

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Determinazione volumetrica del titanio* (1). Nota di GINO GALLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il titanio è uno degli elementi che entrano nella composizione dei metalli e dei minerali, più difficile ad esser dosato con esattezza (2). La sua separazione dalla silice, dall'ossido di ferro, dall'allumina, dalla zirconia ecc. richiede una serie di operazioni lunghe e delicate, senza raggiunger spesso lo scopo desiderato di pesare l'anidride titanica allo stato puro.

Il primo processo volumetrico di determinazione del titanio fu proposto fin dal 1864 dal Pisani (3), processo il quale si fonda sulla riduzione della soluzione cloridrica di titanio con zinco, e successiva riossidazione con permanganato potassico. Ora questo metodo non ha ricevuto applicazioni; in primo luogo perchè operando in soluzione cloridrica il permanganato potassico viene in parte decomposto, e si hanno quindi dei valori superiori al vero; in secondo luogo perchè in presenza di ferro, come comunemente avviene, si ha la riduzione contemporanea di ferro e titanio, e quindi non si rende possibile la determinazione di questo ultimo. Vero è che a questo proposito Wells et Mitschell (4) propongono di ridurre in una porzione il solo ferro con acido solfidrico che non riduce i sali di titanio, e nell'altra il ferro ed il titanio con zinco e dosando in tutti e due i casi con permanganato potassico. Però anche questo metodo non si è conservato, in quanto che non si hanno risultati concordanti, quando non siano osservate tutte quelle condizioni sperimentali, di cui avremo occasione di parlare fra poco.

Il migliore metodo conosciuto per dosare piccole quantità di titanio, consiste nel processo colorimetrico all'acqua ossigenata proposto dal Wells e Weller (5).

La colorazione gialla che forma l'acqua ossigenata nella soluzione nitrica o solforica di acido titanico, permette di svelare 1 parte di titanio in un milione di parti di acqua. Però se sono presenti il molibdeno, il vanadio, ed il cromo i risultati sono molto incerti, e molto discutibili, data la colorazione che questi corpi danno pure con acqua ossigenata.

La colorazione è parimenti influenzata dalla presenza di acido fluori-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica applicata della R. Scuola per gli Ingegneri di Roma.

(2) Percy-Fuel, p. 121.

(3) Pisani, Comp. Rend., 59, 298, 1864.

(4) Journ. Americ. Chem. Society, 17, p. 878.

(5) Iron, 28, 87, 1886. Zeits. für analyt. Chem., 23, 410. Chem. Zeit., 1885, n. 78 (Gook).

drico, per cui l'acqua ossigenata non deve contenere questo acido come impurezza. Infine allorquando, come avviene quasi sempre, è necessaria la fusione della sostanza da analizzare con bisolfato potassico, è possibile che si abbia la formazione di acido metatitanico, il quale non dà alcuna colorazione col perossido di idrogeno.

Avendo io avuto l'occasione di dover determinare il titanio in alcuni acciaj ed in alcune bauxiti, pensai se si potesse utilizzare la nota azione riducente che i sali di sesquiossido di titanio esercitano sopra i sali ferrici, per dosare il titanio stesso, riducendolo con zinco metallico alla forma Ti_2O_3 , e dosandolo poi con sale ferrico in presenza di solfocianuro potassico come indicatore. Senonchè quando ho potuto accertare che la reazione procedeva quantitativamente, nel raccogliere la bibliografia sull'argomento, trovai che i sig. Knecht e Hilbert⁽¹⁾ nel 1903 avevano studiato l'azione riducente del triclorigenato di titanio sopra i sali ferrici e sopra diversi composti organici azotati, e proponevano quindi una soluzione titolata di triclorigenato di titanio per dosare volumetricamente i sali ferrici e altri composti organici, accennando infine che il metodo poteva impiegarsi anche reciprocamente per il dosamento del titanio. Siccome però essi estendono in particolare il loro studio sui composti organici, e non fanno che accennare alla possibilità di determinare volumetricamente il titanio coi sali ferrici, io credetti allora necessario di studiare le condizioni opportune onde ottenere dei risultati esatti, e nello stesso tempo di verificare, ciò che non fecero affatto i sigg. Knecht e Hilbert, se si potesse in questo modo determinare quantitativamente il titanio, anche in misugli di titanio con ferro, alluminio, zirconio ecc.

