

CARLO GARAVELLI e FRANCO TONANI (\*)

## DETERMINAZIONE VOLUMETRICA DELL'ALLUMINIO NELLE ROCCE

Per lo più l'allumina viene dosata nelle rocce per differenza, e quando la si determina direttamente, ciò si fa per via ponderale. A questo scopo generalmente l'alluminio viene separato dagli altri metalli del III gruppo con il metodo della soda; il precipitante più usato è l'ammoniaca.

Queste procedure risultano sempre piuttosto lunghe e faticose, e perciò mal si prestano all'esecuzione di parecchie analisi in un tempo ragionevole; tale genere di difficoltà si fa sentire in modo particolare nel caso di laboratori, come quelli mineralogici e petrografico-geochimici, impegnati in una attività non solamente analitica.

D'altra parte l'uso di dare l'allumina per differenza è dannoso in linea di principio, non tanto per l'errore introdotto nei confronti dell'allumina stessa, quanto per il pericolo che tale determinazione per differenza serva ad « incassare », di regola, altri errori commessi nella determinazione o dei costituenti del III gruppo o del III gruppo totale.

Abbiamo pensato che avesse interesse realizzare un metodo volumetrico dotato dei requisiti necessari per essere impiegato normalmente nell'analisi delle rocce. Nella letteratura sono ricordati, oltre al classico metodo volumetrico indiretto con ossina, e ad un metodo di titolazione torbidimetrica sempre con ossina, anche alcuni metodi alcalimetrici, sia a due indicatori, sia per formazione di complessi.

S. Lacroix (1) ha riassunto lo stato delle conoscenze relative a quest'ultimo tipo di determinazione, imperniando una discussione critica dell'argomento sull'esame delle variazioni del pH durante

---

(\*) Gli autori pongono i loro nomi in ordine alfabetico.

la precipitazione dell'idrossido di alluminio a partire da un ambiente acido. Questo autore conclude proponendo un metodo basato su due titolazioni, una relativa alla « acidità libera » e l'altra relativa alla « acidità totale ». L'acidità libera è quella che si determina, con una soluzione titolata di alcali, dopo aver complessato con fluoruro sodico l'alluminio presente. L'acidità totale è invece quella che si determina nella soluzione tal quale, cioè senza aver complessato l'alluminio. Essa si determina per ritorno, titolando, con acido, la soda che resta dopo aver trattato a caldo la soluzione iniziale (allo scopo di distruggere i sali basici) con un eccesso di soluzione titolata di NaOH.

Sul piano della applicazione pratica, lo svantaggio principale di questa procedura sta in primo luogo nell'uso stesso di una soluzione titolata di alcali, ed in secondo luogo nella manipolazione a caldo di una soluzione con alcali in eccesso, e sia pure in assenza di ioni  $F^-$ , ma al cui titolo è in definitiva affidata la bontà del risultato.

Beck e Szabò (2) (3) titolano invece due aliquote di una soluzione di alluminato alcalino, la prima tal quale, la seconda dopo trattamento con fluoruro alcalino. La differenza corrisponde agli ossidrili liberati nella formazione di fluoalluminato, ed è quindi proporzionale al contenuto di alluminio. Gli autori mettono in guardia contro l'energico attacco dei recipienti di vetro da parte della soluzione alcalina da titolare, a causa dell'interferenza della silice, e raccomandano la protezione del vetro stesso con paraffina.

Il presente lavoro consiste anzitutto nella verifica sperimentale della possibilità di percepire con sufficiente esattezza se da una soluzione alcalina, per aggiunta di acido cloridrico, viene precipitato quantitativamente l'idrossido di alluminio, come è da aspettarsi secondo i dati di Lacroix. Non formandosi sali basici in tali condizioni, una volta consumata l'alcalinità in eccesso si è così in presenza di idrossido di alluminio puro. In secondo luogo è stato controllato se l'idrossido di alluminio così precipitato si trasforma o no quantitativamente in fluocomplesso, mettendo in libertà gli ossidrili corrispondenti. Verificato questo, la titolazione dell'alluminio diventa possibile senza dover usare soluzioni titolate di soda, operando su di una sola aliquota, e partendo direttamente da una soluzione di alluminato alcalino come quella che si ottiene dalla separazione con il metodo della soda. Una volta stabilito che

l'idrossido si trasforma quantitativamente in fluoalluminato, si è infine verificato che, in presenza di una debole quantità di alcali com'è quella che si libera durante questa reazione, non si ha un attacco dei recipienti di vetro capace di interferire nel risultato.

