

48. Nicolò GANDOLFO. — **Determinazione dei solfati in presenza di ferro (*)**.

Riassunto. — Per effettuare rapidamente la determinazione degli ioni solforici in presenza di ferro, l'A. propone un procedimento basato sulla separazione del ferro come ferrito-ferroso.

Résumé. — Pour pouvoir exécuter rapidement la détermination des ions sulfuriques en présence du fer, l'A. propose une méthode basée sur la séparation du fer sous forme de ferrite de fer.

Summary. — In order to determinate rapidly sulphur ions in the presence of iron, the author suggests a proceeding which is based upon the separation of iron in the shape of a ferric-ferrous compound.

Zusammenfassung. — Um die estimmung von Sulphationen in Gegenwart von Eisen schell durchzuführen, schlägt der Verfasser ein Verfahren vor, bei dem Eisen als Ferrit-Ferrous abgeschieden wird.

E' noto, come in presenza di metalli trivalenti, l'anione solforico non possa essere precipitato come solfato di bario, neppure se separato in presenza di molto acido cloridrico.

Nel caso in esame, il sale ferrico sottratto alla soluzione si decompone alla calcinazione lasciando separare la corrispondente quantità di sesquiossido: $Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$, che viene in definitiva ad essere pesato assieme al solfato di bario. Il risultato che si ottiene è più basso in quanto il peso del sesquiossido è inferiore a quello del solfato di bario corrispondente agli ioni solforici sfuggiti alla precipitazione con cloruro di bario.

Anche se si ammette che nelle condizioni di precipitazione usate, lo ione solforico possa formare in presenza di ioni ferrici il sale di bario dell'acido ferrisolforico, il risultato non cambia. Il complesso si decompone infatti alla calcinazione liberando una molecola di solfato di bario ed una di sesquiossido di ferro per i tre gruppi solforici che rimangono: $Ba [Fe(SO_4)_2] = Fe_2O_3 + BaSO_4 + 3 SO_3$.

Eliminare dalla soluzione in esame il ferro, prima di separare i solfati con cloruro di bario, è quindi operazione indispensabile. Il metodo consigliato

(*) Presentato al VI Congresso Nazionale di Chimica e XXIII Congrès de Chimie Industrielle - Milano, 17-23 settembre 1950.

dai trattati di chimica analitica è basato sulla separazione del metallo come idrossido. A tal fine, la soluzione si porta all'ebollizione e si tratta con ammoniaca in eccesso; nel filtrato, evaporato fino a circa cm^3 50 ed acidificato con acido cloridrico, si precipita l'anione solforico all'ebollizione con eccesso di cloruro di bario.

Quando nel liquido in esame il ferro non si trova tutto allo stato ferrico, è anche necessario ossidare la soluzione prima di precipitare l'idrossido. La soluzione va infatti riscaldata con 20-30 gocce di acido nitrico fumante e con acqua di bromo o altro ossidante, fino a che ha assunto il colore caratteristico della soluzione di sale ferrico.

Il procedimento merita qualche breve considerazione analitica che servirà a porre in giusta luce il metodo che esporrò.

Come dirò più estesamente in una ⁽¹⁾ riguardante la separazione ferro-alluminio, l'allontanamento del ferro da una soluzione allo stato di idrossido, oltre che a richiedere molto tempo nella filtrazione e nel lavaggio, può portare ad errori apprezzabili nella determinazione dello stesso metallo e degli altri elementi rimasti nella soluzione; esso si presta infatti ai fenomeni di occlusione e di coprecipitazione di superficie a causa della forma gelatinosa del precipitato.

Con il procedimento che descriverò, il ferro viene allontanato dalla soluzione allo stato di ferrito-ferroso; si riducono così gli errori considerati ed il tempo utile alla separazione, filtrazione e lavaggio del precipitato. Nello stesso tempo si evita l'ossidazione della soluzione in esame, nel caso che in essa si trovi ferro allo stato bivalente, poichè la separazione è basata proprio sulla riduzione degli ioni ferrici. Il ferro allo stato bivalente dà luogo infatti a formazione di composti colorati in bruno-nero, se trattato con soluzione di ammoniaca o di idrato sodico. Al precipitato, facilmente filtrabile, devesi

attribuire secondo DEISS e SCHIKON ⁽²⁾ la formula $\text{Fe} \begin{matrix} \diagup \text{O-Fe (OH)}_2 \\ \diagdown \text{O-Fe (OH)}_2 \end{matrix}$; esso

sarebbe secondo detti A.A. un ferro-ferrito neutro che proviene dall'azione dell'idrossido ferroso sull'idrossido ferrico che si forma per parziale ossidazione e che deve considerarsi come l'idrato corrispondente all'ossido ferroso-ferrico Fe_3O_4 . Nella nota prima citata, riguardante la separazione ferro-alluminio, ho chiamato il composto ferro-ferrito, così come detto da DEISS e SCHIKORR. Attribuendo ad esso la più esatta formula $[\text{Fe}''(\text{OH})_2\text{O}_2]\text{Fe}''$, inversa rispetto alla salificazione a quella dei detti A.A., si deve considerare il composto un ferrito-ferroso.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti 15, 57 (1950).

⁽²⁾ Z. anorg. chem. 172, 32, 35, 38, 96 (1928).

La presente nota, è limitata alla sola determinazione degli ioni solforici ma ritengo ugualmente utile accennare che il procedimento offre la possibilità di determinare anche il ferro. E' sufficiente in tal caso disciogliere il precipitato separato, in soluzione diluita e calda di acido solforico. Si immerge a tal fine il filtro stesso in cm^3 25 di acido solforico al 5% e dopo ebollizione, filtrazione e lavaggio con acqua calda del filtro così spappolatosi, si determina il ferro, precedentemente ossidato, mediante riduzione con idrogeno nascente e successiva titolazione con soluzione decinormale di permanganato potassico.

DESCRIZIONE DEL PROCEDIMENTO

La soluzione contenente gli ioni ferrici (ed eventualmente quelli ferrosi) e gli ioni solforici, acidificata leggermente con acido cloridrico, si tratta in beker da cm^3 100 con cm^3 2-3 di una soluzione al 10% di ioduro-potassico. 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 precipitato. Buoni risultati sono stati ottenuti sospendendo il riscaldamento dopo lo svolgimento dei primi vapori violetti.

(Volendo eseguire la precipitazione con assoluta precisione converrà dosare in un'altro campione il ferro in modo da conoscere la quantità di iodio da aggiungere alla soluzione privata completamente dello iodio liberato. 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 ferrito-ferroso. Nel caso in cui si debba operare sullo stesso campione di soluzione, converrà raccogliere lo iodio sopra un volume noto ed in eccesso di soluzione decinormale di iposolfito sodico, contenuto in una beutina immersa in bagno di ghiaccio, ed aggiungere alla soluzione un volume di soluzione decinormale di iodio corrispondente ai due terzi fissati dall'iposolfito).

Il liquido in esame viene quindi alcalinizzato con soluzione di idrato sodico al 10% preparato di fresco, fino a leggero intorbidamento e dopo aggiunta di un eccesso di cm^3 10 si riscalda e si mantiene per due-tre minuti all'ebollizione. Dopo sedimentazione del precipitato formatosi si filtra, ancora caldo, sù filtro da quantitativa, raccogliendo il filtrato sù beker da cm^3 500. Dopo ripetuto lavaggio con acqua bollente leggermente alcalinizzata con soluzione di idrato sodico, si precipitano e si determinano nel filtrato gli anioni solforici secondo i procedimenti descritti nei trattati di chimica analitica.