

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. — *Separazione quantitativa del ferro dal titanio e dall'alluminio. Applicazione della membrana all'analisi elettrolitica quantitativa* (1). Nota di G. MAGRI e G. ERCOLINI, presentata dal Socio R. NASINI.

Moltissimi minerali, quasi tutte le argille, anche i caolini più puri, contengono del titanio come si è potuto verificare con una sensibilissima reazione (2), talchè questo elemento sembra sia molto diffuso in natura.

Eccetto alcuni minerali propriamente detti del titanio, il problema analitico per la sua determinazione e separazione quantitativa si presenta oltremodo difficile e di poco affidamento, quando specialmente esso è accompagnato dal ferro e dall'alluminio coi quali ha in comune moltissime proprietà chimiche. Il caso è frequente nelle bauxiti, argille e minerali di ferro dei quali in moltissimi casi si richiede dagli interessati il tenore in titanio; quindi per i chimici e soprattutto per i mineralogisti è importante conoscere un metodo di dosamento dell'elemento in discorso, specialmente nei casi più complessi.

Di tale argomento si occuparono moltissimi ed abbiamo infatti vari metodi di separazione specialmente del titanio dal ferro ed anche dal ferro e dall'alluminio. Alcuni di questi sono volumetrici, molti gravimetrici e sono i più preferiti; altri, per via elettrolitica, riguardano la separazione del ferro dall'alluminio, oppure del ferro dal titanio.

Tutti questi metodi non hanno però facile applicazione; non è qui il caso di farne una minuta critica; solo ricordiamo che per la determinazione gravimetrica del titanio, ottenuta la disgregazione del minerale, l'acido titanico viene precipitato dalle sue soluzioni leggermente acide per acido solforico mediante prolungata ebollizione. In questa maniera precipita invero dell'acido titanico, ma incompletamente; passa facilmente attraverso ai filtri ed anche una gran parte rimane aderente alle pareti del vaso in cui avvenne la precipitazione, nè è possibile staccarlo: inoltre, quando il minerale contiene del ferro, questo accompagna sempre il titanio nella sua precipitazione.

In seguito ai risultati ottenuti da diversi problemi analitici che a noi

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) La reazione di Lévy è basata sulla colorazione rosso-granato che dà l'idrochinone in presenza di acido titanico in soluzione solforica. Questa reazione, caratteristica per l'acido titanico, è sensibile a fino $\frac{1}{100000}$ dell'elemento. Basta scaldare il minerale con acido solforico sino a formazione di fumi bianchi, poi lasciare raffreddare ed aggiungere qualche cristallo di idrochinone perchè abbia luogo la colorazione se vi è del titanio. Se vi è dell'acido titanico non si può essere sicuri della presenza del titanio.

si son presentati nel dosamento del titanio, abbiamo istituito un metodo che ha corrisposto molto bene e del quale diamo una descrizione in questa Nota.

Premettiamo innanzi tutto che l'attacco, per mettere in soluzione tutto il titanio contenuto nei minerali, riesce qualche volta difficile: ciò spiega perchè siano registrati più metodi per eseguire questa prima e importantissima operazione sul minerale. Così Phillipps e Hancock fanno l'attacco con acido solforico di opportuna concentrazione; Beringer consiglia la fusione al solfato acido di potassio e di ammonio; Marignac quella col fluoridrato di fluoruro potassico, e Leclère, Taurel ecc., quella coi carbonati alcalini.

È naturale che questi diversi metodi vanno bene ciascuno per casi particolari; in una maniera generale però noi crediamo che il metodo di Beringer accoppiato con quello di Phillipps e Hancock possa corrispondere nella pratica alla totalità dei casi che si possono presentare. Il metodo di attacco che noi consigliamo consiste quindi nel fondere il minerale con solfato acido di potassio; ottenuta la disgregazione, invece di sciogliere direttamente nell'acqua, a freddo, la massa fusa (per la quale occorrono diversi giorni), si riprende direttamente, nel crogiuolo stesso ove avvenne la fusione, con acido solforico concentrato e si scalda per un po' di tempo finchè tutta la massa non si è disciolta, osservando che la temperatura non sia troppo elevata e non sia spinta al di là della comparsa dei vapori di acido solforico.

In questa maniera l'attacco del titanio, ferro e alluminio è completo; si versa il liquido siruposo in acqua, evitando un soverchio riscaldamento, e così rimangono in soluzione i detti elementi e ancora tutto ciò che può essere attaccato dall'acido solforico. Nel caso di una bauxite, per es., contenente silicio, calcio, ferro, alluminio, titanio, sulla quale abbiamo applicato il metodo, rimangono indisciolti parte della silice del minerale e il solfato calcico, mentre la silice attaccata dall'acido solforico accompagna il ferro, il titanio e l'alluminio nella soluzione. Volendo separare in questo caso ciascuno degli elementi ricordati, si filtra il liquido in cui sono disciolti, lavando poi il precipitato con acqua e acido solforico: nel filtro rimangono il ferro calcico e la silice non attaccata che si possono separare.