Ci sembra che queste circostanze annullino il vantaggio derivante al metodo a due titolazioni secondo Beck e Szabò dal far reagire il fluoruro sodico con gli ioni alluminato anzichè con l'idrossido precipitato.

Il metodo qui descritto sembra dunque vantaggioso rispetto ai due precedenti; la solubilizzazione dell'idrossido di alluminio da parte del fluoruro sodico è presumibilmente tanto più facile quanto meno grandi quantità di elettroliti presiedettero alla precipitazione dell'idrossido stesso.

#### Parte sperimentale.

Già secondo i risultati del Lacroix la fine della precipitazione dell'idrossido d'alluminio per acidificazione di una soluzione d'alluminato dovrebbe essere associata ad una variazione di pH abbastanza netta. Una indicazione ancor più precisa a questo riguardo proviene dalla pratica analitica della precipitazione quantitativa dell'idrossido d'alluminio, quale viene seguita per le determinazioni ponderali. Si sa infatti che la precipitazione è quantitativa ad un pH poco inferiore od uguale a 8, e che le prime percettibili perdite di alluminio come alluminato si hanno a partire da pH 9 (Lassieur).

Sulla base di questi dati si è scelta la fenolftaleina come indicatore del punto al quale la precipitazione dell'idrossido può ritenersi quantitativa. La figura 1 mostra il variare del pH in funzione della quantità di acido aggiunta alla soluzione di alluminato, e per comodità vi è anche indicato il comportamento dell'indicatore.

Il fatto saliente è che in uno stretto intervallo di pH viene decolorata la soluzione, mentre il precipitato resta ancora leggermente ma nettamente rosa. Ciò avviene felicemente proprio nel campo di pH intorno a 8 corrispondente alla precipitazione quantitativa dell'idrossido, corrispondenza che non solo nasce dalle considerazioni precedenti, ma è confermata dai risultati dell'esperienza analitica diretta. La fenolftaleina sembra dunque mantenersi sul

precipitato un colore corrispondente ad un pH più elevato di quello della soluzione che lo circonda, per una differenza stimabile ad  $1/3$  circa di unità pH. La possibilità di utilizzare questo fatto ci è stata suggerita dalle idee sulle reazioni del tipo di quella dello zirconio con l'alizarina (Pavelka).

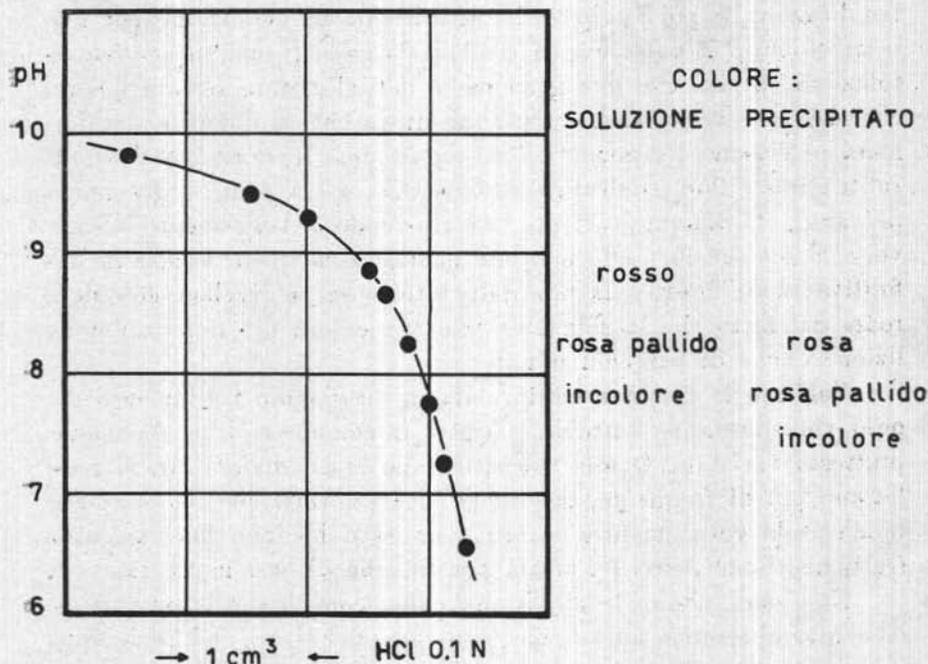


Fig. 1 - Variazioni del pH per aggiunta di acido cloridrico 0,1 N ad una soluzione di alluminato sodico.

