

INDIVIDUAZIONE DELLE SOSTANZE CHIMICHE ATTRAVERSO L'ANALISI CHIMICA DEL COLORE

[teoria di Plank dei quanti di luce](#): gli elettroni eccitati dal calore della fiamma tendono ad acquistare una certa quantità misurata di energia sotto forma di calore e immediatamente dopo la restituiscono in :

quantità misurate di energia luminosa (.....teoria corpuscolare)

ad una definita lunghezza d'onda (teoria ondulatoria)

(il fenomeno è illustrato in figura in cui si vede che l'elettrone al livello E1 ricevendo energia passa a livelli E2, E3 e successivamente ritornando in E1 restituisce come luce l'energia del "salto")

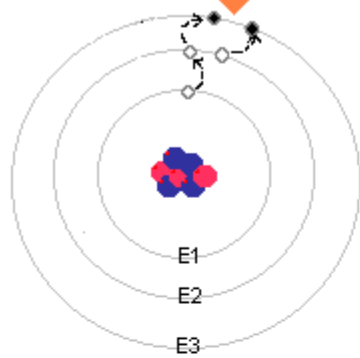
Essendo la struttura atomica degli elementi diversa da atomo a atomo , ogni elemento chimico che venga eccitato da calore risponde con una emissione di luce diversa che lo caratterizza e rappresenta la sua " impronta digitale" chimica. La luce emessa dagli atomi è dunque costituita da quantità di energia E dette fotoni che possiedono una stretta relazione matematica con la emissione di luce colorata e dunque con la sua frequenza ν o con la sua lunghezza d'onda λ . $E = h\nu = hc / \lambda = mc^2$ (dove c = veloc della luce , m = massa, e h = cost.) da cui si ricava che sia l'energia E sia la massa m del fotone sono proporzionali alla lunghezza d'onda λ .

Il Colore nelle sostanze inorganiche

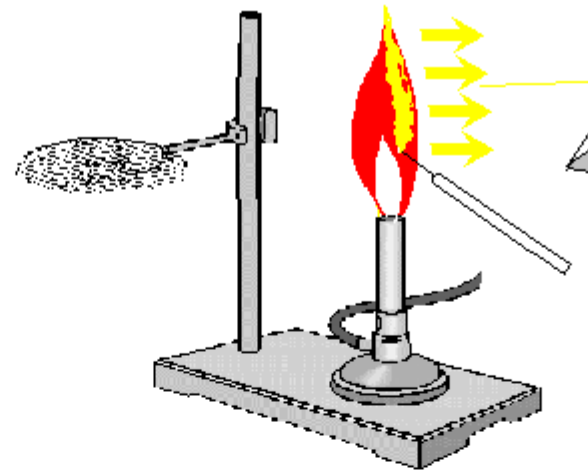
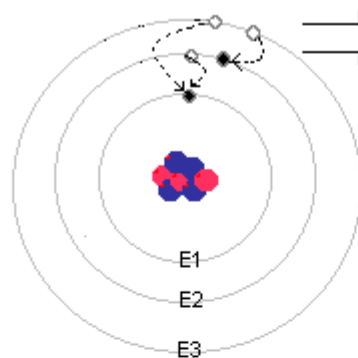
Analisi alla fiamma

Nell'esempio un atomo di sodio eccitato dalla fiamma produce luce a lunghezza d'onda nel giallo a 588 nm , mentre lo stesso atomo ionizzato in soluzione assorbe la stessa lunghezza d'onda .

per effetto del calore l'elettrone "salta"



