

24. Francesco MUNTONI. — Le interferenze nella reazione fra alluminio e aurintricarbossilato di ammonio. - II. Un metodo di microscopia chimica per la differenziazione tra Al e Be nel precipitato ottenuto in presenza di entrambi.

Riassunto. — Si propone un metodo di microscopia chimica mediante il quale si riesce a mettere in evidenza la presenza di Be^{++} nel precipitato ottenuto con aurintricarbossilato d'ammonio, anche in concomitanza di forti quantità di alluminio. Si è riusciti a constatare agevolmente la presenza del berillio in soluzioni della concentrazione di mg 0,001 di Be^{++} per cm^3 .

Résumé. — Par l'adoption d'une méthode de microscopie chimique, l'A. a réussi à mettre en évidence la présence du Be^{++} qui coprecipite pendant la réaction entre l'aurintricarboxilate d'ammonium et Al^{+++} . L'on peut aisément déceler mg 0,001 de Be^{++} par cm^3 .

Summary. — By adopting a method of chemical microscopy it is possible to detect the presence of Be^{++} which coprecipitates in the reaction between Al^{+++} and the ammonium salt of aurin-tricarboxylic acid. The method is of use also in the case of Be^{++} concentrations lesser than mg 0,001/ cm^3 .

Zusammenfassung. — Der V. hat gefunden dass es möglich ist, mit Hilfe einer mikrochemischen Methode, die Anwesenheit von Be^{++} in dem Niederschlage nachzuweisen, welcher durch die Reaktion zwischen Al^{+++} und Aurintricarbonsaures-Ammonium erhalten wurde. Mit dieser Methode ist Be^{++} in Concentration von mg 0,001/ cm^3 leicht nachweisbar.

Lo ione che maggiormente disturba la bella reazione dell'alluminio proposta da Hammett e Sottery ⁽¹⁾ è il Be^{++} . Tale elemento che è, come è noto, assai difficilmente separabile dall'alluminio, dà, secondo Yoe e Hill ⁽²⁾, con l'aurintricarbossilato d'ammonio un precipitato non distin-

⁽¹⁾ J. Am. Chem. Soc., 47, 142 (1925).

⁽²⁾ Ibid., 49, 2395 (1927).

guibile da quello dell'alluminio e tale reazione è ancora perfettamente osservabile con mg 0,02 di Be^{++} ⁽³⁾. Il precipitato ottenuto dal berillio è inoltre stabilissimo anche in presenza di un eccesso di reattivi ⁽⁴⁾.

Ho potuto osservare, nel proseguire le mie ricerche ⁽⁵⁾ sulle interferenze nella reazione di Hammett e Sottery, che pur presentando la reazione data dal berillio alcune piccole differenze con quella dell'alluminio (il precipitato si forma, ad esempio, dopo oltre un minuto di ebollizione, mentre che il liquido rimane colorato in un rosa assai più intenso) non è assolutamente possibile stabilire, dall'andamento della reazione in presenza di entrambi gli elementi, se essi siano effettivamente presenti tutti e due o se se ne possa escludere uno.

Data la grande importanza della reazione, che viene applicata anche per la ricerca di quantità minime di alluminio e, soprattutto, per il suo dosaggio in via colorimetrica, risulta chiaro dalle brevi considerazioni fatte come la presenza del berillio, anche in quantità piccolissime, possa essere di intralcio allo svolgimento di una ricerca o di un dosaggio.

Ho quindi ritenuto non privo di interesse il cercare un modo di accertare, in maniera chiara e semplice e senza ricorrere a macchinose separazioni che talvolta non possono essere applicate alle piccole quantità con le quali può aver a che fare un ricercatore che voglia applicare la reazione di Hammett e Sottery nelle sue varie modificazioni, se nel precipitato ottenuto sia presente il berillio.

Dopo aver constatato che non si possono rilevare al microscopio differenze tra i precipitati ottenuti separatamente dall'alluminio e dal berillio in quanto essi si presentano entrambi sotto forma di masse amorfe, ho cercato di approfittare, per raggiungere lo scopo prefisso, del fatto che i cloruri dei due elementi cristallizzano in differenti sistemi. Mentre infatti il cloruro di alluminio cristallizza nel sistema esagonale, quello di berillio cristallizza nel monoclinio. Innanzitutto ho osservato quale fosse l'abito dei cristalli dei cloruri dei due elementi, ottenuti per rapida evaporazione di una goccia di soluzioni non molto concentrate (non più di

⁽³⁾ MIDDLETON, Ibid., 48, 2125 (1926).

