

DIESSE FIRENZE
Didattica e Innovazione Scolastica
Centro per la formazione e l'aggiornamento

SCIENZA FIRENZE
SETTIMA EDIZIONE

Docenti e studenti a confronto su:

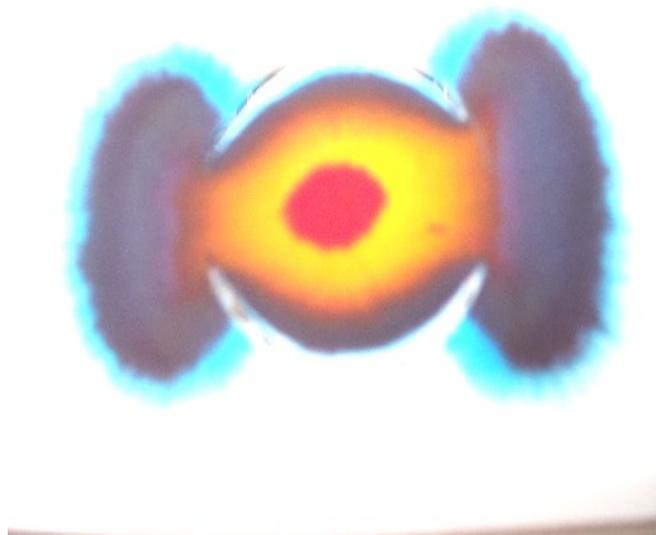
SULLE SPALLE DEI GIGANTI
interrogare la realtà guidati da un maestro

Aula Magna
Polo delle Scienze Sociali, Università di Firenze
Firenze, 19 – 20 aprile 2010

– Sezione Triennio

SULLE SPALLE DEI GIGANTI

***PROGETTO: "I QUADRI CHE SI
DIPINGONO DA SOLI"***



Indice

1	Introduzione	3
2	Che cosa è la cromatografia	3
3	Da dove nasce la cromatografia	5
4	Chi è F.F.Runge	5
5	Il nostro esperimento	7
6	Bibliografia e sitografia	13
7	Relazione del docente	14

1 Introduzione

L'idea del progetto è nata durante un brainstorming in classe inerente all'uso di sostanze stupefacenti e alle analisi che effettua la polizia per riconoscerle. Ci siamo avvalsi dell'esperienza del docente di Biologia che ha lavorato alcuni anni all'interno della Polizia Scientifica, il quale ci ha illustrato la tecnica della gascromatografia, con la quale si effettua l'analisi degli stupefacenti oltre che di molte altre sostanze.

Ci siamo domandati: da dove è nata questa tecnica? Ce ne sono altre simili? Serve solo per effettuare analisi qualitative?

Insieme alla professoressa di Chimica generale abbiamo parlato allora della cromatografia e abbiamo pensato che, vista l'importanza analitica del metodo, potevamo prendere come "gigante" il chimico tedesco Friedlieb Ferdinand Runge, che con i suoi "quadri che si dipingono da soli", può essere considerato il precursore della cromatografia su carta e riproporre in laboratorio i suoi esperimenti.

2 Che cosa è la cromatografia

La cromatografia è una tecnica che sfrutta la diversa affinità delle molecole e degli ioni nei confronti di due fasi diverse. Il principio è lo stesso su cui si basa l'estrazione con solvente; le sostanze da separare vengono trasferite da una fase all'altra, a esse più affine, e vengono così separate da altre sostanze che invece sono più solubili nella fase da cui si effettua l'estrazione. Nella cromatografia una delle due fasi viene immobilizzata, e perciò è detta fase stazionaria, mentre l'altra fase (fase mobile) viene fatta scorrere in modo continuo sulla fase stazionaria; in questo modo la cromatografia realizza la dinamica dell'estrazione in modo continuo. Nella cromatografia più una sostanza è affine con la fase stazionaria, più a lungo viene trattenuta e così il suo scorrimento viene rallentato rispetto a quello delle sostanze meno affini a tale fase.

Le diverse tecniche cromatografiche vengono descritte in base al meccanismo principale di separazione che interviene in ciascuna di esse.