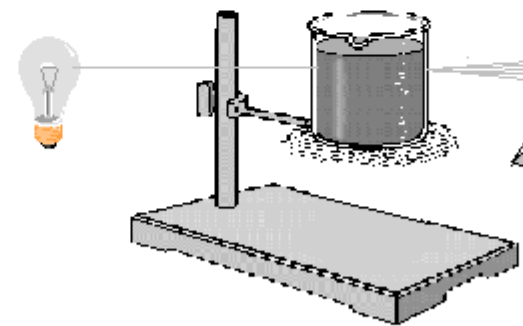
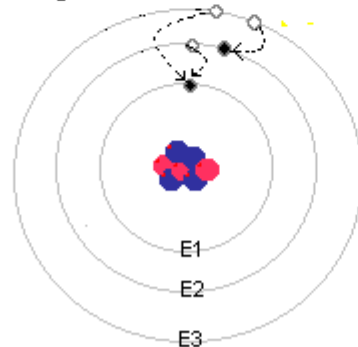
nell'istante successivo l'elettrone "ritorna" al suo livello cedendo energia luminosa $E = h \nu = h c / \lambda$



se lo stesso atomo è investito da un raggio di luce bianca



verranno assorbite le medesime radiazioni che nel fenomeno di emissione erano prodotte e rimangono inalterate le altre



ogni elemento emette colori diversi alla fiamma e ciò è utilizzato per la loro analisi : i diversi elementi e colori sono riportati in una tabella esplicativa: (in tabella sono evidenziati alcuni pigmenti per dimostrare come il colore alla fiamma di uno ione non sia necessariamente il colore del pigmento contenente lo stesso ione)

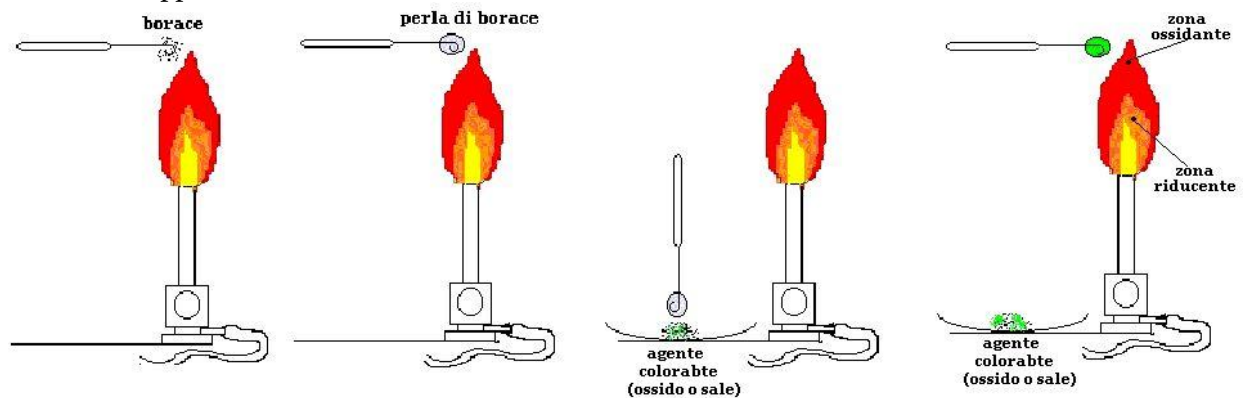
IONE	COLORE ALLA FIAMMA	VETRO BLU	VETRO VERDE	Pigmenti colorati e sostanze contenenti lo ione
Sr	rosso scarlatto		non appare	Giallo di stronziana
Ca	rosso mattone a sprazzi	grigio verde	giallo verdastra	Carbonato di Ca, nero d'ossa, creta
Li	rosso porpora		non appare	
K	violetto	ciclamino	verde azzurro	Smaltino, Aureolina, verde smeraldo
Rb, Cs	violetto			
NH4+	violetto pallido	violetto azzurro		antiputrefattivo nelle colle
Na	giallo		giallo arancio	Verde oltremare, viola oltremare
Ba	giallo verde			Bianco di Bario, Litopone, Giallo barite
Cu	verde azzurro			Bruno di Firenze, Azzurrite, Verditer, Verde Brema, Malachite, Verde gris
borati	verde erba			antiputrefattivo nelle colle

dunque per lo stesso motivo anche i fuochi artificiali appaiono variamente colorati durante la combustione a seconda del tipo di elementi chimici in essi contenuti :



Analisi detta della “perla al borace”

La particolare tecnica di colorazione del vetro può essere studiata in laboratorio osservando le colorazioni che si possono realizzare fondendo alla fiamma un sale come il Borace ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$) usato come supporto:



La perla al borace si prepara servendosi di filo di platino sottile al quale è stata praticata un'ansa per supportare la quantità di borace che fondendo produrrà la perla.