⁽⁴⁾ THRUN, J. Phys. Chem., 33, 977 (1929).

⁽⁵⁾ Ann. chim. applicata, 37, 340 (1947).

TAV. I.

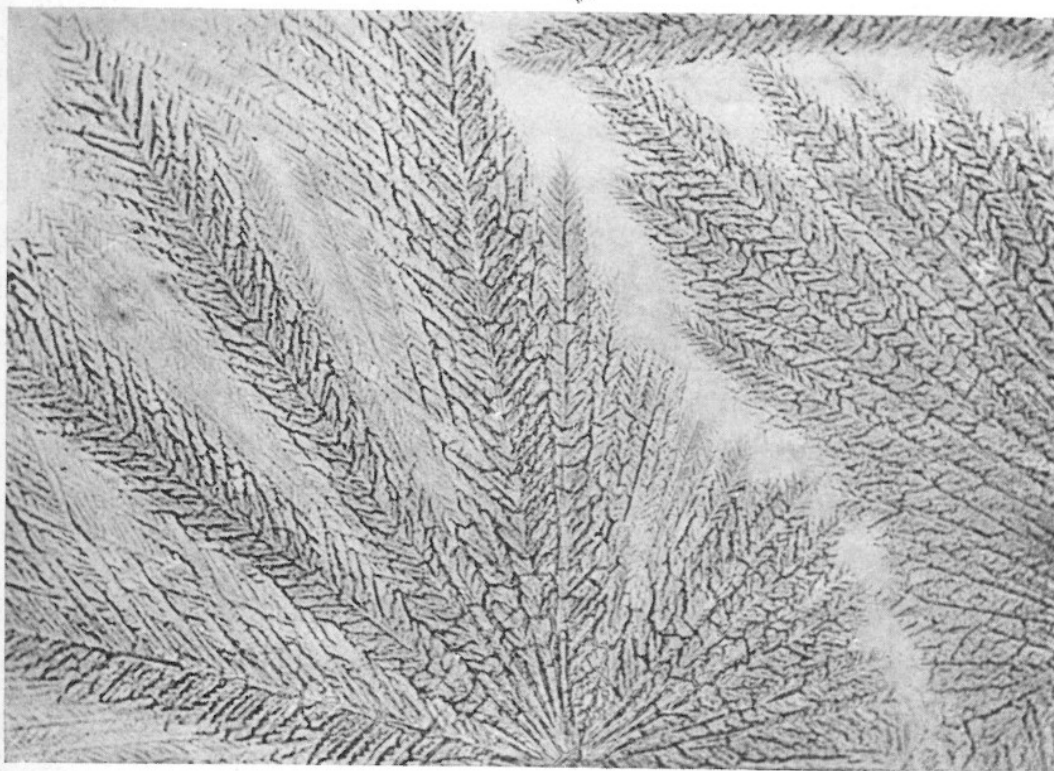


FIG. 1. — Aggregati di cloruro di alluminio (220 X).

