

56. SULLA DETERMINAZIONE GRAVIMETRICA DEL SODIO CON L'ACETATO DI MAGNESIO E URANILE.

Per primo Streng ⁽¹⁾ osservò, ed utilizzò questa reazione per la ricerca qualitativa, che i sali di sodio, anche a concentrazioni molto basse, davano un precipitato caratteristico con l'acetato di magnesio e uranile. Oltre alla sensibilità, questa reazione aveva il vantaggio della specificità, poichè nessuno degli altri metalli alcalini reagisce con l'acetato di magnesio e uranile, anche a concentrazioni abbastanza elevate. Più recentemente Kolthoff ⁽²⁾ ha mostrato che l'uso di un reattivo idro-alcoolico anzichè acquoso, accresce la sensibilità della reazione.

Precipitati analoghi si ottengono da reattivi nei quali il magnesio è sostituito dallo zinco ⁽³⁾ o dal cobalto ⁽⁴⁾; tali reazioni sono però meno specifiche, ed i precipitati ottenuti sono più solubili in alcool etilico che non il sale magnesiacco.

Si è naturalmente cercato di approfittare di queste reazioni per una determinazione quantitativa del sodio, anche osservando l'elevatissimo peso molecolare del precipitato rispetto al sodio contenuto, ciò che permette di dosare agevolmente quantità piccolissime del metallo e di trascurare degli eventuali piccoli errori del metodo. Dopo alcuni tentativi infruttuosi di altri autori, Blanchetière ⁽⁵⁾ elaborò un metodo di dosaggio secondo il quale adoperava come reattivo precipitante una soluzione acquosa, acida per acido acetico, di acetato di magnesio e acetato di uranile. Il precipitato ottenuto si filtra, dopo mezz'ora di riposo, in crogiolo di Gooch e si lava quindi per tre volte con il reattivo precipitante e per tre volte con alcool di 95°. Si secca in stufa a 105° e si pesa.

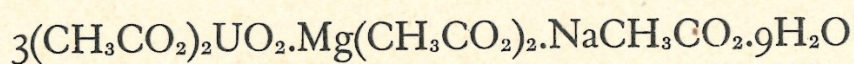
Questo metodo, per le sue doti di praticità e per essere il primo che permetteva il dosaggio del sodio in presenza di altri cationi, ottenne un grande successo ed ebbe una larghissima diffusione, mentre numerosi autori proponevano delle modifiche di particolari come Kling e Lassieur ⁽⁶⁾

i quali preparavano il reattivo sciogliendo carbonato di magnesio in acido acetico e filtravano in crogiolo di alundum; Fontès e Thivolle ⁽⁷⁾ usano un reattivo idro-alcoolico che permette una miglior filtrazione. Altri infine come Nau ⁽⁸⁾ e Barrenscheen e Messiner ⁽⁹⁾ terminano il dosaggio in maniera diversa, sciogliendo il precipitato, trasformando l'uranio esavalente in tetravalente e misurando l'entità di questa reazione volumetricamente o colorimetricamente. Tutti ottenevano nelle loro determinazioni buoni risultati.

Altri autori invece ottenevano risultati meno soddisfacenti, e fra questi Di Capua e Scaletti ⁽¹⁰⁾ trovavano necessario evaporare a piccolo volume prima della precipitazione, il liquido contenente il sodio da determinare, in modo da diluire il meno possibile il reattivo precipitante, poichè il precipitato è molto solubile in acqua. Caley e Foulk ⁽¹¹⁾ limitavano l'impiego del metodo di Blanchetière a quantità non superiori a 50 mg. di sodio. Caley ⁽¹²⁾ riscontrava in alcune microdeterminazioni degli errori per eccesso di diluizione. Infine Crepaz ⁽¹³⁾ escludeva addirittura che questo metodo potesse impiegarsi per una determinazione quantitativa, a causa della incostanza di composizione del precipitato. Il limite di errore riscontrato arrivava sino all'otto per cento.

Barber e Kolthoff ⁽¹⁴⁾ cercarono di migliorare il metodo sostituendo nel reattivo precipitante lo zinco al magnesio, ma il nuovo metodo ha dato cattivi risultati ed è stato criticato da Bonneau ⁽¹⁵⁾.

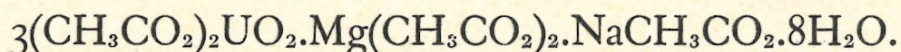
Kahane ⁽¹⁶⁾, avendo ottenuto anche lui risultati anomali con il metodo Blanchetière, riprese lo studio della questione e riuscì a stabilire che gli errori in meno erano dovuti ad una precipitazione incompleta a causa della solubilità del sale nel reattivo acquoso, mentre che quelli per eccesso derivavano dall'uso di un inesatto fattore analitico. Infatti Blanchetière accettava per il precipitato la formula:



proposta da Streng ⁽¹⁷⁾, mentre egli dimostrò in base ad accurate analisi che il sale ottenuto con il metodo Blanchetière cristallizzava con sole sei molecole d'acqua.

