

F. TONANI

RICERCHE DI METODOLOGIA GEOCHIMICA -
V: OSSERVAZIONI SUL DOSAGGIO DEL FLUORO
CON IL METODO DI WILLARD E WINTER

Ai fini delle ricerche geochimiche sul fluoro il metodo di Willard e Winter è stato esaminato sotto il punto di vista della necessità di ottenere risultati attendibili in senso assoluto, per materiali disparati. Esso è un buon metodo quando si tratta di stabilire in materiali diversissimi il giusto ordine di grandezza del contenuto di fluoro, specialmente per piccolissime concentrazioni. Vi sono tuttavia difficoltà da superare per il dosaggio del fluoro in generale, sia quanto alla titolazione sia quanto alla separazione di questo elemento.

La titolazione del fluoro con il metodo del nitrato di torio sembra soggetta a cause di errore di due tipi. In soluzioni molto diluite vi sono errori dovuti alla dominante importanza dei fenomeni d'idrolisi nella formazione delle lacche colorate rivelatrici del punto finale; in soluzioni più concentrate gli errori sono dovuti all'interferenza del precipitato di ThF_4 nella formazione della lacca di torio ed alizarina S, o addirittura all'adsorbimento dell'indicatore da parte del precipitato stesso.

Fra i due tipi di procedura corrispondentemente possibili è stata alla fine adottata quella consistente nel portare alla titolazione le soluzioni più concentrate.

Per ovviare all'adsorbimento che si verifica in tali condizioni da parte del precipitato, questo può essere centrifugato.

Se si è aggiunto un eccesso di torio, questo può così venir titolato nella soluzione limpida: si distrugge in tal caso la lacca di torio ed alizarina S (ed in parte anche il prodotto di adsorbimento sul precipitato di fluoruro di torio) con un eccesso di versene, quindi si titola di nuovo con torio.

In procedure di questo tipo la natura ionica delle soluzioni può venire controllata dalla quantità dello stesso tampone (acido monoclo-

roacetico e soda), che serve a mantenere il pH al valore opportuno per la titolazione (3,0) entro strettissimi limiti. E' a questo patto che nell'analisi di categorie eterogenee di materiali si possono omettere le manipolazioni intese a separare i costituenti che distillano con il fluoro (HCl, H₂S), e che influiscono sulla natura ionica della soluzione.

La separazione e titolazione di una certa quantità di fluoro danno sempre un risultato inferiore a quello prevedibile per la titolazione della corrispondente quantità di fluoruro. Sembra che ciò dipenda dalla natura del distillato e non da incompleta distillazione. Occorre perciò in generale servirsi di un fattore empirico. Il metodo, come detto all'inizio, è molto attendibile in senso assoluto per piccolissime quantità di fluoro.