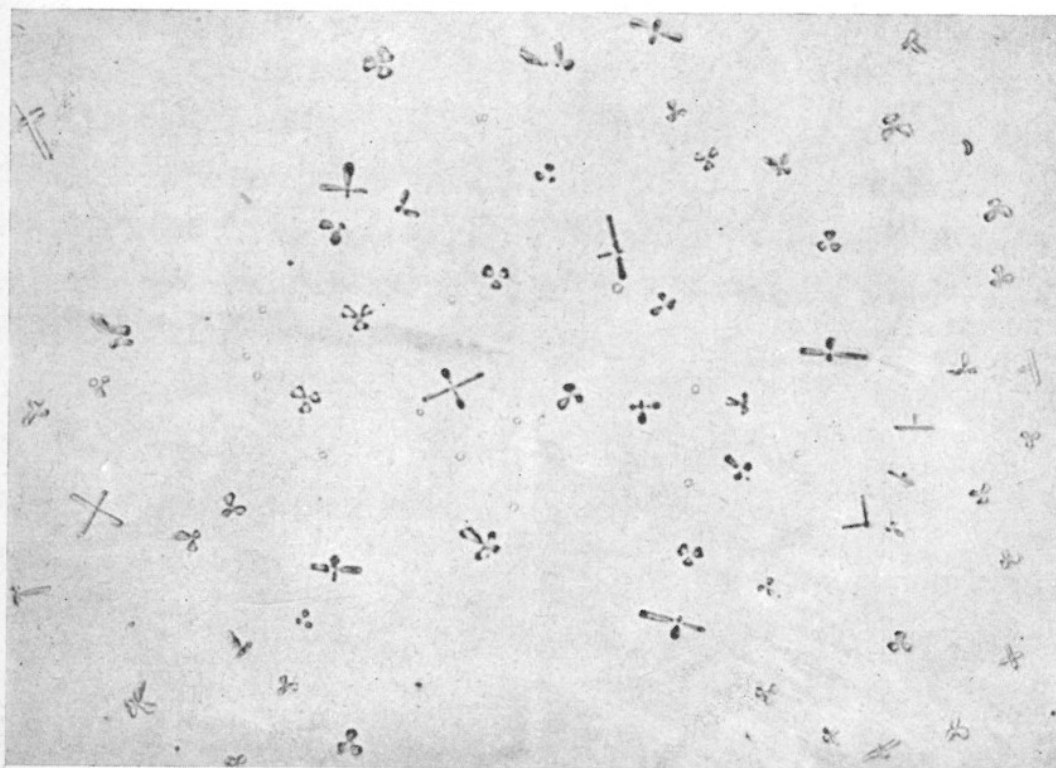


FIG. 2. — Cristalli di cloruro di berillio (400 X).

1 mg/cm³) depositata su di un vetrino portaoggetti che veniva messo ad essiccare in stufa a 100°. Il preparato, che essicca in pochi minuti, viene quindi osservato al microscopio con un ingrandimento di 400 diametri.

Nel caso del cloruro di alluminio si ha la formazione di aggregati cristallini pinniformi raggiati, che si raccolgono quasi esclusivamente in corrispondenza dei bordi della goccia, mentre il cloruro di berillio, nelle condizioni indicate, cristallizza sotto forma di sottili prismi che sempre si aggemmano o ortogonalmente, dando croci che mostrano spessissimo un braccio più lungo degli altri, o in forme tricuspidali in cui i tre prismetti sono rispettivamente sistemati con angolo di 120°.

Nella fig. 1 sono mostrati gli aggregati di cloruro di alluminio e nella fig. 2 i cristalli di cloruro di berillio. La microfotografia di cui alla fig. 1 è stata eseguita con un ingrandimento di 220 diametri allo scopo di mostrare meglio, facendo osservare un campo più esteso, l'abito degli aggregati. Tutte le altre microfotografie sono state ottenute con 400 ingrandimenti.

Data la grande igroscopicità dei cloruri di alluminio e di berillio, l'essiccazione delle loro soluzioni a temperatura ambiente riesce assai difficile e richiede lungo tempo. Ho quindi preferito adottare l'essiccamento in stufa a 100°, anche perchè le forme cristalline che si ottengono sono assai caratteristiche.

Nell'essiccazione a temperatura ambiente, effettuata ad esempio in maniera più rapida proiettando un getto d'aria sul vetrino, si ottengono dal cloruro di berillio — da quello di alluminio è assai difficile arrivare, sempre per la sua grande igroscopicità, a forme cristalline ben definite — ciuffi raggiati di sottili aghetti o lamine quadrangolari alquanto più spesse. Questi aggregati si trasformano in gran parte, quando si porta il preparato in stufa a 100° per la durata di circa 15 minuti, nei geminati a croce e a tricuspide precedentemente descritti. Ciò induce a pensare che i nostri geminati siano da ascrivere al cloruro di berillio anidro e gli altri aggregati a quello che cristallizza con quattro molecole d'acqua.

Tale ipotesi è suffragata da due altre osservazioni che ho potuto compiere, e cioè che talvolta i cristalli di cloruro di berillio ottenuti in stufa a 100° sono di colore giallognolo, il che concorda con quanto ripor-

tato da Hoffmann ⁽⁶⁾, e che essiccando il preparato a temperatura normale ma in ambiente fortemente disidratante (entro essiccatore ad anidride fosforica) si hanno gli stessi geminati che si ottengono dall'essiccamento in stufa.

Ho infine notato che con l'aumentare della diluizione, le dimensioni degli individui cristallini di cloruro di berillio vengono a diminuire.

Una volta accertato che i cloruri di alluminio e berillio danno, facendoli cristallizzare separatamente, cristalli ben differenziabili, sono passato a controllare se da una miscela dei due sali la cristallizzazione avvenga indipendentemente per ciascuno di essi. Ed infatti, procedendo nel solito modo, si nota nel preparato la formazione contemporanea e distinta sia degli aggregati di cloruro di alluminio che quella dei geminati di cloruro di berillio.