Da una numerosa serie di esperienze, ho potuto dedurre quanto segue:

La riduzione dell'acido titanico e dei suoi sali con zinco metallico arriva solo fino al sesquiossido Ti_2O_3 .

La riduzione dell'acido titanico e metatitanico, con zinco metallico, avviene meglio in soluzione solforica, e se la concentrazione dell'acido rende più rapida la riduzione, è preferibile però l'impiego di una soluzione debolmente acida, perchè il sale ridotto in tali condizioni risulta più stabile. In media s'impiegano 10 cc. di H_2SO_4 (D. 1.3) per ogni 100 cc. di soluzione.

La riduzione deve esser fatta a freddo, mantenendo il liquido ad una temperatura non superiore ai 10° , in recipiente pieno di anidride carbonica, e chiuso con valvola Bunsen, per evitare la facile ossidabilità del sale di titanio; si deve far agire lo zinco un po' alla volta ed in modo continuo; in queste condizioni la riduzione è completa solo dopo cinque ore, ad ogni modo è più sicuro prolungarla, per circa dodici ore, specialmente in presenza

(¹) Knecht et Hilbert, Ber. Dents. chem. Gesell., 36, 166 e 37. Impiego del triclorigenato di Titanio come riducente nell'analisi volumetrica.

di ferro nel qual caso la riduzione è più lenta; il liquido in tal modo acquista una colorazione ametista, più o meno intensa, a seconda della quantità di titanio presente.

Per procedere alla titolazione si filtra il liquido per lana di vetro entro un recipiente in cui si fa gorgogliare una corrente di anidride carbonica, si lava due o tre volte il filtro con acqua bollita, fredda, e satura di anidride carbonica, quindi si aggiungono 3 cc. di una soluzione *satura* di solfofocianuro potassico (in quanto che in soluzione troppo diluita il solfofocianuro di ferro è dissociato, e non si vede comparire subito la colorazione rossa del sale ferrico) e quindi si fa agire a freddo una soluzione titolata di allume ferrico, che deve essere del tutto esente da sale ferroso (ciò che si può rendere manifesto verificando se un certo volume della soluzione scolora alcune gocce di soluzione $\frac{N}{100}$ di permanganato potassico, ed in caso affermativo, si ossida il sale ferroso con qualche goccia di acqua di cloro). Quando la colorazione violetta del titanio va diventando meno intensa, si fa agire a goccia a goccia la soluzione di sale ferrico, fino a colorazione rosea permanente. La reazione che avviene è la seguente:



da cui si deduce che 1 cc. di soluzione $\frac{N}{100}$ di allume ferrico, contenente gr. 0.00056 di ferro, corrisponde a gr. 0.00048 di titanio.

Nel caso più comune di presenza contemporanea di ferro, il liquido ottenuto in seguito a riduzione con zinco, si porta a volume noto, si divide in due porzioni, osservando le precauzioni suaccennate per evitare l'ossidazione, ed in una di quelle si dosa col sale ferrico, il titanio, nell'altra con permanganato potassico, il ferro più il titanio, ricordando che 1 cc. di KMnO_4 $\frac{N}{10}$ corrisponde a gr. 0.0048 di titanio (perchè $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O} = 2 \text{Ti O}_2$) — ed a gr. 0.0056 di ferro — da cui per differenza si ha il ferro.

Nel caso però in cui sia necessario l'impiego del permanganato potassico, non bisogna mai dimenticare di procedere ad una prova in bianco, per determinare il ferro sopra lo zinco che si adopera come riducente, e che è sempre impuro da questo metallo, e di pesare quindi lo zinco che si impiega per la riduzione, deducendo quindi dalla quantità di permanganato potassico impiegata, quella che dal saggio in bianco fu stabilito essere dovuta allo zinco.