Nel filtrato si aggiunge ora un eccesso di tartrato sodico potassico, quindi ammoniacca; precipita così la silice attaccata dall'acido solforico che, separata, sarà aggiunta a quella che accompagnava il solfato calcico. Nel liquido liberato dalla silice rimangono da separarsi ferro, alluminio e titanio.

Siamo riusciti a stabilire un procedimento facile e sicuro separando prima il ferro dalla mescolanza dei tre sali col metodo elettrolitico. Certamente la maniera ordinaria di procedere a questa separazione non dà risultati molto sicuri e anche noi nelle prime ricerche abbiamo dovuto convincerci che la separazione del ferro per questa via è una delle analisi più delicate e che

deve la sua incertezza alla incompleta precipitazione del ferro e al suo depositarsi sul catodo insieme a del carbonio. Ciò dipende dal fatto che il ferro si può deporre quasi completamente solo in assenza di acidi minerali e in soluzione alcalina; condizioni che si realizzano aggiungendo al bagno elettrolitico forti quantità di sali ad acidi organici. Ora questi sali subiscono notevoli decomposizioni al passaggio della corrente elettrica, quindi il deposito di carbone e talvolta la formazione di patine al catodo che rendono il deposito non direttamente pesabile.

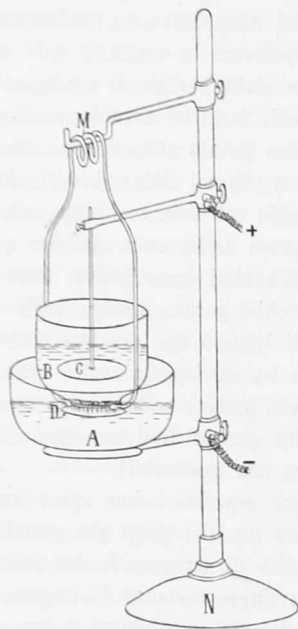
È stato provato e sostenuto da altri che coi tartrati e coi citrati alcalini aggiunti alla soluzione di un sale di ferro, la deposizione non avviene completamente; noi stessi nelle prime operazioni (in cui oltre ad altri numerosi sali di acidi organici, adoperavamo a preferenza il tartrato sodico potassico) abbiamo potuto constatare la verità di tale asserzione, per quanto la durata dell'elettrolisi sia stata perfino di ventiquattro ore. Eppure la separazione del ferro in liquidi tartarici avrebbe corrisposto alle migliori condizioni analitiche se si fosse potuto ottenere la completa precipitazione del ferro esente da carbonio. A ciò noi siamo riusciti abbastanza bene, separando lo spazio anodico da quello catodico, mediante una membrana porosa.

Quest'idea non è nuova certamente, ma, per quanto noi sappiamo, non è stata mai applicata all'analisi quantitativa, forse perchè è sembrato che l'uso del diaframma avrebbe potuto portare degli errori non lievi specialmente per la quantità di liquido che avrebbe potuto trattenere.

A noi la membrana ha corrisposto molto bene e crediamo che, quando sarà giustamente applicata, porterà nella pratica quantitativa numerosi vantaggi in un numero molto grande di determinazioni che fino ad ora risultano incerte o addirittura non praticabili.

Il vantaggio di avere separati i due spazi anodico e catodico non è indifferente; è questo anzi uno dei pregi più grandi che si possono ritrarre dalla membrana, quello cioè di separare le due azioni secondarie importantissime agli elettrodi, lo sviluppo costante d'idrogeno e di ossigeno che avvengono nella maggior parte dei casi in soluzioni acquose. La membrana è quindi vantaggiosa là ove si richiede a preferenza o un'azione riducente o un'azione ossidante. Inoltre, e questo pure non è lieve vantaggio, i liquidi che occupano gli spazi anodico e catodico, possono essere differenti e scelti opportunamente agevolando essi stessi o colle loro decomposizioni, quell'azione che a preferenza si richiede. A tutto questo e oltre alle azioni secondarie determinate in vicinanza degli elettrodi, si deve aggiungere l'importanza che ha sulla direzione della corrente osmotica la corrente elettrica, la quale può opporsi od agevolare l'osmosi che si determinerebbe da sè fra i due liquidi. Nè va trascurata l'azione che ha la corrente elettrica sulla direzione degli ioni e sulla loro mobilità, i quali fenomeni tutti possono essere saggiamente sfruttati nell'applicazione della membrana alla separazione quantitativa per via elettrolitica.

In pratica e nel caso che noi contempliamo abbiamo disposto le cose come rappresenta la figura: A è una cassula di platino che fa da catodo: C è l'elettrodo positivo, pure di platino, il quale pesca nel recipiente di vetro B al fondo del quale è applicata della carta pergamena D lavata all'acido cloridrico poi a più riprese con acqua distillata. Il recipiente B è sorretto da un sostegno di vetro M, il quale porta in basso due forcelle che stringono il vaso B nella parte più stretta. Questo vaso può togliersi a volontà dalle forcelle tirando un po' le due aste di sostegno perchè una certa elasticità è loro permessa dalle ritorte che sono nella parte superiore M.