Per poter procedere al riconoscimento del berillio — in presenza o no dell'alluminio — nel precipitato ottenuto con l'aurintricarbossilato d'ammonio occorre quindi trasformare i metalli in esso contenuti nei rispettivi cloruri ed osservare al microscopio la soluzione di essi fatta essiccare su di un vetrino portaoggetti. Dopo varie prove ho adottato, come più rispondente allo scopo, il procedimento che viene di seguito descritto.

Si esegue la precipitazione con aurintricarbossilato d'ammonio secondo gli AA. proponenti ⁽¹⁾ e come indicato da Mellan ⁽⁷⁾, avendo cura che nella porzione di soluzione adoperata sia contenuto all'incirca 1 mg di cationi e facendo bollire per 2 minuti. Si lascia riposare per 10 minuti e si centrifuga quindi per 5 minuti a 4000 giri. Si lava due volte, sempre centrifugando, con 5 cm³ di soluzione 3N di acetato d'ammonio ed una terza con alcool etilico onde poter poi più facilmente essiccare il precipitato. La provetta della centrifuga vien quindi essiccata in stufa a 100° ed il precipitato secco si incenerisce su fiamma, avendo cura di non elevare troppo la temperatura, entro la stessa provetta da centrifuga, qualora si disponga di provette di vetro resistente alla fiamma, o in crogiolo di platino. Le ceneri si sciolgono in 2 cm³ di HCl dil. 1:1 facendo, se necessario, bollire sino

⁽⁶⁾ Lexicon der anorganischen Verbindungen, Bart, Leipzig 1910, vol. I, p. I, pag. 483.

⁽⁷⁾ IBERT MELLAN, Organic Reagents in Inorganic Analysis, The Blakiston Company, Philadelphia (U.S.A.) 1941, pag. 231.

a completa soluzione. Una goccia del liquido, posta su di un portaoggetti, si fa essiccare in stufa a 100° ed il preparato si osserva al microscopio con un ingrandimento di 400 diametri.

Operando nel modo soprariportato, ho innanzitutto osservato il comportamento dei precipitati derivanti dal trattamento separato dell'alluminio e del berillio. In entrambi i casi ho ottenuto le caratteristiche forme cristalline dei cloruri rispettivi, come si può vedere dall'osservazione delle figure 3 e 4.

Ho quindi operato su di 1 cm^3 di una soluzione contenente mg 0,1 di Be^{++} e mg 0,9 di Al^{+++} per centimetro cubo ed ho ottenuto i cristalli dei cloruri di alluminio e di berillio, in presenza l'uno dell'altro. La figura 5 mostra i risultati conseguiti in questo caso.

Accertata in tal modo la possibilità di svelare la presenza del berillio nel precipitato ottenuto con l'aurintricarbossilato d'ammonio, anche in concomitanza con l'alluminio, ho voluto osservare quale fosse la sensibilità del procedimento ed ho a tal scopo adoperato soluzioni contenenti quantità decrescenti di Be^{++} , sia in linea assoluta che in rapporto al tenore in Al^{+++} .

I risultati sono sempre stati positivi, anche per soluzioni — per la precipitazione ho adoperato ogni volta 1 cm^3 di soluzione — contenenti per ogni cm^3 mg 0,001 di Be^{++} e mg 0,999 di Al^{+++} . Nelle fig. 6, 7 e 8 sono illustrati i risultati stessi.

E' da tener presente che a mano a mano che la concentrazione in Be^{++} decresce, vengono a diminuire le dimensioni dei cristallini di cloruro di berillio, i quali inoltre non si riscontrano per tutta l'estensione del preparato, ma vengono a concentrarsi in zone limitate, di modo che, per le grandi diluizioni, occorre osservare accuratamente diversi preparati prima di poter con certezza esprimere un giudizio di assenza di Be^{++} .

Qualora poi si avesse a che fare con quantità minime sia di alluminio che di berillio, tali che sia molto piccolo il precipitato ottenuto, sarà opportuno aggiungere alla soluzione da saggiare 1 mg circa di Al^{+++} in modo da ottenere un precipitato abbondante che trascinerà con sè anche quel minimo precipitato dovuto al Be^{++} , sì che riesca poi possibile controllarne la presenza con l'osservazione al microscopio.

TAV. II.