- **ADSORBIMENTO:** la fase stazionaria è un solido in polvere; sulla superficie dei granuli si trovano dei siti attivi che possono stabilire dei legami deboli con le molecole della miscela da separare.

- **RIPARTIZIONE:** la fase stazionaria è un liquido, che impregna un solido granulare inerte, in cui le sostanze da separare si solubilizzano. Durante l'eluizione le molecole si ripartiscono dinamicamente tra le due fasi che devono essere fra loro immiscibili, secondo la diversa solubilità di ciascuna di esse.

- **SCAMBIO IONICO:** la fase stazionaria è costituita da macromolecole con siti attivi ionizzati (in pratica una resina a scambio ionico), i cui controioni possono essere scambiati con altri, aventi carica dello stesso segno, eluiti con la fase mobile.

- **ESCLUSIONE:** la fase stazionaria è un solido poroso o, più comunemente, un gel con pori le cui dimensioni variano secondo la composizione chimica e il modo in cui viene preparato. Le molecole dell'analita, disciolte nella fase mobile, penetrano nei pori del gel e vi rimangono per un certo tempo; le molecole troppo grandi, però, vengono escluse dai pori e perciò escono dalla colonna in tempi molto brevi.

- **AFFINITÀ:** In un primo stadio, si usano reazioni di tipo biochimico, reversibili e molto specifiche, in modo che le molecole da separare interagiscano con la fase stazionaria e si ottiene così l'eluizione selettiva dei componenti della miscela.

Con l'evoluzione della cromatografia sono state messe a punto diverse tecniche strumentali e non. Noi ci occuperemo principalmente della cromatografia planare, caratterizzata dal fatto che la fase stazionaria è distribuita su una superficie piana. Le tecniche principali sono la **TLC** e la **PC** (cromatografia su carta)

Nella cromatografia su carta il campione viene depositato sulla fase stazionaria e l'eluente scorre lungo lo stato per capillarità.

3 Da dove nasce la cromatografia

La cromatografia come tecnica di larga diffusione nasce intorno agli anni '40 del nostro secolo ed assume una importanza fondamentale non solo per l'analisi chimica ma anche per le sue applicazioni nella Chimica organica, nella Chimica industriale, in Biologia, in Botanica e nelle Scienze mediche.

Appare corretto considerare il botanico russo M. Tswett (1872-1920) come il vero fondatore della tecnica cromatografica, da lui utilizzata per separare ed identificare pigmenti vegetali.

Allo stesso Tswett, si deve indubbiamente la prima sistematica messa a punto della cromatografia, che lui stesso battezzò con questo nome, anche se non ebbe una grande accoglienza nella comunità e i suoi studi dell'inizio del secolo restarono di fatto non applicati fino alla ripresa della metodologia a partire dagli anni '30.

Analizzando i precursori di questa tecnica possiamo utilmente distinguere da un lato alcune ricerche per la separazione delle miscele di idrocarburi, effettuate da ricercatori americani verso la seconda metà del secolo scorso e dall'altro una sorta di "spot-test" su carta, legati alle attività del chimico F. F. Runge.

