

15. Nicolò GANDOLFO. — Determinazione del calcio per via fotometrica.

Indubbiamente, il metodo di separazione calcio-magnesio comunemente usato, porta a risultati di massima precisione ma la sua applicazione richiede molto tempo.

In questo lavoro, mi sono proposto il compito di sperimentare un metodo che dia risultati altrettanto precisi e presenti il vantaggio di essere di più rapida esecuzione.

R. C. Wiley ⁽¹⁾ consiglia, in merito alla separazione calcio-magnesio nelle dolomiti, di precipitare il calcio come molibdato, e nel filtrato il magnesio come fosfato ammonico nel modo consueto della doppia precipitazione. Tale separazione è possibile in quanto il molibdato di calcio è insolubile in acqua mentre il molibdato di magnesio vi si scioglie completamente. Già Smith e Braudbury ⁽²⁾ avevano riscontrato tale possibilità. La presenza di molibdato di ammonio nella soluzione filtrata non ostacola la precipitazione del magnesio come fosfato ammonico, nè i sali di ammonio impediscono la precipitazione del calcio.

Il procedimento su citato, come risulta anche dai valori ottenuti sperimentalmente (tab. 1), porta a risultati altrettanto soddisfacenti quanto quelli che si otterrebbero applicando il metodo della doppia precipitazione del calcio come ossalato e del magnesio come fosfato ammonico, ed elimina quell'insieme di manipolazioni (doppia precipitazione, eliminazione acido ossalico e sali di ammonio) che rendono il metodo lungo e laborioso.

Scopo principale delle mie ricerche è stato però quello di rendere applicabile la separazione del Wiley alla determinazione del calcio nelle acque in modo da evitare anche la concentrazione di un volume notevole di esse, in particolare quando si hanno in esame campioni di acque povere di calcio.

A questo fine, ho messo a punto le condizioni più idonee a rendere la precipitazione completa anche nel caso di quantità piccole dell'elemento;

⁽¹⁾ Ind. Eng. Chem. Anal. Edit., 3, 127 (1931).

⁽²⁾ Ber. 24, 2930 (1891).

in un secondo tempo, ho determinato fotometricamente l'acido molibdico nel molibdato di calcio precipitato.

Infatti, se ad una soluzione di molibdato di calcio in acido cloridrico, si aggiungono alcuni centimetri cubici di una soluzione di solfocianato potassico e di cloruro stannoso, si produce una colorazione rosso-arancio dovuta a solfocianato di molibdeno facilmente estraibile con etere. Secondo Y. Uzumasa e K. Doi ⁽³⁾ la colorazione è attribuibile alla formazione del complesso $K_2[MoO(SCN)_5]$. In soluzione acquosa la colorazione è instabile, in etere invece si mantiene inalterata per parecchi giorni se mantenuta in recipiente ben chiuso. In ogni caso, la sua intensità non si altera per tutto il periodo richiesto per eseguire la lettura al fotometro.

L'acido molibdico del molibdato di calcio precipitato potrebbe essere determinato per via volumetrica, secondo i vari metodi descritti in letteratura, nei limiti di sensibilità da essi consentiti. Ho potuto però constatare, nella loro applicazione, che oltre a richiedere parecchio tempo portano spesso a risultati poco soddisfacenti.

Tra i vari autori ricordo qui J. Macagno ⁽⁴⁾ che allo scopo di dosare l'acido fosforico nel complesso fosfomolibdico determina in esso l'acido molibdico riducendolo, mediante idrogeno nascente, a sesquiossido (Mo_2O_3); titola quindi con permanganato potassico fino a decolorazione della soluzione bruna intensa. B. Glasman ⁽⁵⁾ che segue lo stesso procedimento del Macagno ma adopera magnesio anzichè zinco per produrre l'idrogeno nascente necessario alla formazione del sesquiossido. F. A. Gooch e O. S. Pulman ⁽⁶⁾ che riducono mediante acido iodidrico, l'acido molibdico a pentossido (Mo_2O_5) lo riossidano quindi con iodio e ne titolano con arsenito l'eccesso.

Per un'applicazione più generale del metodo è bene tener presente che i sali di Bario, Stronzio, Piombo, Argento, Cobalto, Bismuto e Cadmio possono dar luogo, in determinate concentrazioni, a sali anch'essi insolubili. Smith e Braudbury studiano esaurientemente nel lavoro prima citato i caratteri di detti sali.

⁽³⁾ Ann. chim. anal. chim. appl., 3-22, 133 (1940).