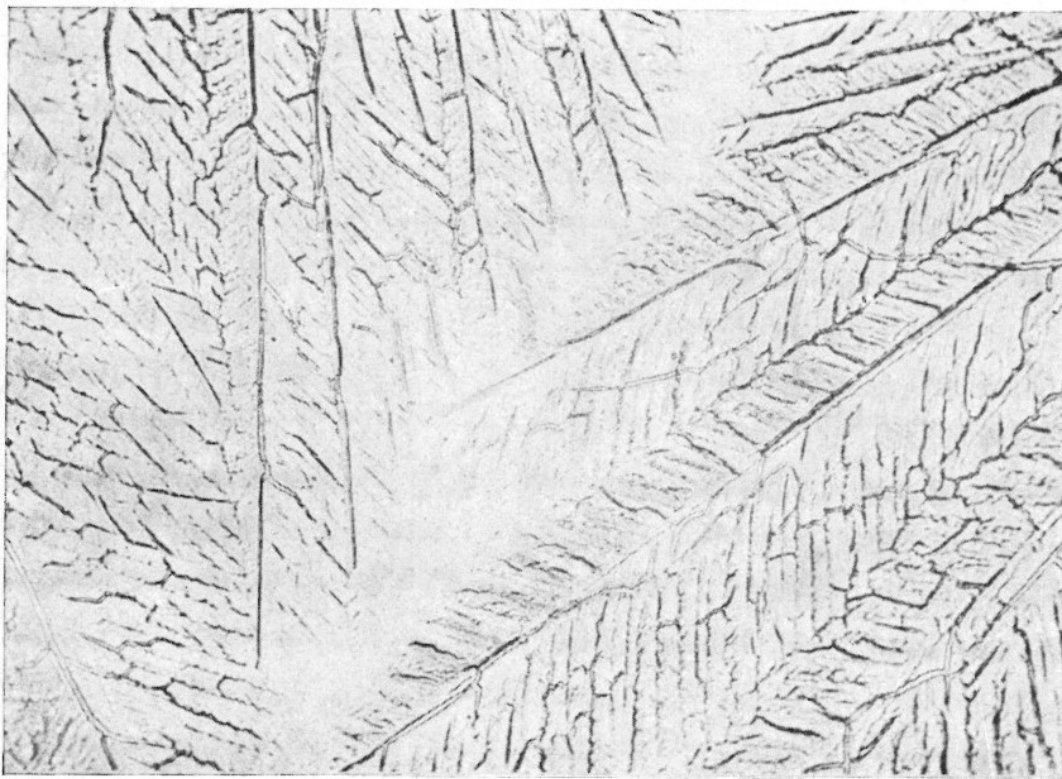


FIG. 3. — Aggregati di cloruro di alluminio ottenuti dal precipitato (400 X).