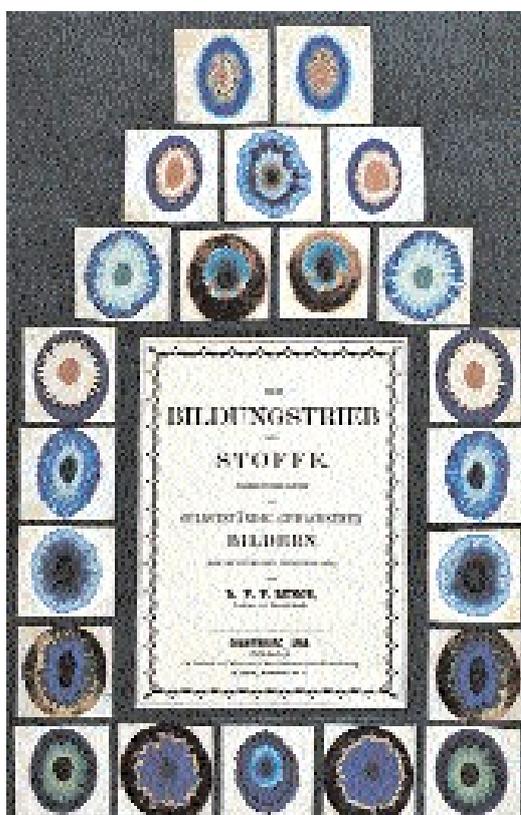
4 Chi è F. F. Runge



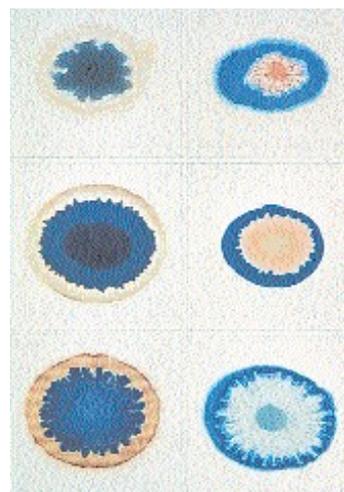
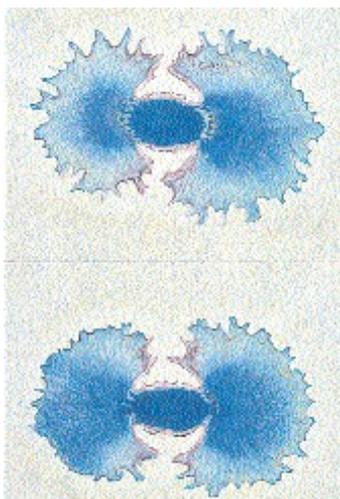
Friedrich Ferdinand Runge fu un chimico tedesco i cui studi furono incentrati sulla colorazione dei tessuti. Nell'ultimo volume del suo primo libro *Farbenchemie* ("la chimica del colore") egli dice che un pezzo di carta da filtro è molto utile per testare i coloranti in quanto "a causa della capillarità separa una macchia nei suoi componenti e crea una figura con un centro scuro e degli

anelli più chiari intorno". Egli illustrò anche le reazioni chimiche in questa maniera: quando gocce di soluzioni di due reagenti vengono messe in una carta da filtro una vicino all'altra, i prodotti di reazione si formano dove le due macchie si incontrano.

Con l'andar del tempo egli divenne sempre più interessato e affascinato dai diversi disegni che si potevano ottenere utilizzando le diverse sostanze. Pubblicò anche un libro "*Bildungstrieb*", nel quale incollò tutte le figure ottenute gocciolando su carta da filtro diverse sostanze:



Le sostanze da lui utilizzate furono cromati, solfati di manganese, di ferro, di rame, ammonio diidrogenofosfato, potassio ferro- e ferricianuro (da cui si ottiene il colore denominato blu di Prussia). Ecco alcune figure realizzate da Runge:



All'inizio Runge utilizzò queste figure su carta da filtro per un proposito esclusivamente analitico, ossia per seguire il decorso delle reazioni chimiche separando i vari prodotti di reazione come anelli o macchie di diversi colori, che non è altro che lo scopo dell'attuale cromatografia.