⁽⁴⁾ Gazz. chim. ital., 4, 567 (1874).

⁽⁵⁾ Ber., 38, 604 (1905).

⁽⁶⁾ Z. anor. Chem., 29, 353 (1902).

PARTE SPERIMENTALE

Prima di iniziare la serie di prove tendenti ad elaborare il metodo fotometrico, ho voluto applicare il procedimento di Wiley su soluzioni a titolo noto di cloruro di calcio e di cloruro di magnesio. Nella tabella I sono riportati i valori ottenuti sperimentalmente. Ne risulta chiaramente che il procedimento dà anch'esso valori di buona precisione. Il Wiley stesso riporta d'altronde nel suo lavoro una serie di prove altrettanto soddisfacenti.

Mi sono quindi occupato di definire le condizioni più idonee per ottenere la completa precipitazione di quantità di calcio gradatamente più piccole. Non potendole però controllare ponderalmente data la minima quantità di precipitato che avrei avuto a disposizione ho fissato prima la curva concentrazione-estinzione, eseguendo la misura fotometrica su soluzioni contenenti quantità pesate di molibdato di calcio; indi ho iniziato le prove di precipitazione giudicando buone quelle che danno al fotometro una trasparenza (D) la cui estinzione (E) cade sulla curva fissata.

TABELLA I.

C a l c i o		M a g n e s i o	
Presente g	Trovato g	Presente g	Trovato g
0.0500	0.0506	0.0100	0.0098
0.0500	0.0494	0.0100	0.0099
0.0200	0.0195	0.0200	0.0203
0.0200	0.0200	0.0200	0.0190
0.0100	0.0098	0.0300	0.0304
0.0100	0.0097	0.0300	0.0301

Le figure 1 e 2 mettono rispettivamente in evidenza le variazioni delle singole letture al tamburo (trasparenza) ed i corrispondenti cologaritmi (estinzione) in funzione del prodotto della concentrazione della soluzione per lo spessore della vaschetta impiegata (c. s.), (interponendo il filtro S 53 avente il massimo di trasparenza per radiazioni di lunghezza d'onda 530 m μ). Da esse risulta anche che le soluzioni seguono la legge di Beer, relativa alla proporzionalità tra estinzione e concentrazione della soluzione attraversata dalla luce.

Le diverse concentrazioni di calcio in mg vengono ricavate dividendo per lo spessore s della vaschetta adoperata il valore di c. s. corrispondente all'estinzione calcolata dalla trasparenza.

Al fotometro, ho preferito interporre il filtro S 53 anzichè l'S 47 che presenta l'assorbimento massimo, perchè la lettura viene eseguita più agevolmente, ed il suo assorbimento è ancora notevole rispetto alla sensibilità richiesta dal metodo.