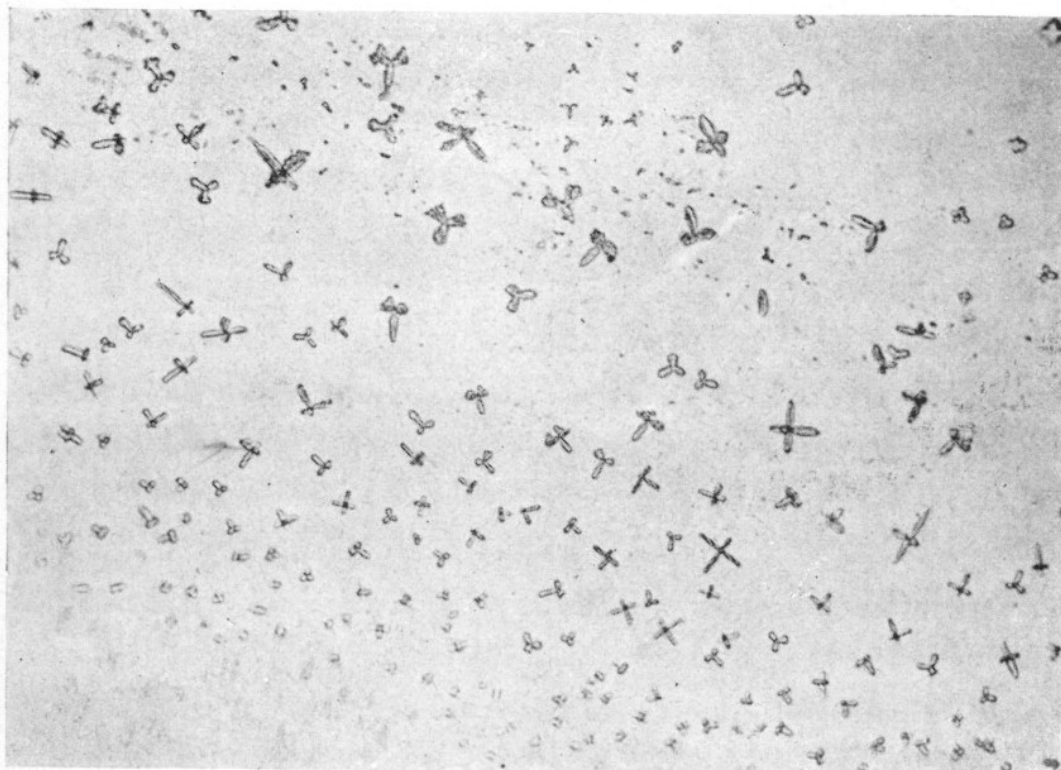


FIG. 4. — Cristalli di cloruro di berillio ottenuti dal precipitato (400 X)

TAV. III.

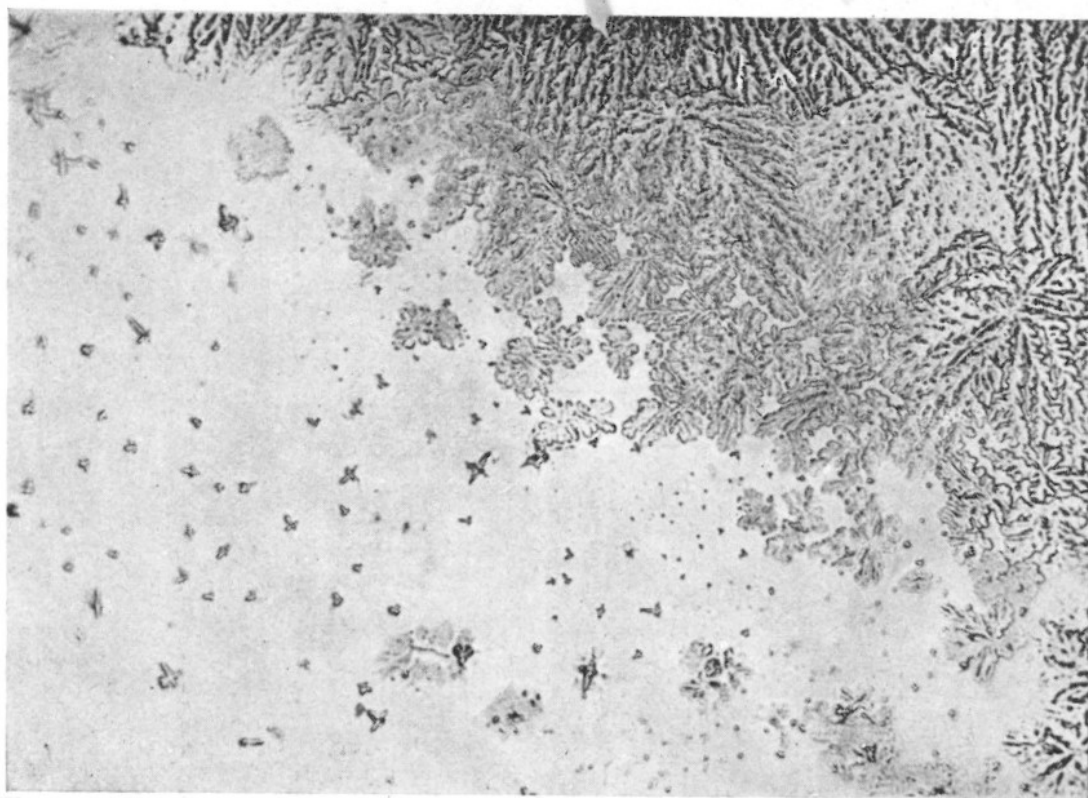


FIG. 5. — Aggregati di cloruro di alluminio e cristalli di cloruro di berillio
ottenuti dal precipitato in concomitanza (400 X).
Concentrazione: Be^{++} : mg $0,1/\text{cm}^3$ — Al^{+++} : mg $0,90/\text{cm}^3$.