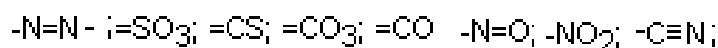
Umettata la perla con acido diluito, intinta nell'agente colorante, sottoposta a fiamma riducente o ossidante, essa fonderà nuovamente inglobando il colore nella massa vetrosa.

I possibili colori della perla ottenuti per fusione con ossidi o sali metallici sono descritti in tabella:

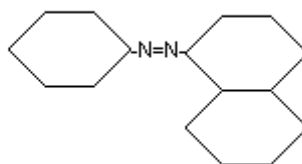
colore	Fiamma ossidante					Fiamma riducente		
	A caldo	A freddo	A caldo e a freddo	Satura debole	Satura forte	A caldo	A caldo e a freddo	Satura forte
grigio						Ag, Pb, Bi, Sb, Zn, Ni		
giallo	Fe, Ag, Ce, U, V,			Fe,	V,	Ti, W, V, Mo,		
bruno		Ni,						
verde	Cu	Cr,				U, Cr, V,	Fe,	
turchese		Cu	Co				Co	
violetto			Mn, Ni+Co					
rosso	Fe, Ce				Fe, Cu+Sn			

Il Colore nelle sostanze organiche

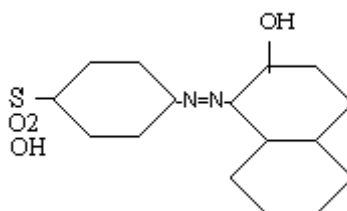
secondo la teoria di Witt il colore delle sostanze organiche è dovuto alla presenza di gruppi cromofori



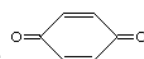
nei quali i doppi e tripli legami essendo particolarmente instabili contengono elettroni molto mobili e disponibili ad essere eccitati e a produrre energia luminosa a specifiche lunghezze d'onda; se essi vengono associati a radicali aromatici si trasformano in nuclei "cromogeni" es:



La sostanza colorante assume lo specifico colore quando al cromogeno si associa ulteriormente un gruppo detto auxocromo (esempio $-SO_2OH$; $-OH$) che ha la specificità di "costruire" una struttura specifica