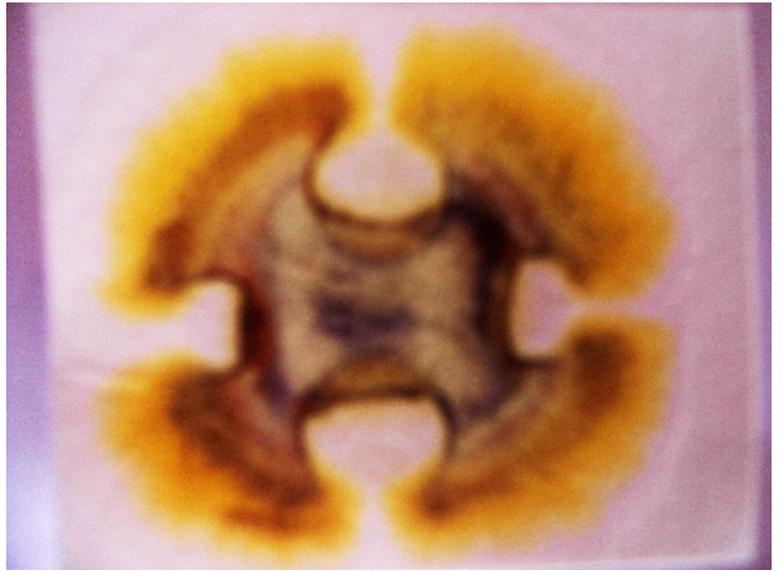
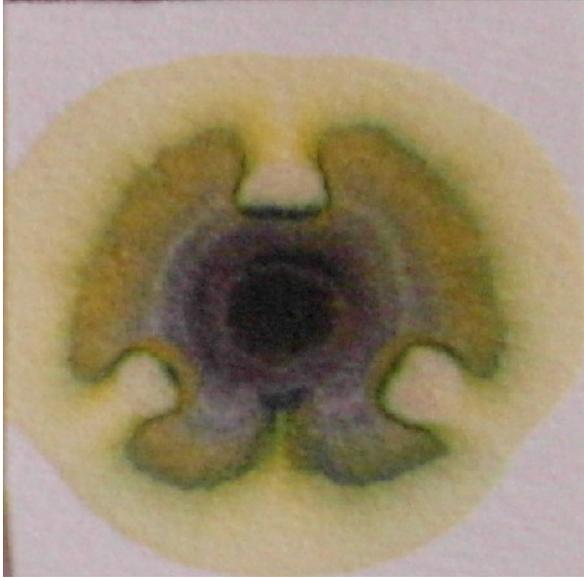
5 Il nostro esperimento

Abbiamo voluto riproporre le esperienze di Runge utilizzando in un primo momento alcuni dei composti utilizzati dallo stesso Runge e successivamente coloranti alimentari. Innanzitutto abbiamo ideato e costruito un'apparecchiatura che ci consentisse di mantenere fissa la carta da cromatografia durante il gocciolamento.

Abbiamo così fissato una pipetta Pasteur con delle pinze in modo tale che la sua punta fosse molto vicina alla carta cromatografica posta al centro sotto di essa. Dal momento che non abbiamo trovato notizie in merito alle concentrazioni utilizzate da Runge, abbiamo preparato soluzioni al 10% in peso delle seguenti sostanze:

FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, NaOH , AlCl_3 , K_2CrO_4 , KMnO_4 , Na_2SO_4 , MnSO_4 , CuSO_4 .

Visto che in quasi tutti gli esperimenti di Runge era costante l'uso sia del fosfato di ammonio che del ferrocianuro di potassio, abbiamo pensato di utilizzare queste due sostanze come eluenti, gocciolandole per prime nella carta cromatografica. Per realizzare disegni diversi dai cerchi abbiamo messo delle gocce di olio d'oliva sulla carta che hanno impedito la

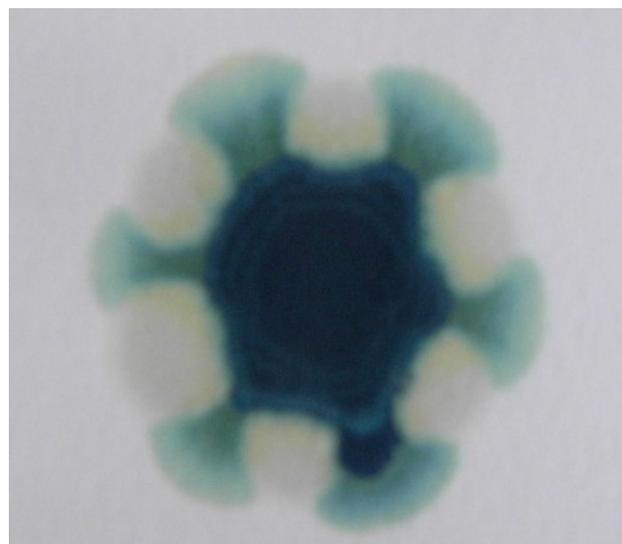


migrazione delle sostanze in quei punti (avendo noi utilizzato solo sostanze idrosolubili), creando delle figure particolari.