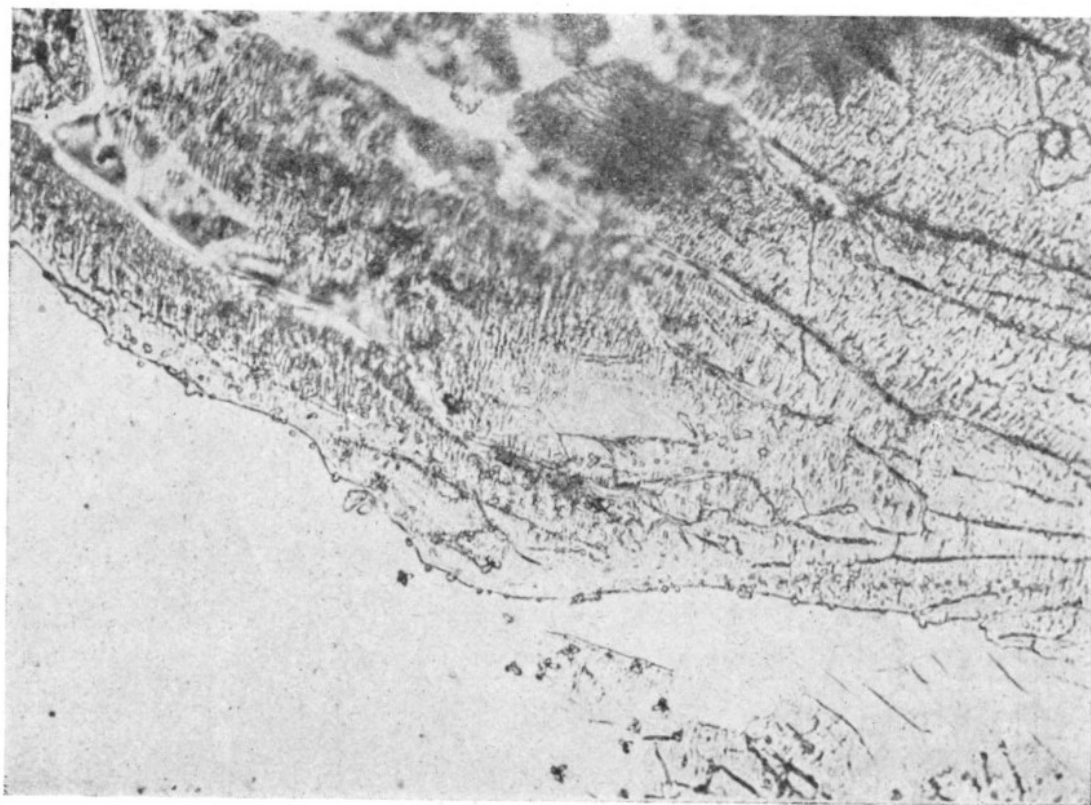


FIG. 6. — C. s.
Concentrazione: Be^{++} : mg $0,02/\text{cm}^3$ — Al^{+++} : mg $0,98/\text{cm}^3$ (400 X).

TAV. IV.