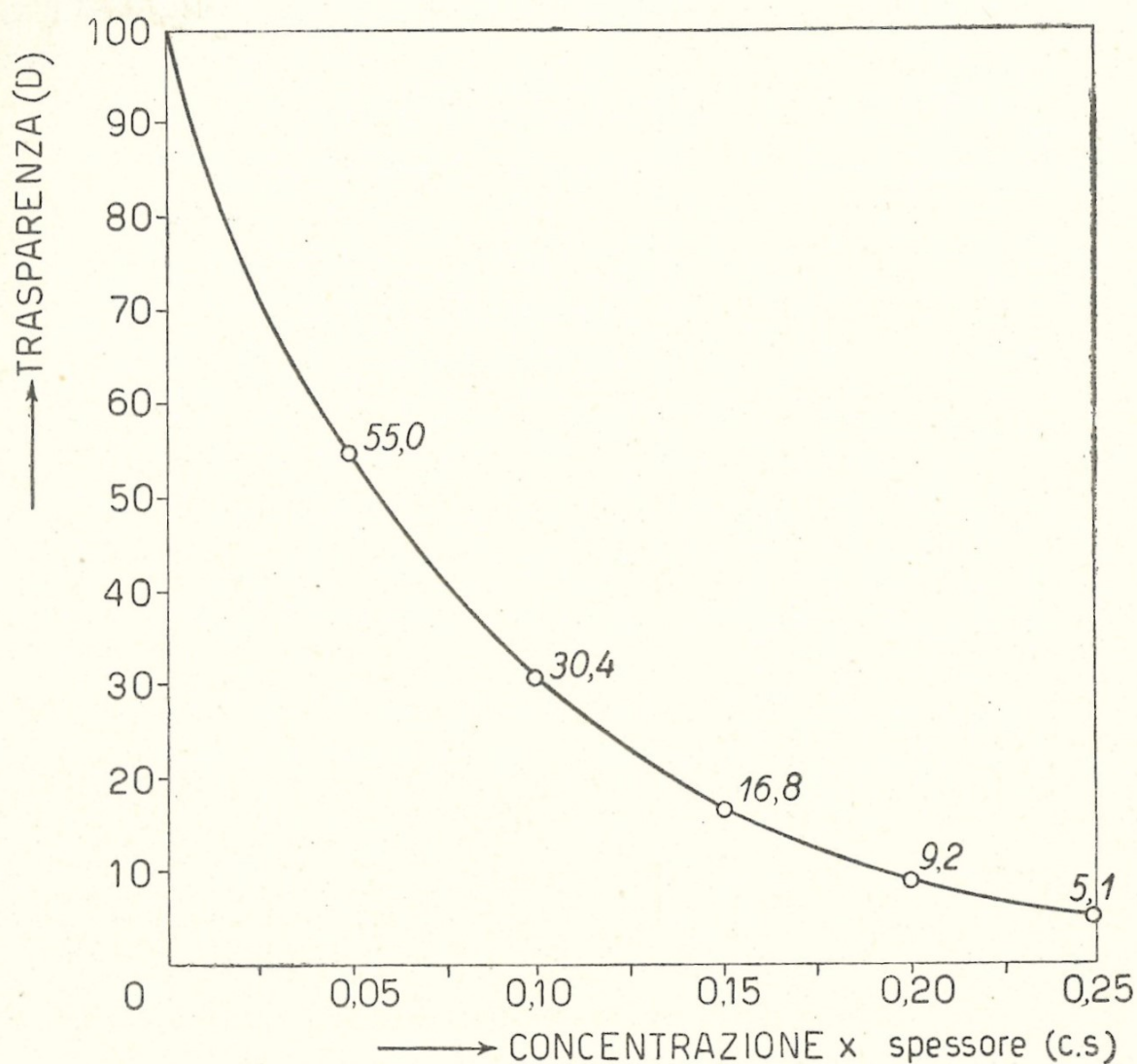


FIG. 1.

In merito alla precipitazione, ho potuto constatare che per avere buoni risultati nel caso di quantità di calcio inferiori al mg, è indispensabile aggiungere un eccesso notevole di soluzione di molibdato di ammonio. Ciò può intralciare la precipitazione del magnesio qualora fosse ancora possibile dosarlo ponderalmente, dato che si è operato su di un piccolo volume di acqua. Tenendo però in considerazione il vantaggio che questa separazione presenta rispetto alla solita, si potrà, indipendentemente dalla prova fotometrica, precipitare il calcio su di un volume di acqua maggiore e procedere quindi nel filtrato alla precipitazione del magnesio.

Come descriverò nel procedimento del metodo, il molibdato di calcio va sciolto in acido cloridrico indi neutralizzato. Tale operazione è indi-

spensabile, onde poter aggiungere la quantità di acido cloridrico necessaria ad impartire al liquido quella acidità utile alla formazione del solfocianato di molibdeno nelle condizioni fissate. Una diversa acidità della soluzione

