

3. Nicolò GANDOLFO. — Sulla separazione ferro-alluminio.

Riassunto. — Considerati brevemente gli errori che si possono commettere precipitando e separando l'alluminio ed il ferro come idrossidi gelatinosi, l'A. propone un procedimento particolarmente idoneo ad evitarli.

Esso è basato sulla pronta riduzione del ferro mediante ioduro potassico e sulla sua successiva separazione allo stato di ferro-ferrito neutro. Il precipitato non si presta a fenomeni di occlusione e di coprecipitazione di superficie degni di rilievo ed è facilmente filtrabile.

Résumé. — Après avoir envisagé brièvement les erreurs qu'on peut commettre précipitant et séparant l'aluminium et le fer comme des hydroxydes gélatineux, l'auteur propose un procédé particulièrement approprié pour les éviter.

Il est fondé sur la prompte réduction du fer par le iodure potassique et sur sa séparation successive à l'état de fer-ferrite neutre. Le précipité ne donne pas lieu à des phénomènes d'occlusion et de co-précipitation de surface dignes de remarque, et il est facilement filtrable.

Summary. — After a brief consideration of the errors which can be committed precipitating and separating aluminium and iron as gelatinous hydroxides, the Author suggests a procedure particularly suitable to avoid such errors.

This procedure is based on the easy reduction of iron by means of iodide of potassium and on its successive separation in the form of iron-neutral ferrite. The precipitate thus obtained does not lend itself to occlusion phenomena or to surface co-precipitation worthy of note, and can be easily filtered.

Zusammenfassung. — Verf. gibt die Fehler an die sich einstellen wenn man Aluminium und Eisen mit gelatinösen Hydroxiden niederschlägt und trennt, und schlägt ein Verfahren vor das sich vorzüglich dazu eignet diese Fehler zu vermeiden. Es beruht auf der rasch vor sich gehenden Reduktion des Eisens durch Kaliumjodid und auf seiner darauffolgenden Trennung als neutrales Ferro-Ferrit. Der Niederschlag neigt nicht zu nennenswerten Okklusionserscheinungen oder Oberflächenkoprezipitaten und ist leicht filtrierbar.

La separazione analitica del ferro dall'alluminio, basata sulla precipitazione contemporanea dei due elementi allo stato di idrossidi e successiva dissoluzione in soluzione di idrato sodico o potassico dell'idrossido di alluminio, merita un esame particolareggiato.

Come è noto, per ovviare agli errori che si possono commettere e che considererò brevemente nella parte introduttiva di questa nota, è necessario mettere in pratica un'insieme di operazioni (ossidazione degli ossidi alla calcinazione, doppie o triple precipitazioni, ecc...) che oltre a richiedere un tempo considerevole, possono moltiplicare gli errori sperimentali.

Specie nel caso di analisi particolari, può accadere in pratica che non si disponga di una quantità di campione tale da consentire la determinazione ponderale dei due elementi sotto forma di ossidi e quella volumetrica del solo ferro in altro campione. Tale sistema di determinazione, dà garanzia di precisione nei risultati ma viene meno ad una delle principali caratteristiche di un procedimento analitico: il tempo richiesto.

Un tempo maggiore ed una laboriosità non trascurabile sono d'altronde necessari se si vuole dosare volumetricamente il ferro sugli stessi ossidi derivanti da un unico campione; occorre infatti eseguire la loro fusione in crogiuolo di platino con carbonato sodico-potassico o piroso di potassio che richiede essa soltanto da due a tre ore di tempo.

Il dosaggio volumetrico dell'alluminio per via indiretta (dopo precipitazione sotto forma di ossinato), sarebbe possibile soltanto da soluzioni prive di un gran numero di cationi bivalenti, trivalenti e tetravalenti, verso i quali la o-idrossichinolina presenta altrettanta facile reagibilità; gli errori attribuibili alla coprecipitazione raggiungono proporzioni ancora maggiori di quelli che prenderò in esame nel caso della precipitazione degli idrossidi, a causa della più grande superficie della molecola precipitata. In merito alla precipitazione degli ossinati si consultino i lavori di R. BERG ⁽¹⁻²⁾ e di J. M. KOLTHOFF ⁽³⁾ che trattano l'argomento nei minimi dettagli.