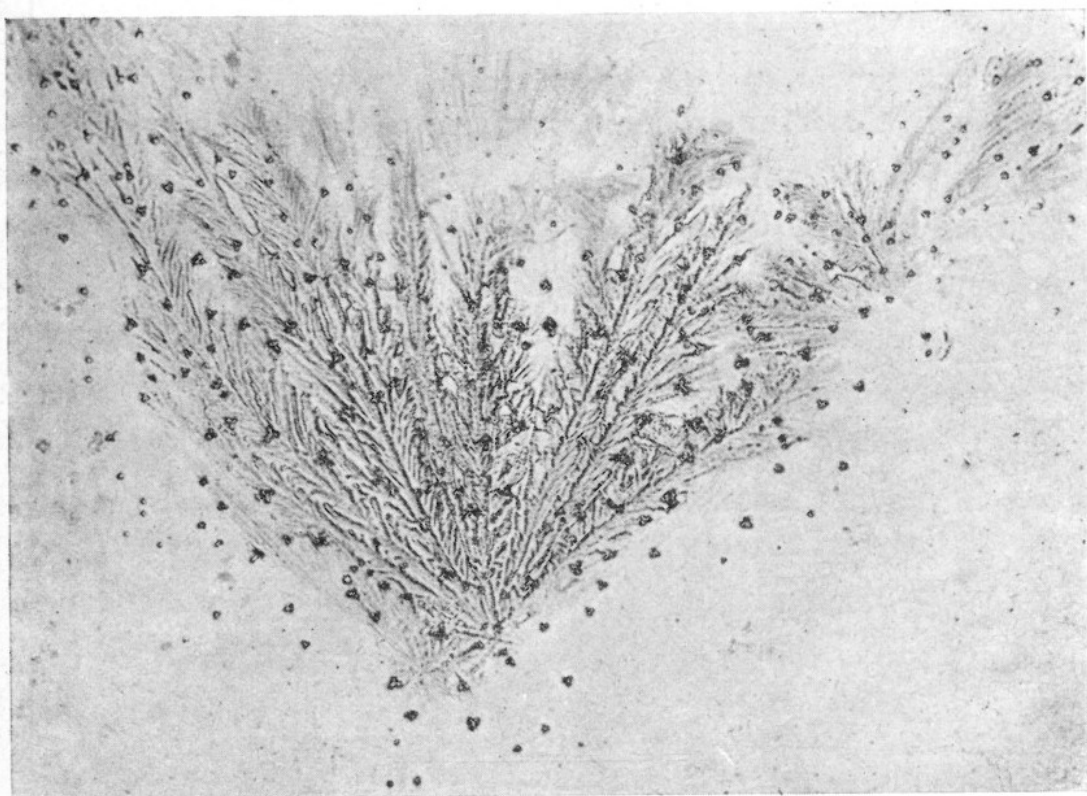


FIG. 7. — $\overline{\text{C}}$. s.
Concentrazione: Be^{++} : mg 0,01/cm³ — Al^{+++} : mg 0,99/cm³ (400 X).

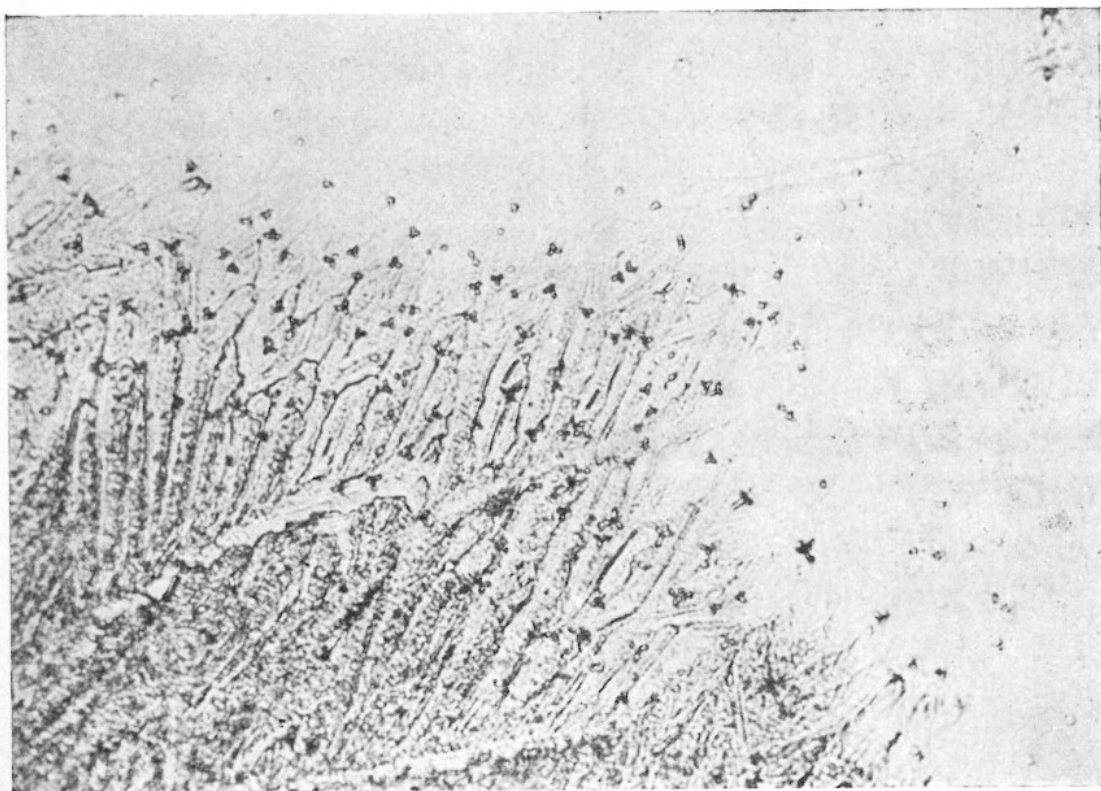


FIG. 8. — C. s.
Concentrazione: Be^{++} : mg 0,001/cm³ — Al^{+++} : mg 0,999/cm³ (400 X).

Non ho infine ritenuto necessario spingere oltre la ricerca verso quantità di Be^{++} ancora minori di quelle sperimentate, dato che esse in pratica non potrebbero arrecare sensibili disturbi anche nel dosaggio dell'alluminio in via colorimetrica. Si può però facilmente prevedere la possibilità di individuare nel precipitato ottenuto con l'aurintricarbossilato d'ammonio quantità di Be^{++} notevolmente inferiori a quelle messe in evidenza con la presente ricerca.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica. 9 nov. 1947.