Questo punto finale, che è stabile, è preceduto da un altro ristretto intervallo di pH (da 8,6 ad 8,8) in cui si ha decolorazione della soluzione con ritorno di colore.

Per ciò che riguarda il secondo punto essenziale, e cioè la trasformazione dell'idrossido in fluoalluminato, con liberazione della corrispondente quantità di ioni ossidrilici, si è trovato che la trasformazione è quantitativa.

Per ottenerla si fa bollire per due-tre minuti la soluzione neutralizzata nel modo descritto, in una bevuta, dopo avervi aggiunto da 1 a 2 grammi di fluoruro di sodio. Purtroppo la formazione quantitativa del fluoalluminato di regola non è immediata:

ad un primo trattamento viene liberata la quantità di ossidrilì corrispondente a circa il 95 % dell'alluminio presente.

Non si tratta però di prolungare il trattamento: insistendo nell'ebollizione non si ottiene che un progresso trascurabile della reazione, indipendentemente dalla quantità di fluoro aggiunto.

Se invece si titola con HCl 0,1 N fino a decolorazione della fenolftaleina, e poi si ripete il trattamento all'ebollizione per due o tre minuti, la soluzione si ricolora in rosso; una successiva titolazione mostra che una gran parte dell'alluminio residuo è stato complessato. Esperienze hanno mostrato che la quantità trasformata in ciascun trattamento è di regola una frazione costante (di solito circa il 95 %) dell'idrossido residuo, e ciò in un largo campo di valori. È dunque evidente che ripetendo il trattamento alcune volte si ottiene la trasformazione quantitativa in un tempo in definitiva assai breve; la fine della titolazione è rivelata con sicurezza dal fatto che la soluzione non si ricolora più dopo un'ebollizione anche di parecchi minuti.

Sebbene la frazione trasformata in un singolo trattamento sia ogni volta costante, tuttavia si tratta in complesso di un fenomeno piuttosto variabile. Quelle descritte sono le condizioni che si realizzano più di frequente, ma talora la trasformazione è completa in una sola volta, mentre in altri casi si richiedono fino ad otto trattamenti successivi (si tratta per fortuna di casi molto rari).

Non sono chiare le circostanze che controllano questi fenomeni: sembrerebbe ad es. che la natura del vetro del recipiente vi avesse una parte non trascurabile, benchè noi pensiamo sia più plausibile l'effetto dello stato in cui si trova l'idrossido.

Un elemento importante era infine lo stabilire l'interferenza della silice proveniente dall'attacco dei recipienti di vetro da parte delle soluzioni alcaline. Già si è detto che Beck e Szabò avevano trovato che tale interferenza era proibitiva nel caso del loro metodo, caratterizzato dalla manipolazione di soluzioni fortemente alcaline, tanto da rendere necessario l'uso di vetreria paraffinata. Nel metodo da noi proposto tale inconveniente non si verifica. Si è constatato che anche per ebollizioni di alcune ore della soluzione di fluoruro e fluoalluminato sodico (in cui tutta l'alcalinità presente è dovuta agli ossidrilì liberati nella formazione del fluocomplesso) non si hanno che piccoli errori: 0,3 cm<sup>3</sup> di HCl N/10 dopo 20' di ebollizione, una notte di riposo ed altre quattro ore e

mezzo di ebollizione continuata. La prova è stata effettuata in triplo, usando recipienti di vetro diverso.

Riassumendo, il metodo proposto nella presente nota è il seguente.

*Materiali per l'esecuzione dell'analisi:*

Soluzione 0,1 N HCl.

Fluoruro sodico P. A.

Soluzione alcoolica di fenolftaleina.

Soluz. di NaOH ca. 0,2 N (per ottenere event. la soluz. d'alluminato).