Per precipitare gli idrossidi di ferro e di alluminio (soprattutto di quest'ultimo) è necessario curare il pH della soluzione; i sali di ammonio hanno a tale scopo importanza fondamentale. Per la loro azione tampone abbassano il pH della soluzione mantenendolo vicino al punto isoelettrico dell'idrossido di alluminio (6,5 — 7,5).

Mentre secondo W. BLUM ⁽⁴⁾ la precipitazione dell'idrossido di alluminio ha inizio a pH 3 ed è completa a pH 7 (a pH 9 incomincerebbe la ridissoluzione del precipitato), secondo H. T. S. BRITTON ⁽⁵⁾ avverrebbe a pH 5. J. N. FRERS ⁽⁶⁾ consiglia invece di regolare l'aggiunta della soluzione di

ammoniaca mediante l'uso di un indicatore, il rosso-fenolo, che giallo a pH 6 vira al rosso a pH 8. Lo stesso BLUM ⁽⁷⁾ riferisce che mentre con il p-nitrofenolo si può avere una perdita dell'1% e con la fenolftaleina del 0,4%, con il rosso-fenolo si ottengono risultati teorici.

Il cloruro ammonico ostacola la formazione di soluzioni colloidali favorendo a caldo la flocculazione del precipitato. Con l'ebollizione prolungata della soluzione avente in sospensione l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ si raggiunge lo stesso scopo ma si deve tener presente che l'eventuale decomposizione del sale ammonico può impartire alla soluzione un pH favorevole alla dissoluzione di idrossido.

Sebbene H. W. DAUDT ⁽⁸⁾ riferisca che minime quantità di ioni cloro non esercitano alcuna influenza, prima di sottoporre all'essiccamento in stufa gli idrossidi, è necessario condurre a fondo il loro lavaggio per evitare che alla calcinazione si possa verificare volatilizzazione parziale del ferro sotto forma di cloruro ferrico.

La calcinazione degli idrossidi offre infine altri inconvenienti che non si possono evitare se calcinati assieme. Infatti, costituendo essi un tipico esempio di colloide flocculato, le loro particelle trattengono molta acqua allo stato assorbito; anche se precipitati in presenza di sali di ammonio e ad una temperatura più favorevole alla loro coagulazione e quindi alla trasformazione della forma amorfa in cristallina, essi mantengono allo stato umido i loro caratteri fondamentalmente inalterati. Mentre l'idrossido di ferro alla calcinazione perde con relativa facilità l'acqua trattenuta, quello di alluminio la trattiene tenacemente anche dopo la sua trasformazione in sesquiossido (ossido γ), abbandonandola soltanto verso i 1200° C. ⁽⁹⁾, per trasformazione in corindone (ossido α). Già a tale temperatura si può però correre il rischio di trasformare parte del sesquiossido di ferro in ossido di ferro magnetico (Fe_3O_4 -magnetite).

Per far risaltare meglio l'importanza di una separazione del ferro dall'alluminio mediante sua precipitazione allo stato di molecole non gelatinose, mi soffermerò brevemente sui fenomeni di occlusione e di coprecipitazione di superficie che possono intervenire tra i due stessi idrossidi e tra essi ed altri elementi sia della soluzione in esame che di quelle aggiunte durante le operazioni di precipitazione e di separazione.

Per meglio chiarirne i rispettivi fenomeni, ritengo anche utile far risaltare la giusta differenza tra i due termini. Mentre per « coprecipitazione di superficie » si deve intendere la contaminazione per adsorbimento di un precipitato ad opera di sostanze che sono normalmente solubili in quelle condizioni di precipitazioni, per « occlusione » si deve intendere l'assorbimento di sostanze estranee che ha luogo durante la formazione

(crescita) del precipitato, cioè nel tempo in cui la sua particella primaria si trasforma in precipitato vero e proprio di più larghe dimensioni.

