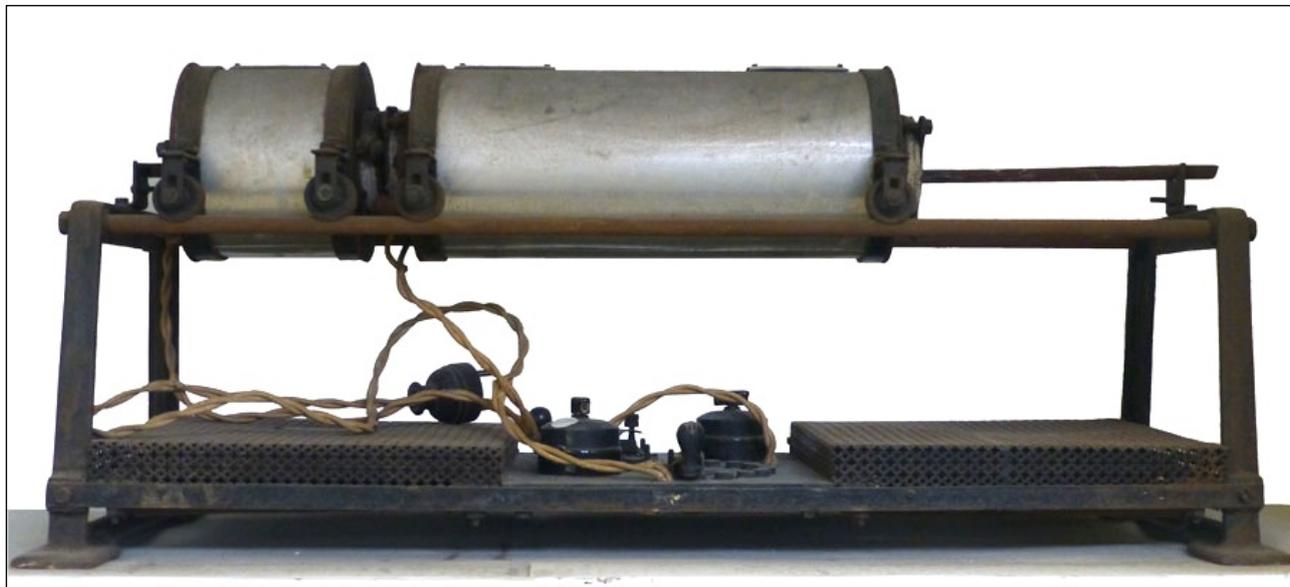


Figura 9 – Forno a combustione elettrico della ditta Heraeus (Inv. 310, Armadio 2P3).

Referenze

- [1] Giacomo Ciamician, *Appunti di Chimica Organica*, Litografia Edoardo Bettini (Bologna), 1912, 6-13.
- [2] Guareschi Icilio e Garelli Felice, *Nuova Enciclopedia di Chimica scientifica, tecnologica e industriale*, Vol. II, , UTET (Torino), 1924, pag. 831-859.
- [3] Gaetano Charrier, *Chimica Farmaceutica Organica* (a cura di Elisa Ghigi), Ed. Pàtron (Bologna), 1949, pag. 10-16.