Si può anche più comodamente e collo stesso risultato, dividere il liquido contenente il ferro e titanio, in due porzioni, e nell'una ridurre il ferro solo con acido solfidrico, e dosarlo poi con permanganato potassico, nel-

l'altra ridurre ambedue con zinco metallico, e dosare il titanio colla soluzione di allume ferrico.

Le analisi seguenti sono una conferma dei risultati soddisfacenti ottenuti, seguendo le prescrizioni riportate qui sopra.

Una quantità pesata di acido titanico puro venne fusa con bisolfato potassico, la massa fusa, disciolta in acqua fredda (si accelera la soluzione facendo gorgogliare nel liquido una corrente di aria) venne portata a volume noto. In una porzione di questa soluzione venne determinato il titanio per pesata, precipitandolo con acetato sodico (1).

Con questa soluzione si preparavano quindi dei miscugli diversi con quantità note di ferro.

Determinazione volumetrica di titanio con soluzione di allume ferrico $\frac{N}{100}$ mediante riduzione con zinco.

	Volumetricamente	Per pesata
10 cc. soluzione Ti	0.01056	0.01060
20 cc. - -	0.02140	0.02120
30 cc. - -	0.03174	0.03180

Determinazione di titanio e ferro sopra un miscuglio dei due.

Numero	Titanio trovato volumetric.	Titanio calcolato	Ferro trovato riduzione con zinco	Ferro trovato riduzione con H ₂ S	Ferro calcolato
1	0.007955	0.007941	0.4135	—	0.4147
2	0.01590	0.01588	0.2085	—	0.2073
3	0.01185	0.01191	0.3061	—	0.3101
4	0.01057	0.01060	—	0.5722	0.5715
5	0.05871	0.05885	—	0.6130	0.6113

Le determinazioni III e IV furono eseguite in presenza anche di una certa quantità di solfato di alluminio. Come risulta da queste determinazioni, il metodo non lascia nulla a desiderare, e si può dedurre che esso si può applicare per la determinazione del titanio e del ferro anche in presenza di altre sostanze estranee come alluminio, silice e zirconio, che non subiscono alterazione alcuna per azione dello zinco, e la cui separazione dal titanio è di un'estrema difficoltà per via ponderale.

Ciò premesso, ecco come si può procedere per la determinazione del titanio nei casi speciali in cui si tratti di dosare questo elemento nei prodotti siderurgici, nei silicati, e nelle bauxiti.

(1) Treadwell, Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, III, Aufl., pag. 89.

Ghisa e acciaio. Si trattano 5 o 10 gr. del metallo con 40 o 80 cc. di acido nitrico (d. 1.20) in una capsula spaziosa ricoperta con un imbuto capovolto, si riscalda debolmente fino a soluzione completa, si evapora a secchezza, si aggiungono 5 gr. di nitrato ammonico, e si calcina fino a scomporre completamente i nitrati. Si riprende quindi con 30 o 50 cc. di acido cloridrico, si riscalda all'ebollizione, si diluisce con acqua, si decanta il liquido limpido su un piccolo filtro, e si lava bene il residuo, che resta costituito di silice, anidride titanica, un po' di ossido di ferro, ed eventualmente di grafite. Il residuo secco si fonde quindi con 4 p. circa di bisolfato potassico, in piccolo crogiuolo di platino, per un quarto d'ora.

Si riprende la massa fusa con poca acqua fredda, mantenendo il recipiente entro un bagno ad acqua corrente, e si favorisce la soluzione facendovi gorgogliare una corrente d'aria. Nel liquido così ottenuto, filtrato dalla Si O_2 ed acidificato con H_2SO_4 , si procede alla riduzione con zinco, ed al dosamento quindi del titanio con soluzione $\frac{\text{N}}{100}$ di allume ferrico.