I fenomeni di coprecipitazione di superficie possono trovare più facile spiegazione se si considera il facile assorbimento ionico che presenta la superficie della molecola precipitata. Avvenendo nel nostro caso la precipitazione degli idrossidi in mezzo nettamente ammoniacale, si verifica soltanto un assorbimento di ioni idrossilici che portano di conseguenza al trascinamento del corrispondente catione. Regolando opportunamente la concentrazione degli ioni NH_4 , questi si sostituiscono facilmente agli ioni idrossilici dei cationi eventualmente assorbiti, provocando il distacco del catione coprecipitato; i sali di ammonio aumentano notevolmente tale potere rimpiazzante.

Dalle considerazioni analitiche fin'ora fatte risulta evidente il vantaggio che si ricava se si evitano precipitati di aspetto gelatinosi. Mi è stato possibile raggiungere lo scopo basandomi sulla facilità con cui il ferro allo stato bivalente dà luogo a formazione di composti colorati in bruno-nero, se trattati con soluzione di ammoniaca o di idrato sodico. Al precipitato devesi attribuire la formula $\text{Fe} \begin{matrix} \text{O-Fe (OH)}_2 \\ \text{O-Fe (OH)}_2 \end{matrix}$, esso è un ferro-ferrito che proviene dall'azione dell'idrossido ferroso sull'idrossido ferrico che si forma per sua parziale ossidazione e che deve considerarsi come l'idrato corrispondente all'ossido ferroso-ferrico Fe_3O_4 . Parlerò con più particolari di tale precipitato nella parte dedicata alla definizione delle sue migliori condizioni di precipitazione. Esso è in ogni modo facilmente filtrabile e dalla soluzione si può separare con facilità l'alluminio.

Lo stesso procedimento di precipitazione del ferro è stato da me applicato con successo nel caso della determinazione degli ioni solforici. La relativa nota è stata da me presentata ed esposta al VI Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata tenutosi a Milano nel settembre scorso. Essa comparirà quindi negli atti di tale Congresso.

PARTE SPERIMENTALE

Nelle prime prove effettuavo la precipitazione del ferro mediante soluzione di ammoniaca, nel liquido già ridotto con ioduro potassico. La soluzione del sale ferrico e di alluminio (cm^3 10), acidificata con cm^3 5 di acido solforico diluito 1:3 veniva aggiunta di g. 2 di ioduro potassico e lo jodio liberato titolato con soluzione di iposolfito sodico decinormale. Aggiungendo a freddo oppure a caldo ammoniaca si otteneva un precipitato bruno che dopo due minuti di ebollizione si anneriva e si depositava al fondo della beutina; contemporaneamente precipitava l'idrossido di alluminio che

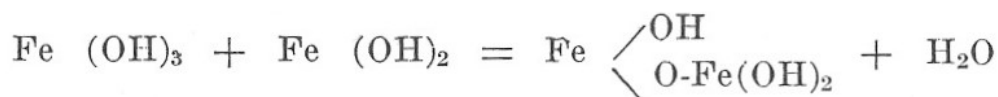
allontanavo dal ferro-ferrito mediante trattamento con soluzione di idrato sodico.

Più conveniente si è presentata invece la precipitazione diretta con idrato sodico; mentre l'alluminio rimane in soluzione come alluminato, il ferro-ferrito precipita in quelle condizioni egualmente bene essendo insolubile nell'idrato alcalino. Questo va aggiunto in eccesso; una parte salifica l'acido solforico della soluzione e la rimanente permette la precipitazione dell'idrato ferroso che si trasforma poi in ferro-ferrito.