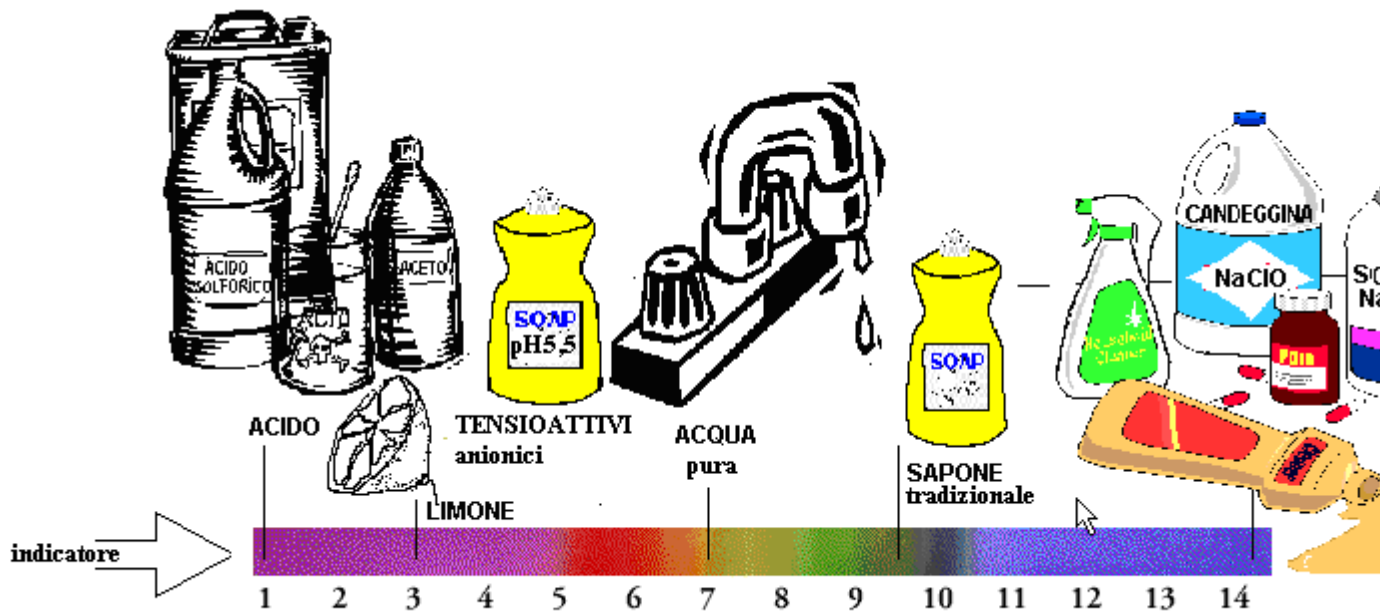
(La struttura base chinonica fa riferimento alla formula del chinone sono i responsabili delle caratteristiche cromogene delle sostanze)



con legami coniugati che

spesso la natura cristallina o amorfa di alcune sostanze può eccitarsi se illuminata da luce bianca assorbendo determinate lunghezze d'onda e emettendone altre (vedi anche [fluorescenza](#))

Alcune sostanze dette “indicatori” assumono colori diversi a seconda dell'ambiente chimico nel quale si trovano, ecco alcuni esempi:



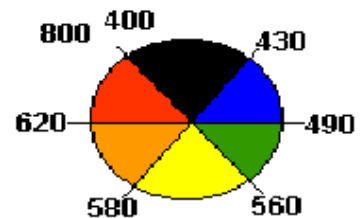
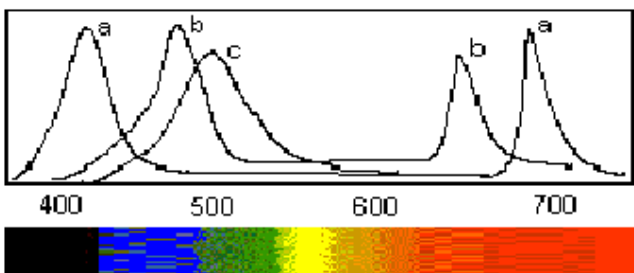
Alcuni indicatori manifestano “viraggio” tra due ben definiti colori a valori di pH specifici esempio:

indicatore	Ambiente acido	Viraggio	Ambiente acido/base
Violetto di metile	giallo	0,1-0,5	blu
metilarancio	rosso	3,1-4,4	giallo
tornasole	rosso	4,5-8,3	blu
fenolftaleina	incolore	8,2-10	rosso

cromatografia

I pigmenti contenuti nelle foglie sono necessari alla fotosintesi (trasformazione per mezzo della energia, catturata sotto forma di luce, necessaria per trasformare l'anidride carbonica in zuccheri all'interno della cellula vegetale)

I diversi pigmenti assorbono a lunghezze d'onda differenti a seconda del loro colore naturale e ben indicati dal grafico :