← La strumentazione utilizzata

... ottenendo questi risultati:



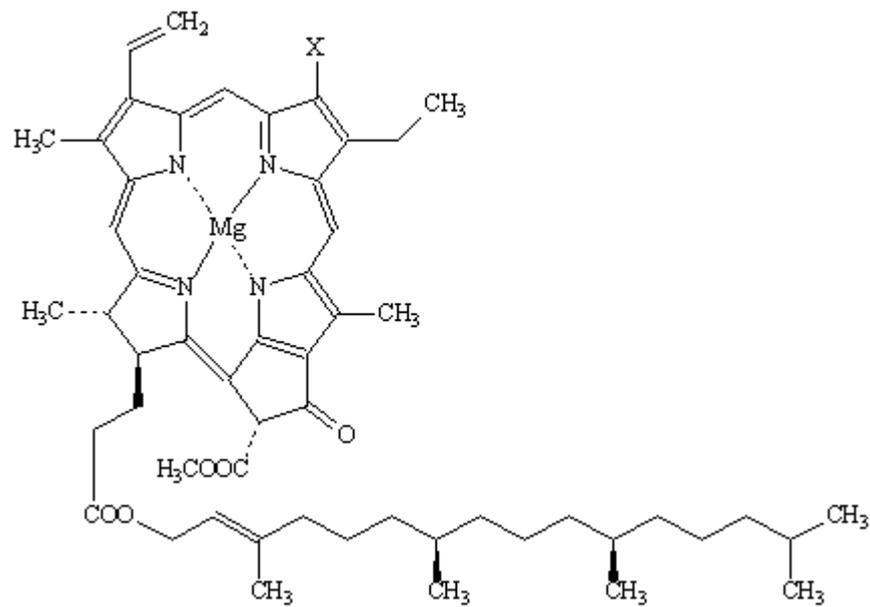
Molto interessante quest'ultima figura in cui possiamo osservare la formazione del blu di Prussia. Il disegno è stato realizzato gocciolando prima del FeCl_3 , poi il $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Infatti nelle zone in cui i due reagenti si sono incontrati è avvenuta la reazione:



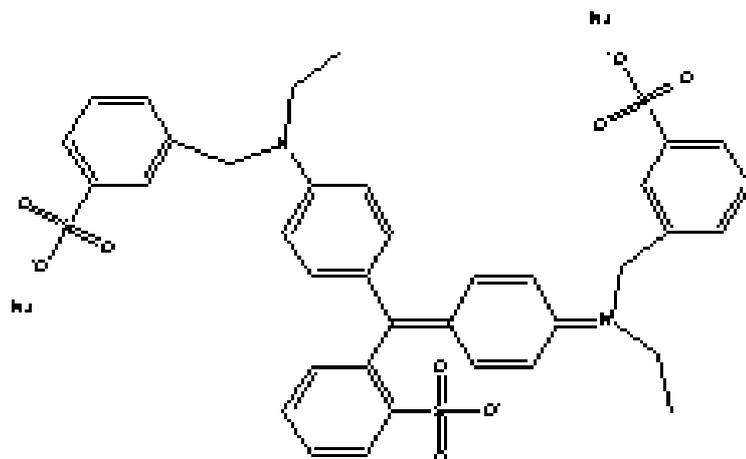
(blu di Prussia)

In un secondo momento abbiamo utilizzato al posto dei reattivi di Runge, dei coloranti alimentari come:

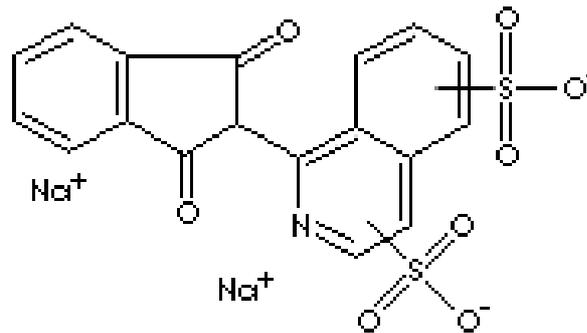
- Verde clorofilla E140 X= CH₃ (clorofilla a) X = CHO (clorofilla b)



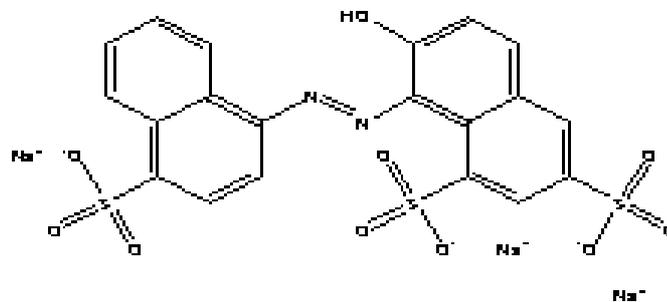
- Blu brillante E133



- Giallo di chinolina E104



- Rosso cocciniglia E124

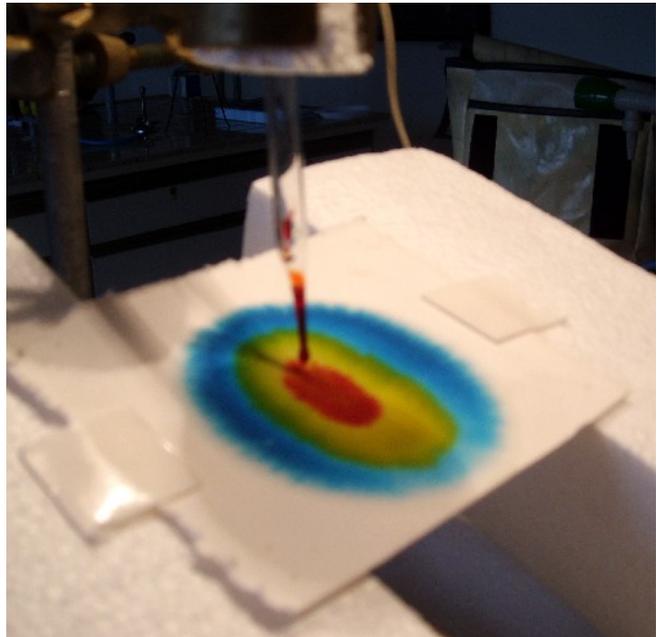


Abbiamo usato come eluenti sempre il fosfato monoacido di ammonio e il potassio ferrocianuro e abbiamo alternato all'aggiunta dei diversi coloranti o acqua (che "spingeva" i coloranti verso i bordi lasciando al centro delle parti più chiare) o NaCl che fissava i colori quasi bloccando l'eluizione. Al posto delle goccioline di olio abbiamo inciso la carta da cromatografia per ottenere disegni diversi