Tali errori si possono elidere a vicenda, e così si spiega come qualche autore abbia ottenuto discreti risultati col metodo Blanchetière.

In base a queste osservazioni egli elaborò il suo metodo, nel quale adopera come reattivo precipitante una soluzione idro- alcoolica, acida per acido acetico, di acetato di magnesio e uranile, mentre con una serie di accurate determinazioni stabilisce che la formula del sale precipitato con il suo metodo corrisponde all'ottoidrato:



Il lavaggio del precipitato viene eseguito per decantazione prima con il reattivo e quindi con alcool di 95°.

La determinazione viene ultimata sia per pesata che per titolazione o colorimetricamente. L'autore asserisce che l'errore del metodo oscilla fra 0,01 e 2,0 % a seconda del procedimento seguito.

Anche altri autori hanno osservato che con il metodo Kahane si hanno risultati di una buona costanza, ma inficiati, come del resto lo stesso Kahane aveva ammesso, da un leggero errore. Fra questi Charonnat ⁽¹⁸⁾ cerca di spiegare il fatto con l'asserzione che il precipitato, invece di contenere otto molecole d'acqua, ne contenga cinque di acqua ed una di alcool. Peraltro egli non giustifica questa ipotesi con sufficienti dati di fatto.

Richard ⁽¹⁹⁾ fa risalire l'errore alla solubilità del precipitato in alcool di 95° e cerca di rimediare alla deficienza eseguendo il lavaggio sotto ghiaccio, poichè a tale temperatura detta solubilità sarebbe minore.

Avendo avuto occasione di osservare costantemente nel metodo di Kahane — terminato per pesata — un errore per difetto oscillante all'incirca fra 1 e 3 %, ho voluto controllare se tale errore fosse effettivamente dovuto alla solubilità del precipitato nell'alcool di 95° adoperato per il lavaggio e se questo errore potesse venir eliminato in maniera pratica e sicura.

A tale scopo ho eseguito con il reattivo di Kahane una serie di prove di precipitazione, adoperando una soluzione di cloruro sodico esattamente normaldecima. I prelevamenti di soluzione venivano fatti con una microburetta, in modo da eliminare nel miglior modo possibile gli errori dovuti

alle misurazioni fatte con pipette. La soluzione di cloruro sodico veniva versata in piccoli becker contenenti un volume decuplo di reattivo. Ho eseguito la filtrazione dopo un riposo di due ore.

Ho notato che il tipo di crogiolo filtrante adoperato non ha influenza sulla determinazione. Ho infatti usato sia i crogioli di Gooch del metodo originale, sia quelli di alundum proposto da Kling e Lassieur (²⁰), come pure i crogioli di porcellana a fondo poroso del tipo Berlin A2, ottenendo risultati praticamente identici. Ho proseguito le prove con quest'ultimo tipo di crogioli, il quale presenta sugli altri i vantaggi di una maggior praticità.

Per controllare se durante il lavaggio con alcool di 95° venisse asportata una quantità apprezzabile di precipitato, ho proceduto nel modo seguente. Il filtrato alcoolico veniva evaporato quasi a secco per evitare una precipitazione del reattivo in seguito ad una eccessiva concentrazione in alcool. Il residuo, dopo l'aggiunta di mezzo cm³ d'acqua, veniva trattato con 10 cm³ di reattivo di Kahane. Dopo un riposo di qualche ora si otteneva un apprezzabile precipitato che ho riconosciuto al microscopio, in base alle sue caratteristiche forme cristalline, per acetato triplo di sodio, magnesio e uranile.

Accertato in tal modo che l'errore riscontrato era effettivamente dovuto alla solubilità del precipitato nel liquido di lavaggio, ho cercato di praticare tale lavaggio con un liquido che non presentasse questo inconveniente. Esistono in letteratura pochissime determinazioni di solubilità dell'acetato triplo di sodio, magnesio e uranile in liquidi diversi; fra di esse ho però trovato le seguenti misure che dimostrano sia la piccola ma ben apprezzabile solubilità del sale in alcool, come pure la sua insolubilità in etere etilico.