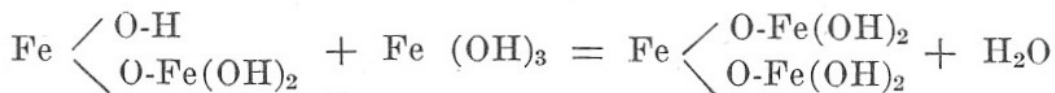
La presenza del cloruro di ammonio è in tal caso da evitare, in quanto, abbassando il pH della soluzione, ostacola la precipitazione dell'idrato ferroso che è una base molto più forte del corrispondente idrato ferrico e nello stesso tempo può causare la parziale precipitazione dell'idrossido di alluminio per idrolisi dell'alluminato di ammonio.

Il meccanismo della precipitazione del ferro-ferrito può essere spiegato nel modo seguente:

per aggiunta di idrato sodico alla soluzione contenente il ferro allo stato bivalente si forma dell'idrato ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ che si ossida in parte spontaneamente a contatto dell'aria ad idrato ferrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$, quest'ultimo, in presenza dell'idrato ferroso in eccesso forma il ferro-ferrito basico di color verde



Esso si trasformerebbe facilmente in idrossido ferrico se l'ossidazione avvenisse in modo rapido; nelle nostre condizioni di esperienza si verifica soltanto la trasformazione in ferro-ferrito neutro



Per raffreddamento della soluzione esso si deposita prontamente ed è facilmente filtrabile anche attraverso carta da filtro comune.

Giustamente, nella descrizione delle condizioni di precipitazione degli idrossidi di ferro e di alluminio, si avverte di ossidare completamente i sali ferrosi eventualmente presenti nella soluzione in esame, altrimenti « per aggiunta di ammoniaca precipita l'ossido ferroso-ferrico nero Fe_3O_4 che per la sua stabilità alla calcinazione viene pesato come tale assieme al sesquiossido Fe_2O_3 ». In tal caso si consiglia infatti di ridisciogliere il precipitato in acido nitrico diluito e caldo e quindi ripetere la precipitazione.

E' invece più esatto pensare che per aggiunta di ammoniaca precipiti il ferro-ferrito neutro. Per effetto del riscaldamento questo perde due molecole di acqua e dà luogo al rispettivo ossido



così come da due molecole di idrato ferrico, per eliminazione di tre molecole di acqua, si forma il sesquiossido



Naturalmente, l'aspetto del precipitato sarà più o meno scuro a seconda del rapporto del ferro bivalente ed il ferro trivalente. Tenendo presente che una molecola di idrato ferroso impegna due molecole di idrato ferrico per formare il ferro-ferrito neutro, il precipitato avrà tendenza al rosso quando la quantità di ferro a valenza superiore supera tale rapporto, mentre sarà nettamente nero in lieve eccesso di ferro a valenza inferiore.

Da quanto esposto, risulta ancora più chiaramente che agli effetti della precipitazione del ferro-ferrito non ha importanza la non completa riduzione del sale ferrico; l'idrossido corrispondente a tale aliquota che precipita per aggiunta di idrato sodico, partecipa anzi alla formazione del ferro-ferrito stesso.

Volendo dosare il ferro nel precipitato, basta portarlo in soluzione mediante trattamento a caldo con acido solforico diluito, completare l'ossidazione e dosare con soluzione titolata di permanganato potassico, previa riduzione del liquido con idrogeno nascente.

I tentativi fatti allo scopo di trovare nella stessa operazione di riduzione del sale ferrico con ioduro potassico il mezzo per la determinazione diretta del ferro, hanno dimostrato ancora una volta che a freddo la riduzione non è quantitativa. L'errore viene in ogni modo ridotto notevolmente se si opera in forte concentrazione di ioduro potassico. Usando g. 5 di ioduro per cm³ 10 di soluzione e tenendo conto del consumo di soluzione di iposolfito sodico nella prova in bianco, si ottenevano infatti risultati vicini al teorico e tali da essere facilmente corretti da una curva appositamente tracciata. Avvenendo però nel nostro caso la riduzione a caldo, l'uso dello ioduro potassico può essere limitato alla quantità stechiometrica richiesta dalla riduzione del sale ferrico in esame. La possibilità di determinare con precisione il ferro nel ferro-ferrito separato mi ha fatto scartare infine l'idea di seguire il procedimento adesso accennato.