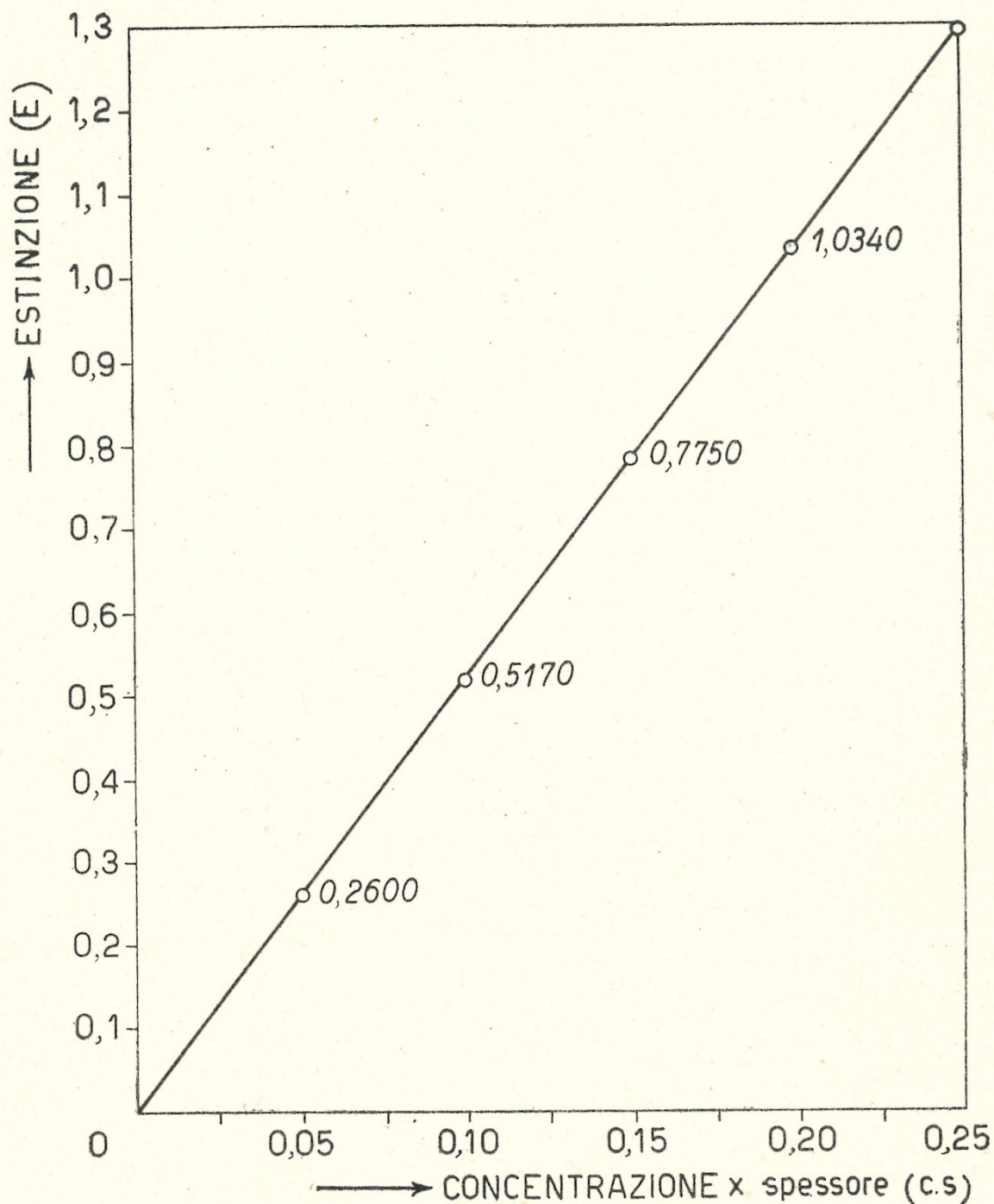


FIG. 2.

potrebbe infatti provocare, per quantità uguali di calcio, colorazioni di intensità differente.

In un primo tempo ho usato una soluzione diluita di idrato sodico e poi una di ammoniaca. Ho dovuto però ricorrere ad una soluzione di ammoniaca preparata facendo gorgogliare il gas in acqua bidistillata contenuta in bottiglia di vetro paraffinata, per evitare che la silice proveniente

dalle pareti dei recipienti possa dar luogo, in presenza di acido molibdico e di cloruro stannoso, alla formazione di composti colorati in azzurro. Si verificherebbe in tal caso una sottrazione all'azione del solfocianato potassico, di tutto o parte dell'acido molibdico corrispondente al calcio del molibdato, a seconda della silice presente nel volume di ammoniaca adoperato per la neutralizzazione.

Prima di esporre la descrizione del procedimento elenco le soluzioni occorrenti e la loro preparazione:

- I. - Soluzione di molibdato di ammonio;
- II. - Soluzione di solfocianato potassico;
- III. - Soluzione di cloruro stannoso;
- IV. - Soluzione di ammoniaca;
- V. - Soluzione di acido cloridrico al 22 %;
- VI. - Etere solforico.

I. - g 5 di molibdato di ammonio $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vengono sciolti in 100 cm³ di acqua bidistillata.

II. - g 5 di solfocianato potassico (KCNS) vengono sciolti in 100 cm³ di acqua bidistillata.

III. - g 56 di cloruro stannoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vengono sciolti in 100 cm³ di acido cloridrico conc. e portati ad un litro con acqua bidistillata.

IV - Si fa gorgogliare dell'ammoniaca gassosa, previo lavaggio in bottiglia di Woulf, in acqua bidistillata contenuta in bottiglia di vetro a pareti interne paraffinate. Allo scopo di favorire lo sviluppo del gas, la bottiglia rimane immersa in bagno di ghiaccio per tutto il periodo della preparazione.