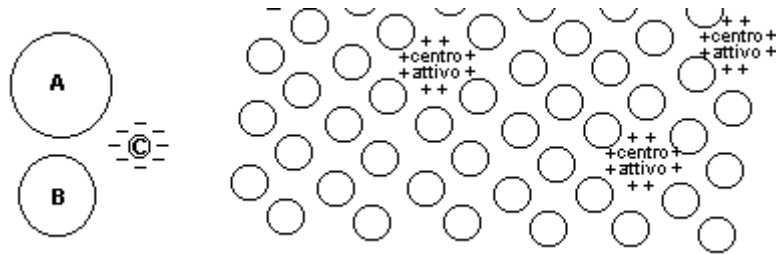


a= clorofilla a (è verde e assorbe il rosso a circa 700nm)
 b= clorofilla b (è verde e assorbe il rosso a circa 650 nm)
 c= carotenoidi (è arancione e assorbe il blu a circa 500 nm)

L'analisi chimica riesce con la cromatografia a separare e studiare qualitativamente e quantitativamente miscele di pigmenti con la cromatografia:

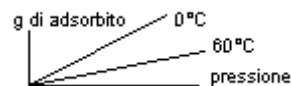
prerequisiti teorici : il materiale costituente la piastra cromatografica funziona come adsorbente selettivo (cioè assorbe capillarmente in misura diversa e ciò è dovuto alla struttura dell'adsorbente che in alcuni punti presenta valenze non saturate e quindi centri attivi che richiamano e legano le sostanze in modi diversi)

A, B, C, verranno assorbiti in misura diversa perché hanno tendenza diversa a legarsi ai centri attivi e perché hanno peso molecolare diverso (A si muoverà più lentamente perché ha un peso molecolare più alto mentre C si muoverà altrettanto lentamente perché viene trattenuto dalla carica opposta dei centri attivi)



Dunque la polarità di alcune molecole è fondamentale per prevedere comportamenti specifici (l'acqua ad esempio formando legami ad idrogeno tra le sue molecole e dipolo con sali polari , veicolerà sicuramente i prodotti da cromatografare in modo diverso da un solvente apolare come la benzina.....)

Posto dunque il miscuglio (eluente + sostanza da analizzare) su piastra cromatografica si verificherà un diverso assorbimento delle sostanze componenti che sarà legato sia ai centri attivi e al peso molecolare ma anche alla temperatura, al grado di suddivisione , alla pressione.

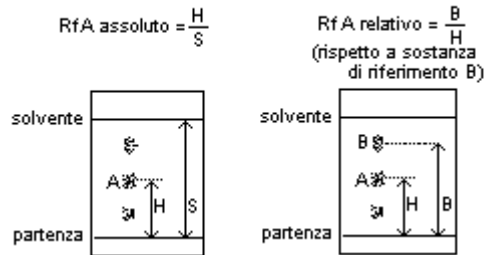


reagenti : sono necessari : mortaio, pipette, piastra o carta cromatografica, vaschetta per cromatografia, foglie verdi,

descrizione della analisi : sciolti i pigmenti (es:delle foglie in alcool) , si dispone il liquido su una piastra per cromatografia o su un fogli di carta da filtro assorbente e si valuta l'espandersi della macchia e la separazione dei componenti colorati . Il rapporto tra la distanza percorsa dalla sostanza e la sostanza percorsa dal solvente rappresenta una misura per determinarne qualitativamente le sostanze analizzate.



ANALISI QUALITATIVA valuta il fattore Rf di ritenzione (o di ritardo) relativo e assoluto



la cromatografia su carta è stata utilizzata nell'arte per verificare la presenza di sostanze idrofile (leghe metalliche o leganti proteici); la cromatografia su strato sottile analizza sostanze organiche e polari e apolari (leganti, adesivi, vernici, la gas cromatografia è utilizzata per sostanze organiche volatili).

analisi dei risultati : la prova specifica su pigmento verde delle foglie può dare i seguenti risultati :

La foglia verde dunque contiene pigmenti che trattenendo energia luminosa sono necessari alla foglia per realizzare la fotosintesi (operazione che permette alla cellula vegetale di sintetizzare nutrienti come lo zucchero dalla anidride carbonica).