Si evita in tal modo l'uso di forti quantità di ioduro potassico che si trova in commercio a prezzi abbastanza elevati ed il fastidio di eliminarne il forte eccesso dalla soluzione, prima di procedere alla precipitazione dell'idrato di alluminio.

DESCRIZIONE DEL PROCEDIMENTO

La soluzione contenente gli ioni ferrici (ed eventualmente ferrosi) e gli ioni alluminio, acidificata leggermente con acido solforico diluito, si tratta in beuta da cm^3 150 con g. 0,2 di ioduro potassico. Per quantità di ferro superiori a mg. 50 quella dello ioduro va aumentata in proporzione. Si riscalda all'ebollizione fino ad eliminazione di una parte dello iodio che si libera nella riduzione del sale ferrico in soluzione. Non è necessario prolungare l'ebollizione fino ad eliminazione completa dello iodio poichè esso deve essere presente per ossidare quella quantità di idrossido ferroso necessaria alla formazione del ferro-ferrito. Buoni risultati sono stati ottenuti sospendendo il riscaldamento dopo lo svolgimento dei primi vapori violetti.

Volendo eseguire la precipitazione con maggiore precisione converrà dosare in altro campione il ferro in modo da conoscere la quantità di iodio da aggiungere alla soluzione privata completamente dello iodio. Si tenga a tal fine presente che per una molecola di idrossido ferroso sono necessarie due molecole di idrossido ferrico affinché l'idrato sodico possa precipitare il ferro come ferro-ferrito neutro. Nel caso in cui si debba operare sullo stesso campione di soluzione, converrà raccogliere lo iodio su di un volume noto ed in eccesso di soluzione decinormale di iposolfito sodico, contenuto in beuta immersa in bagno di ghiaccio, ed aggiungere alla soluzione un volume di soluzione di iodio di eguale normalità corrispondente ai due terzi fissati dall'iposolfito.

Il liquido in esame viene quindi alcalinizzato con soluzione di idrato sodico al 10% preparata di fresco fino a leggero intorbidamento e dopo aggiunta di un eccesso di cm^3 10 si riscalda e si mantiene per due o tre minuti all'ebollizione. Dopo sedimentazione del precipitato, si filtra ancora caldo su filtro da quantitativa, lavando a fondo con acqua bollente leggermente alcalinizzata con idrato sodico.

Nella soluzione filtrata che si è raccolta su becker da cm^3 400, si determina l'alluminio o per via ponderale o per via volumetrica (dopo precipitazione con o-idrossichinolina) dopo averla liberata dello iodio ancora presente sotto forma di ioduro. A tal fine, si acidifica la soluzione, si aggiunge acqua ossigenata diluita e si riscalda sino a completo sviluppo dello iodio.

Volendo determinare anche il ferro, il precipitato di ferro-ferrito viene disciolto in soluzione diluita di acido solforico. Si immerge il filtro stesso in cm^3 25 di acido solforico al 5% in volume e dopo ebollizione, filtrazione e lavaggio con acqua calda del filtro in tal modo spapolatosi, si determina il ferro nella soluzione, ossidata con acqua ossigenata e privata per riscaldamento dell'eccesso di ossidante, mediante riduzione con idrogeno nascente e successiva titolazione decinormale di permanganato potassico.

Roma - Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Z. Anal. Chem., 1926 (1930).
 - (²) Die Analytische Verwendung von O-Oxychinolin und Seine Derivate, 2^a edizione (1938).
 - (³) Die Massanalyse, 2^a parte, 2^a ediz., Springer, Berlino (1931).
 - (⁴) J. Am. Chem. Soc., 38, 282 (1916).
 - (⁵) J. Chem. Soc., 125, 2124 (1927).
 - (⁶) Z. Anal. Chem., 95, 119 (1933).
 - (⁷) Loco citato.
 - (⁸) J. Eng. Chem., 7, 847 (1915).
 - (⁹) Z. Anal. Chem., 95, 131 (1933).
-