Solvente	Solubilità del sale ‰	Solvente	Solubilità del sale ‰
Acqua	7,60	Alcool etilico di 50° . . .	0,722
Alcool metilico	0,625	» n-propilico	0,012
» etilico assoluto . . .	0,034	» isopropilico	0,006
» » di 96°	0,018	Acetone	0,004
» » » 75°	0,208	Etere etilico	—

Ho controllato queste misure per quel che riguarda l'alcool di 95° e l'etere etilico. Ho lasciato in contatto per 30 giorni a 20° il sale con il solvente studiato, agitando di tempo in tempo. Alla fine di tale periodo ho filtrato ed evaporato in capsula di platino tarata 200 cm³ di filtrato. Ho ottenuto i valori seguenti che confermano bene quelli riportati:

Alcool di 95°	solubilità %	0,021
Etere etilico	»	—

Ho confermato l'insolubilità del sale triplo in etere anche osservando che l'etere filtrato non mostrava alla luce di Wood alcuna fluorescenza, mentre soluzioni del sale, anche a minime concentrazioni, mostrano una fluorescenza color violetto pallido.

Ho allora cercato di eseguire il lavaggio del precipitato con etere etilico, ma ho notato che tale procedimento presentava degli inconvenienti perchè non si poteva trasportare bene il precipitato dal becker nel crogiolo dato che l'etere, a causa della sua piccola densità e della sua forte evaporabilità, trascina male il precipitato e lo lascia aderente alle pareti del recipiente, di modo che diviene quasi impossibile eseguire il lavaggio per decantazione. In tale caso bisogna trasportare tutto il precipitato nel crogiolo adoperando il reattivo precipitante e procedere quindi al lavaggio entro il crogiolo. In tal modo si viene a consumare una certa quantità di reattivo, mentre il tempo occorrente per il lavaggio viene notevolmente accresciuto.

Fra gli altri liquidi organici sperimentati, ho trovato che l'etere di petrolio con densità fra 0,625 e 0,640 e con punto di ebollizione fra 30° e 50° presenta le stesse caratteristiche dell'etere etilico, sia riguardo alla insolubilità in esso del sale triplo, sia riguardo alle inconvenienze di impiego.

I risultati analitici ottenuti con l'etere etilico e con l'etere di petrolio sono stati però buoni. Ho peraltro tentato di eliminare gli inconvenienti descritti, cercando un altro liquido che fosse di uso più agevole.

Osservando i valori di solubilità più sopra riportati, si può notare che la solubilità del sale triplo negli alcoli omologhi decresce rapidamente

con l'aumentare del numero degli atomi di carbonio della catena alifatica, per raggiungere dei valori di già assai bassi con l'alcool iso-propilico.

Ho quindi voluto determinare la solubilità del sale triplo nell'alcool iso-amilico, reattivo di impiego corrente nei laboratori e che non presenta le caratteristiche sfavorevoli, per l'uso nostro, di densità e di evaporabilità presentate dall'etere etilico.

La determinazione, eseguita come nel caso dell'etere, ha mostrato che l'acetato triplo di sodio, magnesio e uranile, non è solubile in misura apprezzabile ponderalmente nell'alcool iso-amilico, benchè alla luce di Wood si noti una leggerissima fluorescenza.

Ho pertanto eseguito una serie di determinazioni di sodio su quantità di catione variabili da circa 2 a circa 20 mg., procedendo come indicato da Kahane sino al lavaggio del precipitato, che ho effettuato sostituendo all'alcool etilico di 95°, l'alcool iso-amilico. Ho eseguito le pesate dopo un essiccamento di 2 ore in stufa a 110°. Questo periodo è più che sufficiente per eliminare i residui di alcool iso-amilico. I risultati ottenuti con questo procedimento hanno confermato quanto era teoricamente prevedibile e sono stati assolutamente migliori di quelli ottenuti applicando integralmente il metodo di Kahane su corrispondenti quantità di sodio. Nella tabella che segue sono riportati e confrontati i valori ottenuti con i due procedimenti:

NaCl N/10		Sale triplo calc. g.	Lav. alc. et. 95°		Lav. alc. iso-am.	
cm ³	Na mg.		Trovato g.	Errore %	Trovato g.	Errore %
1	2,299	0,1533	0,1486	— 3,06	0,1533	—
2	4,598	0,3066	0,2998	— 2,21	0,3068	+ 0,06
5	11,499	0,7665	0,7585	— 1,04	0,7664	— 0,01
10	22,990	1,5331	1,5264	— 0,43	1,5329	— 0,01

Come si vede, l'errore che si riscontra nel lavaggio con alcool etilico decresce con l'aumentare dell'entità del precipitato. Ciò conferma che è la solubilità in alcool del precipitato ad originare la perdita, poichè mentre la quantità di alcool adoperato, e pertanto la quantità di sale sciolto, è all'incirca costante, la quantità del precipitato aumenta. Da ciò deriva una diminuzione dell'errore relativo.

Ho ottenuto ottimi risultati anche eseguendo il lavaggio con etere etilico e con etere di petrolio, procedendo come indicato precedentemente. I risultati sono i seguenti:

NaCl N/10		Sale triplo calc. g.	Lav. etere etilico		Lav. etere di petr.	
cm ³	Na mg.		Trovato gr.	Errore %	Trovato g.	Errore %
1	2,299	0,1533	0,1531	— 0,09	0,1534	+ 0,06
2	4,598	0,3066	0,3065	— 0,03	0,3065	— 0,03
5	11,499	0,7665	0,7662	— 0,02	0,7667	+ 0,02
10	22,990	1,5331	1,5327	— 0,02	1,5330	—

L'errore riscontrato eseguendo il lavaggio con i liquidi indicati, è talmente piccolo che si può ritenere rientri nei limiti degli errori sperimentali, e la sua influenza sui risultati espressi in sodio è assolutamente nulla.

In tutti i casi i valori riportati rappresentano la media di diverse determinazioni le cui oscillazioni si sono sempre mantenute entro limiti assai ristretti.

Ho eseguito le esperienze soltanto sul metodo gravimetrico perchè esso è preferibile, per la sua esattezza, come è stato già riscontrato da varii autori, sia a quello colorimetrico che a quello ossidimetrico.

Da quanto esposto si può pertanto concludere che l'errore fin qui riscontrato nella determinazione quantitativa del sodio a mezzo dell'acetato di magnesio e uranile, si può eliminare adoperando per il lavaggio un liquido appropriato che non presenti, come l'alcool etilico di 95° finora adoperato, l'inconveniente di sciogliere, sia pure in misura non molto forte, il precipitato. Fra tutti i liquidi organici sperimentati ho ottenuto i migliori risultati con l'alcool iso-amilico, l'etere etilico e l'etere di petrolio. Con il primo di tali liquidi il procedimento risulta più rapido ed agevole perchè si può eseguire il lavaggio per decantazione.

RIASSUNTO

Riscontrato nel metodo all'acetato di magnesio e uranile per la determinazione del sodio, un errore dovuto alla solubilità del precipitato nel

liquido di lavaggio alcoolico, si propone di adoperare per il lavaggio un liquido che non presenti tale inconveniente. Rispondono allo scopo l'alcool iso-amilico, l'etere etilico e l'etere di petrolio.

SUMMARIUM

Cum perspectum sit, si quis in determinatione sodii methodo illa utatur quae magnesii acetatum et uranile solet, in errorem incidi ortum a solubilitate praecipitati in lotione alcoholica, Auctor suadet ut ad lavandum alium adhibeatur liquor, qui nullum huiusmodi praebeat incommodum. Idonea ad hoc esse videntur alcohol iso-amylicum, aether sulphuricus, aether petrolei.

Roma. — Istituto di Sanità Pubblica - Laboratorio di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Ber. oberhess. Ges. Natur. u. Heilk., 24, 56 (1886).
- (²) Pharm. Weekblad., 60, 1251 (1923).
- (³) KOLTHOFF, Z. anal. Chem., 70, 397 (1927).
- (⁴) CALEY, J. Am. Chem. Soc., 51, 1965 (1929).
- (⁵) Bull. Soc. Chim., [4], 33, 807 (1923).
- (⁶) Chim. Ind., 12, 1012 (1924).
- (⁷) Bull. Soc. Chim. Biol., 10, 495 (1928).
- (⁸) Bull. Soc. Pharm. Bord., 65, 67 (1927).
- (⁹) Biochem. Zeitschr., 189, 308 (1927).
- (¹⁰) Gazz. Chim. Ital., 57, 391 (1927).
- (¹¹) J. Am. Chem. Soc., 51, 1664 (1929).
- (¹²) J. Am. Chem. Soc., 54, 432 (1932).
- (¹³) Ann. Chim. Appl., 16, 219 (1926).
- (¹⁴) J. Am. Chem. Soc., 50, 1625 (1928); 51, 3233 (1929).

- (¹⁵) Bull. Soc. Chim., [4], 45, 800 (1929).
- (¹⁶) Bull. Soc. Chim., [4], 47, 382 (1930).
- (¹⁷) Z. anal. Chem., 23, 115 (1884).
- (¹⁸) Bull. Soc. Chim., [5], 5, 205 (1938).
- (¹⁹) Z. Unters. Lebensm., 71, 501 (1936).
- (²⁰) Loc. cit.
- (²¹) RICHARD, loc. cit.