In A si pone il liquido (esente da cloruri) separato dalla silice dopo l'idrato ammonico, od altrimenti le soluzioni solforiche contenenti il ferro, l'alluminio e il titanio, cui precedentemente fu aggiunto del tartrato sodico potassico, quindi idrato sodico fino a leggera reazione alcalina. Nel recipiente B sta dell'acqua resa conduttrice con idrato sodico. Noi operammo l'elettrolisi servendoci della corrente stradale a 110 Volta, con una densità di corrente al catodo $ND_{100} = 0,39$ che nelle ultime ore facemmo salire fino a 0,78. In queste condizioni il ferro depone aderente e compatto, scervo da carbonio.

L'elettrolisi è molto lenta e può durare anche ventiquattro ore; in questo tempo bisogna saggiare i liquidi acciocchè quello anodico non diventi acido e quello catodico non sia troppo alcalino. In questo caso al liquido anodico si aggiungerà dell'idrato sodico, a quello catodico dell'acido tartarico. Per conoscere la fine della deposizione del ferro si saggia di tanto in tanto una goccia del liquido su di un filtro lavato all'acido cloridrico ed imbevuto con un po' di acido cloridrico e con del prussiato giallo. Dobbiamo avvertire che se si fa il saggio col solfocianuro ammonico non si giunge mai a distinguere la scomparsa del ferro perchè una debolissima traccia di questo rimane sempre nel liquido a dare appena visibile la nota colorazione. In ogni modo questa traccia di ferro non falsa i risultati, come noi abbiamo potuto convincerci da numerose analisi.

Terminata la deposizione si lava la cassula con acqua, poi alcool, e si pone ad asciugare nella stufa a 90°. Al liquido che era prima nella cassula si aggiunge ora quello contenuto in B; si lava quindi il recipiente stesso e la membrana, o meglio si stacca questa e si getta nel recipiente contenente i liquidi anodico e catodico e le acque di lavatura, quindi si acidula con acido solforico, si concentra e si pone ad evaporare in muffola sino a completa carbonizzazione dell'acido tartarico e della membrana. Si riprende la massa con acido solforico concentrato e si scalda perchè tutto si disciolga; dopo raffreddamento si getta nell'acqua cui si aggiunge cloruro ammonico ed ammoniaca. Precipitano così l'alluminio ed il titanio, i quali si separano per filtrazione, quindi si lava. Si stacca ora il filtro e si pone in un vaso, poi vi si versa una soluzione di idrato sodico a 26 Be' procurando di non porne un grande eccesso e di scaldare per poco tempo.

L'alluminio passa in soluzione ad alluminato, mentre l'anidride titanica in queste condizioni rimane inattaccata. Si filtra e si separa l'anidride titanica che si pesa; nel filtrato si aggiunge un eccesso di cloruro ammonico e ammoniaca scaldando per alcun tempo: si depone così l'alluminio che si raccoglie e si pesa.

Lo studio del metodo venne fatto ripetute volte con soluzioni titolate di solfato di ferro, di alluminio e di anidride titanica sciolta in acido solforico; infine venne ripetuto su diversi minerali contenenti titanio.

A conferma del metodo riportiamo qui i risultati di diverse determinazioni eseguite sulle soluzioni titolate.

In grammi:

Ferro dato	Titanio dato	Alluminio dato
0,0303	0,0282	0,0305

In grammi:

Trovato	Trovato	Trovato
1° 0,0294	1° 0,0280	1° 0,0300
2° 0,0310	2° 0,0274	2° 0,0302
3° 0,0297	3° 0,0275	3° 0,0301
4° 0,0304	4° 0,0277	4° 0,0303

In grammi:

Media	Media	Media
0,0301	0,0276	0,03015

A noi sembra che la separazione così effettuata corrisponda abbastanza esattamente ad un buon metodo analitico.

Chimica. — Combinazioni dei composti organo-magnesiaci misti con le basi piridiche e chinoleiche. Nota di B. ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Chimica. — Nuovo metodo d'introduzione dei radicali alchilici o arili nelle basi piridiche e chinoleiche e sulla costituzione dei composti organo-magnesiaci misti. Nota preliminare di B. ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Le Note precedenti saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Mineralogia. — Sulla determinazione dell'indice di rifrazione al microscopio. Nota dell'ing. ENRICO CLERICI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

L'indice di rifrazione è pei minerali un ottimo carattere diagnostico che riuscirebbe di grande utilità pratica qualora si potesse determinarlo con facilità e speditezza in modo esatto fino alla terza cifra decimale.

È ben noto che il metodo classico detto della deviazione minima può dare esatta anche la quinta decimale: ma richiede che si operi con speciali cautele e che il minerale venga tagliato in forma di prisma. Anche altri metodi meno precisi, basati su diverso principio, richiedono una preparazione preliminare del materiale e non sono applicabili ai piccoli frammenti ed ai granuli microscopici.

Però nelle ricerche petrografiche correnti non è sempre necessario che l'indice di rifrazione sia determinato con grande esattezza, specialmente quando si può fare assegnamento sui risultati ottenuti con altro genere d'indagine,