*Soluzioni di confronto impiegate:*

Soluzione  $\text{AlCl}_3$  : 10,21 mg  $\text{cm}^{-3}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (media di tre det. ponderali)

Soluzione di allume : 5,00 mg  $\text{cm}^{-3}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (preparata per pesata).

*Procedura:*

Alla soluzione di alluminato si aggiunge la soluz. di fenolftaleina fino al color rosso vivo. Si neutralizza con HCl fino a che la soluzione è incolora, mentre il precipitato resta debolmente colorato in rosa (pH 8).

Si porta all'ebollizione e si aggiungono rapidamente 1 o 2 grammi di fluoruro di sodio. Dopo due minuti di vivace ebollizione (la soluzione si è colorata in rosso vivo) si titola rapidamente a caldo, fino a decolorazione persistente. Si fa bollire altri due minuti: per lo più si ha di nuovo colorazione rossa, nel qual caso si ripete il procedimento.

Allorchè non si vede riapparire il colore rosso, si può considerare terminata la titolazione. L'ebollizione può allora prolungarsi ancora qualche minuto; per lo più si avrà al massimo una debole colorazione rosa, che comunque scompare alla prima goccia di HCl 0,1 N.

Sono state eseguite le seguenti determinazioni di controllo:

TABELLA I

Soluzione di $\text{AlCl}_3$		Soluzione di $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
mg $\text{Al}_2\text{O}_3$		mg $\text{Al}_2\text{O}_3$	
aggiunti	trovati	aggiunti	trovati
31.4	30.9	35.0	34.8
31.4	31.5	35.0	35.0
51.0	51.1	25.0	24.7
51.0	51.4	25.0	25.3
51.0	50.9	25.0	25.1
62.9	63.2	25.0	24.9
62.9	63.1	25.0	24.8
62.9	62.8	25.0	25.0
62.9	62.8	30.0	30.3
62.9	62.1	50.0	50.1
		65.0	64.3

Da questi dati appaiono già evidenti i pregi di riproducibilità del metodo. Essi sono ancor meglio messi in risalto da un confronto diretto con il metodo gravimetrico (precipitazione con ammoniaca e pesata come ossido).

TABELLA II

*Confronto delle determinazioni volumetriche e gravimetriche*

Soluzione di $\text{AlCl}_3$		Soluzione di $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
gravimetrico	volumetrico	gravimetrico	volumetrico
10,32 mg $\text{cm}^{-3}$	10,22 mg $\text{cm}^{-3}$	5,04 mg $\text{cm}^{-3}$	4,97 mg $\text{cm}^{-3}$
10,17	10,28	4,94	5,05
10,15	10,18	5,01	4,95
<u>10,21</u>	<u>10,23</u>	<u>5,00</u>	<u>4,99</u> medie

**Conclusioni.** — Sembra che il metodo, nella variante qui proposta, abbia una precisione largamente sufficiente perchè sia presa in considerazione la possibilità di applicarlo estesamente nell'analisi dei minerali e delle rocce.

Il vantaggio della rapidità renderebbe possibile la determinazione diretta dell'allumina come un uso corrente nell'analisi delle rocce. Infatti fra l'altro il metodo è anche piuttosto sensibile, cosicchè restando nel campo di precisione usuale nell'analisi di rocce si può partire da campioni dell'ordine di 200 mg; ad esempio operando su quantità così piccole la stessa separazione con soda dell'alluminio dai metalli del terzo gruppo è più rapida.

Separando l'alluminio sotto forma di soluzione di alluminato si elimina l'interferenza degli idrossidi dei metalli, come il titanio, che partecipano alla medesima reazione col fluoruro, ed i quali pertanto verrebbero titolati quantitativamente nelle stesse condizioni.

*Firenze, Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica della Università  
Centro di studio per la Geochimica e la Mineralogia del C. N. R. - 1954.*

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) S. LACROIX, *Anal. Chim. Acta*, I, 1947.
- (2) M. BECK (Univ. Szeged, Hung.) *Magyar. Kém. Folyóirat* 56, 1950. Riassunto in *Chem. Abstr.*
- (3) M. BECK e Z. G. SZABÓ, *Anal. Chim. Acta*, VI, 1952, 316.