I diversi pigmenti assorbiranno a lunghezze d'onda diverse (comprese tra 400 e 700 nm nel visibile) e permetteranno alla pianta di sopravvivere anche in condizioni di luce diversa. (ad esempio alla luce normale entreranno in funzione i due tipi di clorofilla che assorbono rosso e blu mentre in condizioni di luce verde (..... disperate per una pianta verde !) entreranno in funzione carotenoidi e xantofille.)

In natura esistono anche sostanze colorate inorganiche (i sali di ferro ad esempio colorano alcune rocce con il coloreruggine)



I tradizionali [pigmenti organici ed inorganici](#) utilizzati in arte provengono per la maggior parte da sostanze naturali (spesso anche i prodotti industriali nascono da rielaborazioni chimiche di materie prime semplici)

E' possibile valutare contemporaneamente ciò che si percepisce soggettivamente e ciò che è oggettivamente reale?

In che modo l'osservazione oggettiva è usata nella analisi chimica?

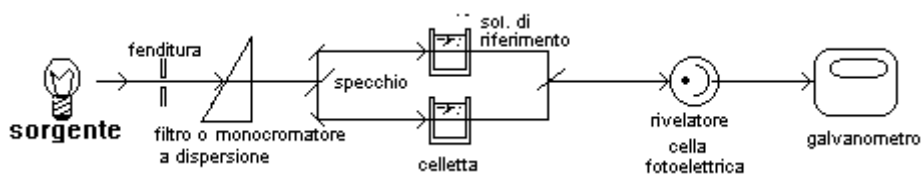
Lo scienziato ricava dati oggettivi dalla macchina che media la percezione visiva con il dato oggettivo riproducibile : lo spettrofotometro è uno degli apparecchi usati dal chimico per indagare la qualità e la quantità della sostanza.

Il metodo spettrografico è utilizzato in chimica per determinare la qualità e la quantità di sostanze diverse sottoposte a emissione o assorbimento luminoso e studiate nel loro spettro caratteristico.



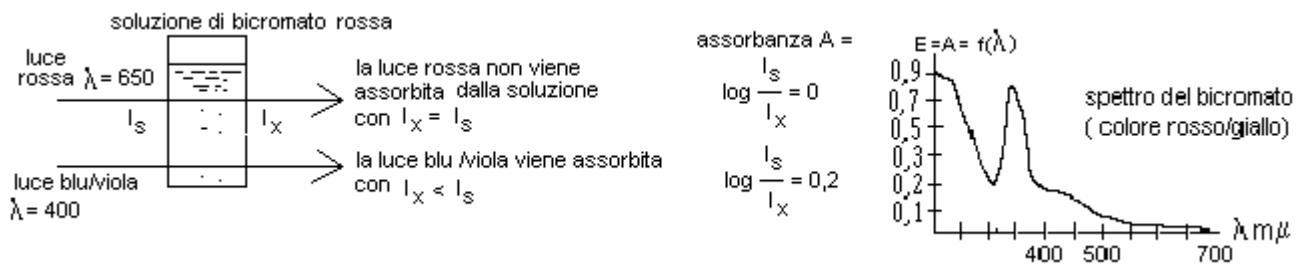
Dunque un campione eccitato alla fiamma potrà dare uno o più raggi luminosi a lunghezza d'onda λ che saranno ordinati in una striscia detta spettro ; allo stesso modo un raggio luminoso di luce bianca (contenente tutte le λ dello spettro) subirà assorbimento di una certa λ caratteristica della sostanza in soluzione interposta al raggio : lo spettro sarà completamente luminoso eccetto le λ assorbite.