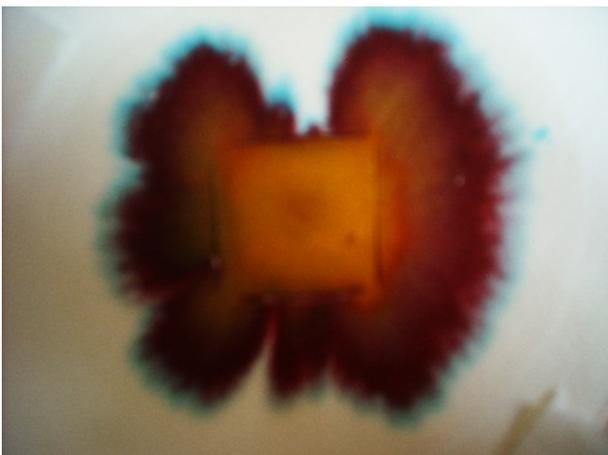


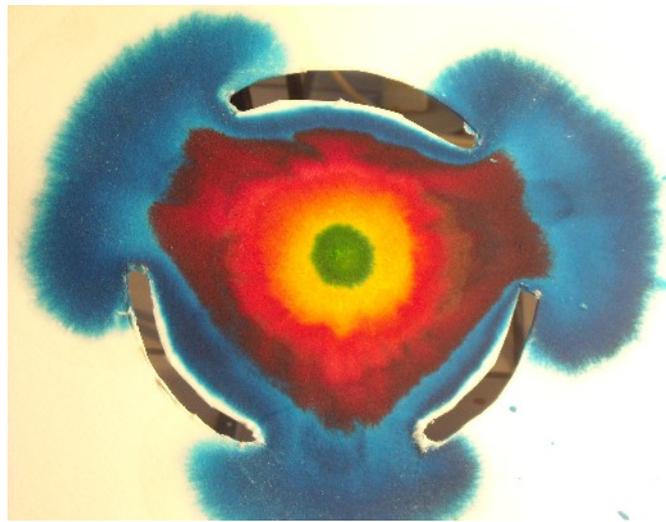
← I reattivi utilizzati

La procedura →



...ottenendo questi risultati:





Bibliografia e

sitografia

Roesky H.W , Moeckel K., *"Il luna park della chimica"*, Ed. Zanichelli

D'Agostino M., Bello P., De Falco G., Munno A., Sallusto F., *"Introduzione all'analisi chimica strumentale e tecnica"*, Ed. Fratelli Conte

Leslie S. Etre, John V. Hinshaw, *"Chapters in the evolution of chromatography"*, Ed. Imperial College Press

www.chromatographyonline.com

www.wikipedia.it

Relazione del docente

L'idea di riproporre, sia in chiave moderna che in chiave classica, gli esperimenti fatti da Runge è nata un po' per caso. Tutto è partito da un discorso attuale, quale l'analisi delle sostanze stupefacenti che viene fatta per gascromatografia. Da qui abbiamo preso lo spunto per approfondire questo argomento, in quanto è una delle tecniche analitiche più utilizzate sia in ambito sanitario che scientifico in genere. Inizialmente gli alunni hanno fatto delle ricerche sulla storia della cromatografia e alcuni di loro sono stati colpiti visivamente da delle immagini circolari colorate attribuite al chimico tedesco Runge, che viene ritenuto uno dei precursori della cromatografia su carta. Abbiamo allora ristretto il campo della nostra ricerca a Runge. Non è stato facile trovare del materiale, in quanto esistono pochissime copie dei suoi libri e i pochi articoli su Runge sono in tedesco o in inglese. Dopo un lavoro certosino siamo riusciti a trovare i reattivi con cui il chimico tedesco realizzava le sue "cromatografie" senza tuttavia trovare traccia delle concentrazioni da lui usate e delle sequenze di addizione dei reattivi. Siamo andati allora in laboratorio e abbiamo preparato tutte le soluzioni dei vari reattivi al 10% in peso e abbiamo fatto numerosissime prove di cromatografia su carta con risultati più o meno positivi (le foto di quelli più interessanti sono nella tesina). Abbiamo utilizzato un approccio molto empirico, cioè siamo partiti dai risultati e poi abbiamo cercato di dare delle spiegazioni dal punto di vista chimico ai fenomeni osservati. Abbiamo poi pensato di riproporre in chiave moderna tale esperienza utilizzando coloranti alimentari: i risultati sono stati molto d'effetto e abbiamo compreso a pieno perché Runge chiamasse queste figure "quadri che si dipingono da soli", infatti utilizzando o olio o facendo opportune incisioni sulla carta, che bloccano l'eluizione delle sostanze, si ottengono delle figure spettacolari.

Al di là dei risultati visivi che hanno entusiasmato molto i ragazzi, credo che questo lavoro sia servito per imparare ai ragazzi come si fa una ricerca, come alcune volte in laboratorio non si può essere dei semplici

esecutori ma bisogna essere anche degli sperimentatori usando la fantasia e come dare delle spiegazioni ai fenomeni osservati.