Silicati. Si procede come nel caso generale dell'analisi dei silicati, cioè fusione con carbonato sodico, potassico ripresa con acido cloridrico, eliminazione della silice, mediante evaporazione a secco a 105° , e nel liquido filtrato, dopo eliminazione delle tracce di platino (provenienti dall'attacco del crogiuolo) con acido solfidrico, si precipitano con cloruro ammonico ed ammoniaca il ferro, l'alluminio ed il titanio. Il precipitato viene lavato disseccato, calcinato e pesato. Si fonde quindi con 4-5 volte il suo peso di bisolfato potassico e nella soluzione fatta a freddo della massa fusa, si determinano volumetricamente il ferro ed il titanio; per differenza si ottiene l'alluminio.

Bauxite. Si fonde $\frac{1}{2}$ grammo del minerale polverizzato, con 8 grammi di bisolfato potassico, in crogiuolo di platino, si scioglie la massa fusa in acqua fredda, si elimina la silice per filtrazione, si elimina il platino con corrente di acido solfidrico, si filtra, si scaccia l'acido solfidrico, ed il liquido così ottenuto si divide in due porzioni; nell'una si dosano volumetricamente il ferro ed il titanio mediante riduzione con zinco; nell'altra si precipitano con ammoniaca tre idrati di ferro, titanio, ed alluminio; per differenza si ottiene quest'ultimo.

Per poco che si considerino le lunghe e laboriose operazioni che in particolar modo i lavori del Gook hanno dimostrato necessarie per separare il titanio dal ferro e dall'alluminio, si vede subito come il metodo volumetrico presenti su quelle un grande vantaggio di tempo e di fatica.

Di gran lunga più complicata è la separazione di questi elementi in caso di presenza di zirconio, per la determinazione del quale l'Hillebrand⁽¹⁾ ha proposto un metodo che si fonda sulla fusione del silicato con carbonato

(1) Hillebrand, Bul. of the U. S. Geol. Survey, 1900, pag. 73.

sodico e nitrato potassico, e nella precipitazione dello zirconio dalla soluzione debolmente solforica del residuo, con acqua ossigenata e fosfato bisodico. In questo modo però lo zirconio risulta sempre impuro di titanio, in caso di presenza di questo metallo.

La separazione dell'acido titanico infatti dagli altri elementi che precipitano con l'ammoniaca presenta già nell'analisi ponderale delle grandi difficoltà; ma la separazione dell'acido titanico dalla zirconia, come dice il Rose (1), presenta le difficoltà più eccezionali, in quanto che l'acido titanico e la zirconia, quando si trovano insieme nelle combinazioni, presentano delle proprietà speciali, e delle analogie tali, che ben difficilmente si può arrivare a separarli. Un metodo quindi che permetta di separare questi due metalli, riesce tanto più utile, in quanto che essi si incontrano spesso insieme in parecchi minerali. A tale scopo serve bene il metodo volumetrico di determinazione del titanio, perchè esso permette di ridurre il titanio stesso a sesquiossido, con zinco, anche in presenza di zirconio, il quale al contrario non è punto ridotto dallo zinco.

Ecco quindi come io propongo di operare nel caso di silicati, ed altri minerali. Il precipitato ottenuto con ammoniaca, ed è costituito ordinariamente di idrati di alluminio, di ferro, di zirconio e di acido ortotitanico, si tratta all'ebollizione con eccesso di soluzione di idrato potassico, allo scopo di separare l'allumina; nella soluzione così ottenuta dopo acidificazione con acido nitrico, si precipita con ammoniaca l'idrato di alluminio, e si pesa.

Il residuo del trattamento con idrato potassico, contenente il ferro, il titanio e lo zirconio, viene disciolto in acido cloridrico (2), si riprecipita con ammoniaca e dopo accurato lavaggio, viene essiccato e pesato. Si hanno così l' Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 . Il residuo viene quindi fuso con bisolfato potassico, e nella soluzione solforica fatta a freddo della massa fusa, si procede nel solito modo alla determinazione del ferro e del titanio, per via volumetrica. Per differenza si ottiene quindi lo zirconio.

(1) Rose, Chimie analytique, vol. II, pag. 447.

(2) L'idrato ferrico precipitato o trattato con idrato potassico trattiene energicamente della potassa, e non è quindi opportuno pesarlo in queste condizioni. Treadwell. loc. cit., pag. 83.