Lo spettrofotometro in assorbimento consiste in :



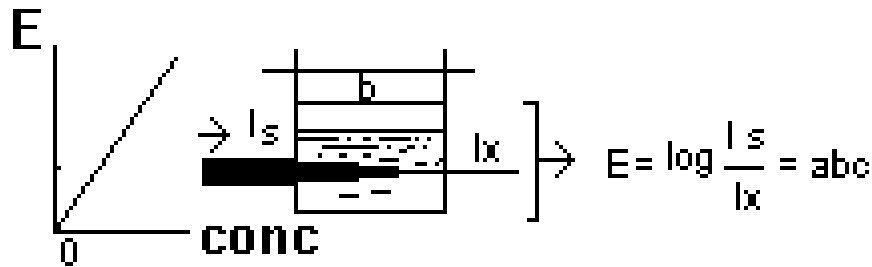
Una emissione luminosa viene trasformata in un raggio monocromatico (a unica lunghezza d'onda) dalla fenditura e filtro e viene assorbita diversamente da una soluzione da analizzare contenuta nella celletta (e confrontata con una soluzione di riferimento) , un rivelatore misura esattamente il valore di assorbimento che viene fissato su display di un galvanometro

Per ogni sostanza è possibile costruire un grafico che misuri l'assorbimento (assorbanza o estinzione) alle diverse lunghezze d'onda (l'apparecchiatura usata ha un dispositivo che permette di variare la lunghezza d'onda della luce e misurare contemporaneamente l'assorbanza (il valore di assorbanza o estinzione è definito dalla legge di Lambert Beer : $A = \log \frac{\text{raggio incidente}}{\text{raggio uscente}}$)



Lo studio dello spettro di assorbimento del bicromato (sostanza colorante, ossidante di colore giallo rossastro) rivela che sono praticamente assenti le tonalità dello spettro corrispondenti al colore rosso e giallo (le lunghezze da 550 a 700 nm non vengono assorbite) mentre risultano assorbiti i colori verde, azzurro, viola, (da 550 a 380) ; si può notare un minimo di assorbimento di raggi UV intorno a 320nm e un massimo a 370.

L'assorbimento sarà anche funzione della concentrazione e ciò potrà essere sfruttato per determinare la concentrazione di soluzioni : es a $\lambda = 370$ si potrà studiare un grafico assorbanza / concentrazione



applicazione della analisi spettrografica

(A conferma che assorbimento coincide con emissione luminosa si potrà prevedere uno spettro di assorbimento per il sodio a 588 nm perché alla fiamma il sodio appare giallo ; Bario a 553 che appare verde ; potassio a 404 che appare violetto; Litio a 670 che appare rosso)

Ogni spettro E / I è caratteristico di ogni sostanza e può essere usato per l'analisi qualitativa ;

Ad una certa lunghezza d'onda è possibile studiare l'estinzione di soluzioni a concentrazione di versa (maggiore è la concentrazione , maggiore sarà l'estinzione della luce) e ciò sarà utilizzato per la analisi quantitativa.

Esempi di applicazione :1) l'analisi di un verde può rivelare la sua base di rame (Il Cu assorbe a 324 e 327 nm nell'iniziale UV) oppure di Cromo (che assorbe sia in 359 , 360 ma anche nel visibile 425,427,428) ciò sarà fondamentale per confermare ad esempio la attribuzione di un falso dell'ottocento che riproduce un'opera rinascimentale (i verdi dell'ottocento spesso sono a base di cromo mentre il rinascimento usa colori verdi con base rame) ; 2) l'analisi degli assorbimenti di sostanze organiche indica che l'estinzione diminuisce (mentre aumentano fenomeni di fluorescenza) con l'aumento della ossidazione delle sostanze e quindi della loro età .

Un campo a lungo studiato è quello relativo all'indagine dei dipinti con [luce di Wood](#) (UV), [raggi X](#) e [IR](#) e confermati da indagini di termoluminescenza e dalla teoria che vuole associato il fenomeno dell'assorbimento con instabilità elettronica.