DESCRIZIONE DEL PROCEDIMENTO.

La soluzione in esame in volume non superiore a 100 cm³, portata all'ebollizione, viene leggermente alcalinizzata con ammoniaca. A goccia a goccia vi si aggiunge la soluzione di molibdato, resa alcalina con ammoniaca, fino ad eccesso: una goccia della soluzione non deve intorbidare il liquido limpido sovrastante il precipitato. Si continua a far bollire per alcuni minuti finchè il liquido è perfettamente limpido.

Nel caso in cui il precipitato non si forma subito (presenza di piccolissime quantità di calcio nella soluzione), ma dopo alcuni minuti, è consigliabile potrarre l'ebollizione per 15 minuti circa, al fine di trasformare nella forma completamente insolubile il precipitato che in tal caso si forma. Si lascia raffreddare e dopo 30-40 minuti si filtra alla pompa attraverso

crogiuolo di porcellana a setto filtrante « Berlin » n° A₂. Si lava accuratamente, dapprima per decantazione e quindi nello stesso crogiuolo, con acqua distillata bollente. Si innesta l'imbuto contenente il crogiuolo in una beutina da vuoto pulita; si versano sul precipitato alcune gocce di acido cloridico caldo, preparato secondo (v) fino a dissoluzione del precipitato; si aspira nuovamente lavando il crogiuolo con pochissima acqua. Il liquido filtrato si versa quantitativamente in un cilindro graduato da 50 cm³ munito di tappo a perfetta chiusura, si neutralizza con alcune gocce di ammoniaca preparata secondo (iv), indicatore la fenolftaleina, e si porta con acqua distillata al volume di 15 cm³. Si aggiungano quindi 2 cm³ di altro acido cloridrico, 10 cm³ di etere (vi) e subito dopo 2 cm³ di soluzione di solfocianato potassico (ii) ed 1 cm³ di soluzione di cloruro stannoso (iii). (Piccole

TABELLA II.

Valori delle letture al tamburo e delle corrispondenti quantità di calcio in mg ottenuti adoperando le vaschette da 0.25 cm ed il filtro S 53.

D = valori letti al tamburo

A = Ca in mg

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
5.1	1.0000	9.0	0.8100	17.5	0.5870	27.5	0.4330	45.0	0.2675
5.2	0.9930	9.2	0.8010	18.0	0.5775	28.0	0.4270	46.0	0.2605
5.4	0.9800	9.4	0.7950	18.5	0.5675	28.5	0.4220	47.0	0.2565
5.6	0.9675	9.6	0.7875	19.0	0.5600	29.0	0.4160	48.0	0.2455
5.8	0.9550	9.8	0.7810	19.5	0.5515	29.5	0.4100	49.0	0.2380
6.0	0.9430	10.0	0.7749	20.0	0.5425	30.0	0.4050	50.0	0.2320
6.2	0.9330	10.5	0.7575	20.5	0.5360	31.0	0.3940	52.0	0.2180
6.4	0.9225	11.0	0.7425	21.0	0.5255	32.0	0.3860	54.0	0.2080
6.6	0.9120	11.5	0.7275	21.5	0.5175	33.0	0.3720	56.0	0.1930
6.8	0.9000	12.0	0.7140	22.0	0.5100	34.0	0.3625	58.0	0.1825
7.0	0.8925	12.5	0.7000	22.5	0.4975	35.0	0.3525	60.0	0.1705
7.2	0.8830	13.0	0.6880	23.0	0.4950	36.0	0.3425	62.0	0.1600
7.4	0.8750	13.5	0.6740	23.5	0.4875	37.0	0.3325	64.0	0.1500
7.6	0.8650	14.0	0.6610	24.0	0.4800	38.0	0.3225	66.0	0.1400
7.8	0.8575	14.5	0.6500	24.5	0.4725	39.0	0.3140	68.0	0.1300
8.0	0.8495	15.0	0.6375	25.0	0.4635	40.0	0.3075	70.0	0.1190
8.2	0.8400	15.5	0.6275	25.5	0.4580	41.0	0.2980	80.0	0.0750
8.4	0.8325	16.0	0.6160	26.0	0.4525	42.0	0.2900	90.0	0.0300
8.6	0.8250	16.5	0.6060	26.5	0.4470	43.0	0.2825	100.0	0.0000
8.8	0.8180	17.0	0.5975	27.0	0.4410	44.0	0.2745		

variazioni del volume delle soluzioni acquose non esercitano alcuna influenza sul saggio). Si dibatte energicamente fino ad estrazione completa della colorazione; si riempie la vaschetta con la soluzione eterea colorata,

confrontandola con una in bianco piena di etere e si valuta al fotometro la sua trasparenza (D) interponendo il filtro S 53.

Dal valore della trasparenza letta al tamburo del fotometro si risale direttamente al valore del calcio (A) nei 10 cm³ di soluzione eterica colorata servendosi delle tabelle II e III.

Nel caso in cui si è avuto un precipitato corrispondente ad un contenuto in calcio superiore al mg, è consigliabile eseguire la prova fotometrica su di una aliquota della soluzione cloridrica onde mettersi nelle condizioni fissate.

Il metodo descritto permette di dosare con precisione quantità di calcio comprese tra mg 1 e mg 0.05.

E' opportuno impiegare la vaschetta da cm 0.25 per quantità di calcio comprese tra mg 1 e mg 0.1; quella da cm 0.5 per quantità di calcio comprese tra mg. 0.5 e mg 0.05.

TABELLA III.

Valori delle letture al tamburo e delle corrispondenti quantità di calcio in mg ottenuti adoperando le vaschette da 0,5 cm ed il filtro S 53.

D = valori letti al tamburo

A = Ca in mg

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
5.1	0.5000	9.0	0.4050	17.5	0.2935	27.5	0.2165	45.0	0.1337
5.2	0.4960	9.2	0.4005	18.0	0.2887	28.0	0.2135	46.0	0.1302
5.4	0.4900	9.4	0.3975	18.5	0.2837	28.5	0.2110	47.0	0.1282
5.6	0.4837	9.6	0.3937	19.0	0.2800	29.0	0.2080	48.0	0.1227
5.8	0.4785	9.8	0.3905	19.5	0.2757	29.5	0.2050	49.0	0.1190
6.0	0.4715	10.0	0.3874	20.0	0.2712	30.0	0.2025	50.0	0.1160
6.2	0.4665	10.5	0.3787	20.5	0.2680	31.0	0.1970	52.0	0.1090
6.4	0.4612	11.0	0.3712	21.0	0.2627	32.0	0.1930	54.0	0.1040
6.6	0.4560	11.5	0.3637	21.5	0.2587	33.0	0.1860	56.0	0.0965
6.8	0.4500	12.0	0.3570	22.0	0.2550	34.0	0.1812	58.0	0.0912
7.0	0.4462	12.5	0.3500	22.5	0.2487	35.0	0.1762	60.0	0.0852
7.2	0.4415	13.0	0.3440	23.0	0.2475	36.0	0.1712	62.0	0.0800
7.4	0.4375	13.5	0.3370	23.5	0.2437	37.0	0.1662	64.0	0.0750
7.6	0.4325	14.0	0.3305	24.0	0.2400	38.0	0.1612	66.0	0.0700
7.8	0.4287	14.5	0.3250	24.5	0.2362	39.0	0.1570	68.0	0.0650
8.0	0.4247	15.0	0.3187	25.0	0.2317	40.0	0.1537	70.0	0.0595
8.2	0.4200	15.5	0.3137	25.5	0.2290	41.0	0.1490	80.0	0.0375
8.4	0.4162	16.0	0.3080	26.0	0.2262	42.0	0.1450	90.0	0.0150
8.6	0.4125	16.5	0.3030	26.5	0.2235	43.0	0.1412	100.0	0.0000
8.8	0.4090	17.0	0.2987	27.0	0.2205	44.0	0.1372		

RIASSUNTO

E' stato elaborato un nuovo procedimento per una determinazione rapida del calcio. Esso si basa sulla valutazione fotometrica del complesso

rosso-arancio che si ottiene trattando con solfocianato potassico e cloruro stannoso una soluzione cloridrica di molibdato di calcio.

L'A. mette in particolare evidenza il vantaggio che la sua applicazione presenta nel caso della determinazione dell'elemento nelle acque.

SUMMARIUM.

Novus quidam processus elaboratus est, quo adhibito calcium ce-
riter determinatur. Qui processus eo innititur, ut photometricè perpendatur
complexus ille rubro-luteus, quem tum adipisimur, cum ad solutionem
chlorydricam molybdati calcici sulphocyanatum potassicum et chlorurum
etannosum adhibemus.

Illud autem praecipue animadvertit Auctor, perutilem processum hunc
futurum si quando calcium determinari oporteat, quod in aquis continetur.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica
