

ELIO MATTEUCCI

ANALISI RAPIDA DI MINERALI DI ZINCO
PER VIA COMPLESSOMETRICO - AMPEROMETRICA (*)

(Nota Preliminare)

Riassunto. — Vengono sperimentalmente verificate le caratteristiche di esattezza e precisione del metodo complessometrico-amperometrico applicato alla titolazione di zinco, cadmio, ferro, manganese, utilizzando la variazione dell'altezza dell'onda catodica nel corso della titolazione dei singoli elementi con l'EDTA.

Le esperienze sono condotte su soluzioni sia ad un solo che a due componenti.

Il ferro è stato determinato allo stato di ione ferroso, anticipando i risultati di un lavoro in corso di elaborazione.

Per la titolazione dello zinco in presenza del cadmio si sono ottenuti risultati soddisfacenti tenendo conto di un opportuno termine di correzione.

La determinazione del cadmio in presenza di zinco avviene secondo una variante del metodo polarografico dello standard interno.

I risultati di tutte le esperienze sono soddisfacenti; essi permettono di affermare che gli errori analitici assoluti (per la media di quattro determinazioni), nel caso più sfavorevole, sono dell'ordine di $\pm 0,3\%$ ed incoraggiano quindi a proseguire la ricerca tendente a definire un metodo di analisi rapida completa per minerali di zinco, senza separazioni dei quattro metalli.

Introduzione.

Nella presente nota riferisco i primi risultati ottenuti nelle esperienze condotte allo scopo di controllare la validità del metodo basato sulla utilizzazione dell'elettrodo a goccia di mercurio, quale rivelatore del punto di equivalenza di alcune titolazioni complessometriche, metodo che assume il nome di complessometrico-amperometrico perchè la fine della reazione viene determinata per mezzo di misure di intensità della corrente di diffusione.

Le titolazioni sono quelle di zinco, cadmio, ferro e manganese, sia isolati, sia in soluzioni che ne contengono contemporaneamente due, e

(*) Le determinazioni sono state eseguite nei laboratori dell'Istituto di Mineralogia, Geologia e Giacimenti minerali del Politecnico di Torino, diretto dal Prof. Antonio Cavinato.

sono condotte usando una soluzione di sale disodico dell' EDTA 0,1 M il cui titolo è fissato per pesata [13].

Titolazioni amperometriche di zinco e di cadmio con complessone sono state studiate da R. PRIBIL e B. MATYSKA [10]; D. PICKLES e C. C. WASHBROOK [9] espongono un procedimento amperometrico per la determinazione dello zinco con EDTA nei lubrificanti, previa separazione degli elementi che lo accompagnano. G. MICHEL [8] titola separatamente gli ioni zinco, cadmio e manganese servendosi dell' onda anodica dell' EDTA in eccesso. Per determinare amperometricamente l' EDTA, W. S. WISE e N. C. SCHMIDT [18] osservano la diminuzione dell' onda anodica, durante la titolazione con ioni zinco.

R. N. ADAMS [1] ed N. TANAKA, I. I. OIWA e M. KODAMA [16] hanno studiate le determinazioni di cadmio con etilendiaminotetraacetato bisodico sia con metodo amperometrico classico sia con metodo potenziometrico a corrente costante definendone le caratteristiche e precisandone le condizioni.

C. N. REILLEY, W. G. SCRIBNER e C. TEMPLE [11] hanno determinato per via amperometrica il manganese (II), in presenza di ferro (III), servendosi della reazione indicatrice anodica dell' eccesso di EDTA.

La letteratura non contiene però dati sufficienti a rendere conto di quali siano le possibilità dei metodi di titolazione proposti, in fatto di esattezza e precisione.

Ritenendo che la conoscenza di tali dati abbia invece notevole importanza in vista di fini applicativi, ho eseguito alcune titolazioni preliminari atte a fornire informazioni in proposito.

Incoraggiato dai risultati esposti nelle pagine seguenti, ho iniziato a sviluppare la ricerca nella direzione della messa a punto di un procedimento per la determinazione degli elementi metallici principali dei minerali di zinco; procedimento cui la eliminazione delle separazioni ordinariamente necessarie o, quanto meno la riduzione del loro numero al minimo, conferisca rapidità.

Descrizione del dispositivo di misura utilizzato e del procedimento seguito.

La soluzione di cui si vogliono determinare le concentrazioni dei singoli ioni è posta in un bicchiere chiuso da un tappo a più fori, attraverso ai quali passano:

- 1) l'elettrodo a goccia di mercurio immerso nella soluzione;
- 2) un ponte di agar-agar saturato da cloruro potassico, determinante la connessione elettrolitica tra la soluzione ed un elettrodo saturo a calomelano;
- 3) un adduttore di gas connettabile con una bombola di azoto;
- 4) la punta di una buretta molto precisa e con graduazione sensibile.

L'agitazione del liquido è assicurata a mezzo di agitatore magnetico.

I due elettrodi fanno capo ad un polarografo tipo PO 3 della Radiometer di Copenhagen.

Ad ogni aggiunta di soluzione titolata complessante vengono effettuate due misure di intensità della corrente di diffusione, ognuna a potenziale costante: la prima al potenziale di base, cui corrisponde una corrente i_B indipendente dalla concentrazione dello ione considerato; la seconda al potenziale di testa, in corrispondenza del quale si instaura una corrente i_T funzione della concentrazione dello ione libero. Ogni misura viene eseguita registrando graficamente la corrispondente posizione del galvanometro (H_B ed H_T rispettivamente per i_B ed i_T) e si ottiene in definitiva una serie di gradini di altezza decrescente, al procedere della titolazione, fino al punto finale.

Al di là di questo, l'altezza dei gradini diventa costante e molto bassa (fig. 1).

Nelle titolazioni amperometriche convenzionali, il modo di condurre le misure differisce di solito da quello descritto perchè la posizione H_B del galvanometro al potenziale di base viene registrata, una volta per tutte, all'inizio dell'esperienza; ad ogni aggiunta di una aliquota di soluzione titolante, si registrano solo le posizioni (H_T) dello strumento al potenziale di testa [12]. Operando in tal modo si considera costante, per tutta la durata della determinazione analitica, la corrente di base, ma ciò non è esatto.

Variazioni di temperatura del liquido, dato che non si operi in termostato, e variazioni incontrollate di concentrazione dell'ossigeno nella soluzione, tra una misura e la successiva, sono causa di modificazione della corrente di base.

Ma si deve altresì tener presente che durante la titolazione complessometrica di soluzioni contenenti più ioni metallici si determinano equilibri multipli tra gli ioni liberi, i loro complessionati e l'EDTA per ef-

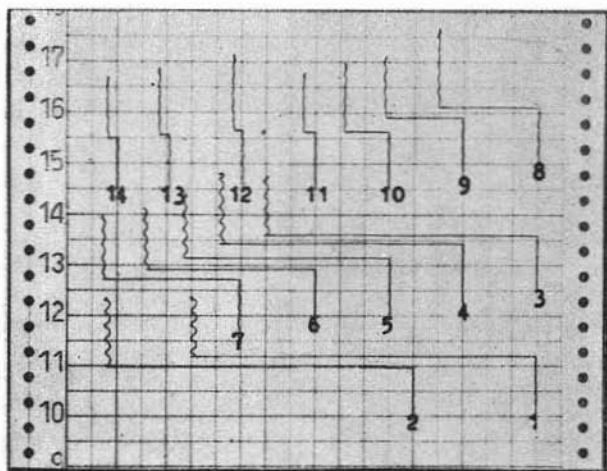


Fig. 1. — Amperogramma: ad ogni gradino corrisponde una coppia di misure amperometriche (H_B a destra ed H_T a sinistra) ed un volume di soluzione titolante crescente nell'ordine della numerazione. (N.B. La numerazione a sinistra è priva di significato).

fetto delle cui variazioni, che continuano al di là del punto di equivalenza stechiometrico di ogni ione, la posizione (H_B) del galvanometro, al potenziale di base di ognuno dei metalli, varia con continuità.

Soprattutto dunque nel caso di titolazioni successive di più ioni, col metodo complessometrico-amperometrico, ed in particolare quando si opera alle alte sensibilità, si rende necessario seguire il procedimento di misura che ho indicato sopra poichè assicura una maggiore precisione delle determinazioni, sia pure a scapito del tempo necessario per l'analisi.

Il punto finale della reazione complessometrica si determina costruendo un diagramma sensibile $\Delta H, V$ ($\Delta H = H_T - H_B$; $V =$ volume di soluzione titolante letto) ⁽¹⁾ ed, operando con soluzione titolante 0,1 M nelle condizioni sperimentali che saranno indicate più avanti, non è necessaria la correzione di volume [5].

⁽¹⁾ Mantenendo costanti le caratteristiche delle misure polarografiche (capillare, sensibilità, ecc.) non è necessario risalire alle correnti di diffusione.

E' opportuno rilevare che i valori di ΔH hanno dipendenza lineare dalla concentrazione dello ione libero solo in un campo di valori strettamente limitato per il potenziale di testa; invece il potenziale di base è passibile di più grandi variazioni.

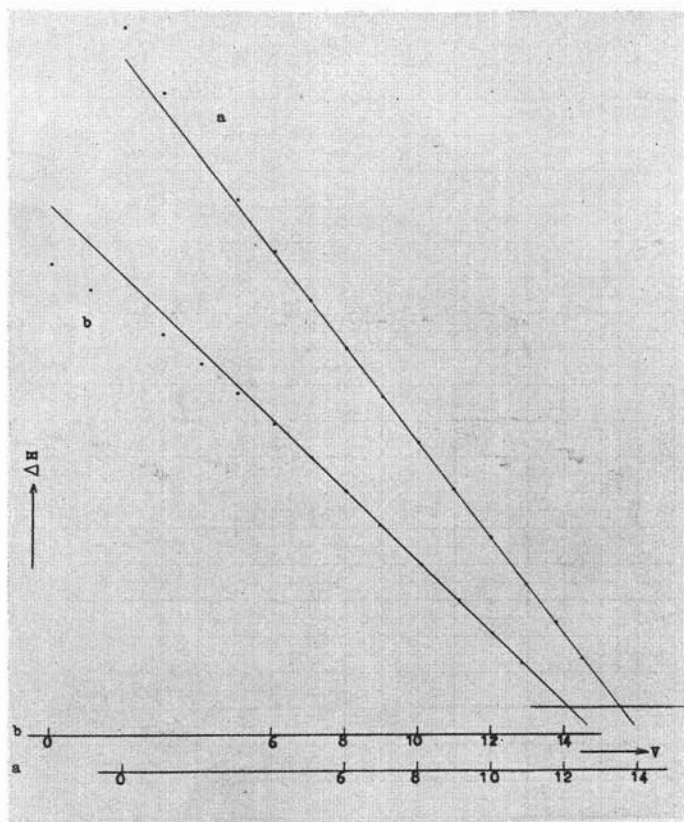


Fig. 2. — Influenza del valore del potenziale di testa sull'andamento dei diagrammi $\Delta H, V$. Determinazione di zinco: misure eseguite ponendo il potenziale di testa: *a*) a $-1,20$ Volt (e.c.s.); *b*) a $-1,05$ Volt (e.c.s.). Si noti: anche i valori del punto di equivalenza sono inesatti e non coincidono.

Nella fig. 2 è messo in evidenza, nel caso della titolazione di una soluzione di zinco, come si discostino dall'andamento rettilineo i valori alti di ΔH , se il potenziale di testa viene assunto rispettivamente troppo alto (*a*) o troppo basso (*b*). La fig. 3 dimostra, nel caso di una determinazione di ferro(II), che uno spostamento del potenziale di base di ben $0,1$ V (e.c.s.) non ha influenza sulla linearità del diagramma.

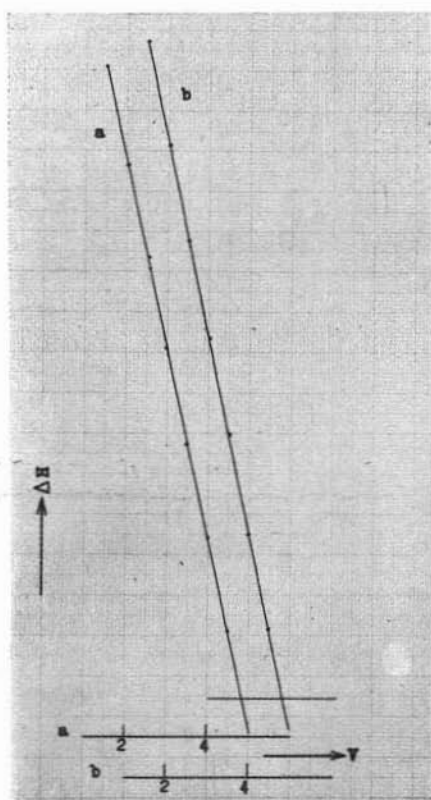


Fig. 3. — Il valore del potenziale di base non influisce sull'andamento dei diagrammi $\Delta H, V$. Determinazione di ferro(II): misure condotte con potenziale di base: a) a $-1,30$ Volt (e.e.s.); b) a $-1,20$ Volt (e.e.s.).

Nella tabella I sono riportati i valori dei potenziali di base e di testa determinati nelle condizioni di esperienza adottate.

TABELLA I.

Ione	Potenziale di base in Volt (e. e. s.)	Potenziale di testa in Volt (e. e. s.)
Cd^{2+}	$-0,55$	$-0,70$
Zn^{2+}	$-0,90$	$-1,10$
Fe^{2+}	$-1,20 \div -1,30$	$-1,45$
Mn^{2+}	$-1,40 \div -1,45$	$-1,55$

Condizioni sperimentali.

Studiando le condizioni sperimentali si è tenuta presente l'esigenza di assicurare un ambiente in cui possano coesistere zinco, cadmio, ferro e manganese e tale che permetta la formazione di complessi stabili dei quattro relativi ioni con l'EDTA, senza che sia necessario modificare mai le caratteristiche della soluzione durante la titolazione multipla.

Considerando che il manganese allo stato di ione bivalente (Mn^{2+}) viene ridotto polarograficamente ad un potenziale vicino a quello di riduzione dell'idrogenione, si imponeva la necessità di operare in presenza della più bassa acidità possibile.

Tenendo conto delle osservazioni di G. SCHWARZENBACH [13] e di altri AA. [2, 3] relative all'ambiente utile ai fini del dosamento complessometrico del ferro trivalente, si è riconosciuta l'opportunità di titolare questo elemento allo stato di ione ferroso, onde poter utilizzare il tampone acetico ad un $pH \sim 5$. In tale mezzo tutti gli ioni che sono oggetto della presente indagine sono mantenuti in soluzione.

Si è scelto l'acetato potassico, anziché quello sodico, perché il potenziale polarografico di riduzione del potassio è più negativo di quello dello ione sodio.

La presenza però dello ione acetico determina la comparsa di un massimo di corrente in prossimità del potenziale di testa degli ioni e si è perciò dovuti ricorrere alla aggiunta di discrete quantità di cloruro potassico, atte a deprimere, almeno parzialmente, i massimi polarografici [5] ed a portare ad un adatto valore la conducibilità specifica della soluzione.

La soppressione dell'anomalia dei gradini è stata ottenuta a mezzo di metilcellulosa solubile [5] addizionata in piccole quantità.

Infine, allo scopo di mantenere il ferro allo stato ferroso, si è ricorsi all'acido ascorbico [13] aggiunto in piccolo eccesso, allo stato solido; durante la titolazione è stata mantenuta una corrente di azoto.

Per semplificare le operazioni di preparazione della soluzione da titolare, si è utilizzata una soluzione base costituita di gr/1 74,5 di cloruro potassico, gr/1 20 di acetato potassico e gr/1 0,05 di metilcellulosa.

Nel bicchiere da titolazione vengono posti: un'aliquota della soluzione di cui si vuole misurare la concentrazione, ml 100 di soluzione base ed una quantità di acqua tale da portare il liquido ad un volume di ml 170, nonchè l'acido ascorbico, quando necessario.

In tal modo si ottiene una soluzione che soddisfa alla condizione prefissata.

Si deve rilevare che la sua forza ionica si aggira sul valore $\mu=0,7$.

I prelevamenti di soluzione da titolare e di soluzione complessante per la titolazione sono stati fatti a temperatura di $20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Il bicchiere da titolazione è stato lasciato a temperatura ambiente.

Per tutte le determinazioni amperometriche si è usato il medesimo capillare e pertanto non è necessario riferirne le caratteristiche.

Determinazioni in soluzioni ad un solo componente.

Sono state condotte alcune misure su soluzioni ognuna delle quali contenente uno solo dei quattro ioni presi in esame. Ciò allo scopo di procurarsi dati atti ad escludere preliminarmente che il procedimento racchiudesse in sé cause di errori sistematici superiori alla tolleranza delle determinazioni analitiche.

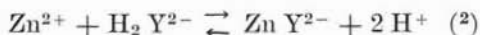
I valori ottenuti forniscono la desiderata indicazione e sono messi in evidenza nelle tabelle che seguono.

Le percentuali che vi figurano rappresentano il per cento in metallo contenuto in un supposto minerale e si calcolano, determinato il titolo della soluzione, ammettendo ⁽¹⁾ che essa soluzione sia stata ottenuta per dissoluzione di gr 1 di minerale e portando il liquido a ml 100.

Nelle tabelle sono anche raccolti (calcolati nel modo noto) i valori della media (\bar{x}), degli scarti quadratici medi sia per la singola determinazione (s) sia per la media ($s_{\bar{x}}$) e degli errori relativi percentuali sia per una determinazione (C) che per la media (E), nonché, per comodità di confronto, il tenore reale del campione.

Zinco.

Secondo le esperienze di C. N. REILLEY e collaboratori [11] lo zinco tra $\text{pH} = 4$ e $\text{pH} = 9,1$ forma con EDTA un complesso stabile, mentre a $\text{pH} = 2$ tale complesso è indicato come «veramente debole». Al $\text{pH} \sim 5$ assunto per condurre le presenti titolazioni, dunque l'equilibrio

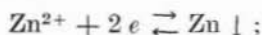


è spostato quantitativamente a destra.

⁽¹⁾ Tale supposizione è necessaria per poter confrontare valori determinati operando su quantità assolute di metallo diverse; ed è lecita perchè rispecchia un modo di procedere effettivamente realizzabile nel caso di analisi di minerali.

⁽²⁾ L'acido etilendiaminotetraacetico è indicato da G. Schwarzenbach con H_4Y ; a $\text{pH} = 4 \div 5$ è stabile il suo ione H_2Y^{2-} .

La reazione indicatrice è:



la si può rilevare al potenziale $-1,10$ Volt (e.c.s.).

La determinazione dello zinco, ripetuta quattro volte su aliquote variabili tra ml 5 e ml 20 di soluzione titolata ($T_{\text{Zn}} = 0,0037226$) ⁽¹⁾, il cui titolo è stato fissato per pesata di metallo puro, ha condotto ai risultati raccolti nella tabella II.

TABELLA II.

Determinazione N.°	x (% Zn)	\bar{x}	s	$s_{\bar{x}}$	C	E
1	37,40					
2	37,36					
3	37,41	37,34	0,06	0,03	0,16	0,08
4	37,30					

Tenore reale del campione: 37,23%

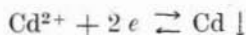
Cadmio.

Anche il cadmio a pH compresi tra 4 e 9,1 forma un complesso stabile [11] secondo la reazione



reazione che viene sfruttata per la titolazione.

La riduzione polarografica del cadmio



viene rilevata a $-0,70$ Volt (e. c.s.) e serve ad indicare la fine della reazione complessometrica.

Le quattro titolazioni eseguite su di una soluzione di cadmio ($T_{\text{Cd}} = 0,0037582$), preparata sciogliendo un peso noto di metallo puro, corrispondono a prelievi compresi tra ml 10 e ml 25.

La tabella III riporta i valori relativi alle determinazioni.

⁽¹⁾ T_{Zn} è il titolo della soluzione espresso in grammi di zinco per millilitro.

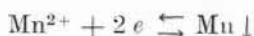
TABELLA III.

Determinazione N.º	x (% Cd)	\bar{x}	s	$s_{\bar{x}}$	C	E
1	37,42					
2	37,57					
3	37,50	37,51	0,07	0,03	0,18	0,09
4	37,56					

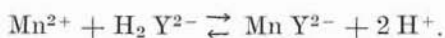
Tenore reale del campione: 37,58%

Manganese.

Per la titolazione del manganese si sfrutta la sua riduzione catodica



che si osserva al potenziale $-1,55$ Volt (e.c.s.) e funziona da reazione atta ad indicare il punto finale della reazione di titolazione



Il complesso cui quest'ultima da luogo è stabile per pH compresi tra 2 e 9,1 [11].

Pure quattro volte sono state ripetute le determinazioni del manganese utilizzando una soluzione titolata ($T_{\text{Mn}} = 0,0030538$) ottenuta in modo analogo a quella dello zinco e del cadmio; ne sono state prelevate aliquote variabili tra ml 10 e ml 20. Durante la determinazione il manganese è stato mantenuto allo stato di Mn(II) dall'acido ascorbico ed operando in atmosfera di azoto.

I risultati delle determinazioni sono raccolti nella tabella IV.

TABELLA IV.

Determinazione N.º	x (% Mn)	\bar{x}	s	$s_{\bar{x}}$	C	E
1	30,56					
2	30,62					
3	30,58	30,59	0,03	0,015	0,10	0,05
4	30,62					

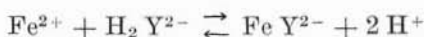
Tenore reale del campione: 30,54%

Ferro.

Il ferro viene comunemente titolato allo stato di ione ferrico e le condizioni di tali titolazioni sono state studiate da diversi Autori [p. es.: 3, 4, 15, 17]. Non mi risulta invece che l'attenzione sia stata rivolta alla titolazione complessometrica dello ione ferroso.

Nel campo delle titolazioni complessometrico-amperometriche C. N. REILLEY e collaboratori [11] titolano il ferro allo stato ferrico; mentre lo studio degli equilibri e delle curve polarografiche di Fe(II) e Fe(III) complessati con EDTA è stato condotto sia da G. SCHWARZENBACH ed J. HELLER [14] che da I. M. KOLTHOFF e C. AUERBACH [6].

La titolazione complessometrico-amperometrica del ferro(II) che ho intrapreso con buoni risultati ⁽¹⁾ si basa sulle reazioni



ed



La prima conduce ad un complesso la cui costante di stabilità è $K_{\text{Fe(II)}} = 10^{14,33}$ (per $t=20^\circ\text{C}$; $\mu=0,1$; $\text{pH} > 11,5$) [13] ancora stabile nel campo di $\text{pH} = 5$. La seconda rappresenta la riduzione catodica del Fe(II) e si rende evidente a $-1,45$ Volt (e.c.s.).

La soluzione titolata ($T_{\text{Fe}} = 0,0011186$) è stata preparata per dissoluzione di una quantità pesata di Fe_2O_3 puro. Le determinazioni condotte sono cinque, corrispondenti ad aliquote variabili tra ml 5 e ml 25. Si è operato in condizioni analoghe a quelle esposte per il manganese in modo da mantenere il ferro allo stato di Fe(II).

Nella tabella V sono esposti i valori ottenuti.

TABELLA V.

Determinazione N.º	x (% Fe)	\bar{x}	s	$s_{\bar{x}}$	C	E
1	11,25					
2	11,23					
3	11,18	11,21	0,03	0,01	0,27	0,09
4	11,20					
5	11,18					

Tenore reale del campione: 11,19%

⁽¹⁾ Il relativo lavoro è in corso di elaborazione, ma qui ne viene anticipata una applicazione ed i relativi risultati analitici.

Titolazioni successive in soluzioni a più componenti.

Le determinazioni successive di più ioni presenti in una stessa soluzione sono rese possibili dal metodo complessometrico-amperometrico per due circostanze che gli sono caratteristiche:

I) L' EDTA, reattivo di bassa selettività, produce, con gli ioni metallici, complessi la cui costante di stabilità $K_{M^r} = \frac{[MY^{r-4}]}{[M^r] \cdot [Y^{4-}]}$ è diversa e caratteristica per i diversi metalli.

L'ordine di complessazione degli ioni copresenti è lo stesso di quello decrescente delle costanti di stabilità. Questa regola è stata dimostrata per le serie (Pb > Ca > Mg), (Mn > Ca > Mg), (Bi > Ca > Mg), (Ni > Ca > Mg), da REILLEY e collaboratori [11] e viene confermata nel presente lavoro per la serie (Zn > Fe). E' lecito dedurre che anche l'ordine di titolazione è lo stesso.

II) L' elettrodo a goccia di mercurio è un rivelatore del punto finale di titolazione, tale che non altera nè lo stato chimico, nè lo stato fisico della soluzione. Dopo che ha rivelato il punto finale della reazione tra il complesso ed il metallo cui corrisponde la più alta costante di stabilità, ad un determinato potenziale, tale elettrodo è in grado, modificato il potenziale, di rivelare, nello stesso liquido, il decorso della analoga reazione interessante un secondo metallo che segua il primo nella scala delle costanti di stabilità dei complessi.

Le interazioni esercitate dagli ioni presenti, durante il decorso delle titolazioni successive, dipendono, in intensità, dai rapporti di concentrazione molare di questi; esse si risolvono, ai fini delle titolazioni, in una incompletezza più o meno grande della reazione dello ione che viene complessato per primo.

I relativi diagrammi $\Delta H, V$, nei tratti vicini al punto finale della prima titolazione, non saranno costituiti da due bracci rettilinei confluenti in un punto, ma da una curva che li raccorda. Si ovvia all' inconveniente conducendo le misure di ΔH per valori di V abbastanza lontani dal punto di equivalenza, sia in difetto che in eccesso (fig. 4 a).

Tuttavia la causa di errore permane ed è caratteristica dei casi di titolazione successiva di due ioni le cui costanti di stabilità distino da uno a due ordini di grandezza; l'errore assume valori sensibili a fini analitici solo nei casi in cui lo ione cui corrisponde il complesso meno stabile, sia presente ad una concentrazione molare relativamente elevata.

Nei casi di titolazione successiva di due ioni, le cui costanti di stabilità siano più vicine, si ha un'altra causa di errore: la sostanza complessante introdotta si ripartisce fin dall'inizio tra i due ioni dimodochè ogni ΔH misurato corrisponde ad un volume di soluzione titolante minore di quello letto; tanto minore quanto più vicine sono le costanti

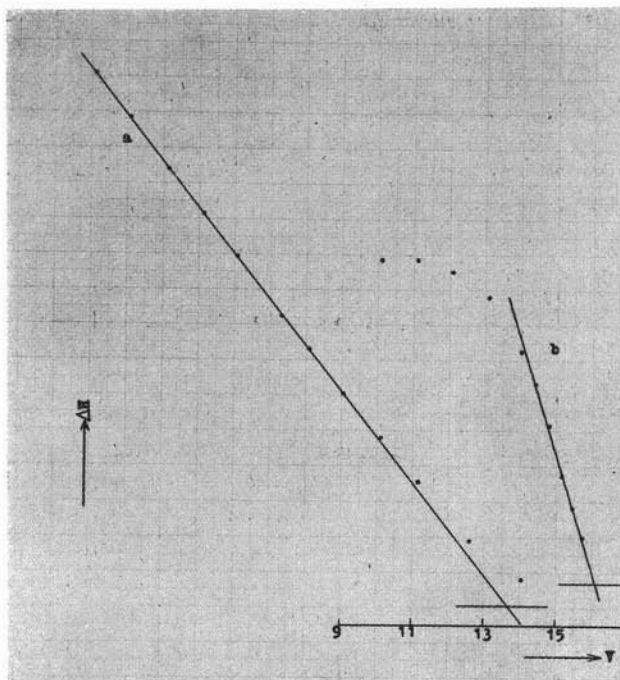


Fig. 4. — Titolazioni successive: a) curva di titolazione di zinco in presenza di ferro(II); b) curva di titolazione di ferro(II) in presenza di zinco già complessato. Per lo zinco non sono utilizzabili i valori di ΔH vicini al suo punto di equivalenza, mentre per il ferro(II) accade l'opposto.

di stabilità e quanto più il rapporto tra le concentrazioni molari degli ioni metallici è a favore di quello il cui complesso è dotato di minor stabilità.

E' allora necessaria una correzione di V come sarà esposto più avanti.

E' anche possibile osservare che le titolazioni successive alla prima raccolgono algebricamente gli errori delle titolazioni precedenti.

Ciò premesso si è voluta verificare, nel caso di determinazioni successive di ferro e zinco e di zinco e cadmio, quale sia l'entità degli errori complessivi.

Le due coppie scelte corrispondono ai due casi sopra citati.

Determinazioni di zinco in presenza di ferro e di ferro in presenza di zinco complessato.

Le soluzioni sono state preparate mescolando volumi costanti di soluzioni titolate di ferro ($T_{Fe} = 0,0011186$) a volumi variabili di soluzioni titolate di zinco ($T_{Zn} = 0,0037226$) in modo da ottenere soluzioni nelle quali il rapporto in peso dei due metalli ($2,22 < \frac{Zn}{Fe} < 6,68$) fosse variabile entro limiti corrispondenti a quelli che si riscontrano frequentemente nei minerali di zinco.

Le titolazioni sono state eseguite nelle solite condizioni, mantenendo il ferro allo stato di ione ferroso.

Le costanti di stabilità date da G. SCHWARZENBACH [13] per i complessi ZnY^{2-} e FeY^{2-} sono rispettivamente $K_{Zn} = 10^{16,50}$ e $K_{Fe} = 10^{14,33}$ (per $t = 20^\circ C$ e $\mu = 0,1$) a $pH > 11,50$. A $pH \sim 5$ i valori si abbassano rispettivamente a circa 10^{10} e circa $10^{7,8}$; ma il rapporto K_{Zn}/K_{Fe} rimane costante e sufficientemente alto.

L'influenza esercitata da soluzioni in cui la forza ionica assume valori più alti di $\mu = 0,1$ (nel caso delle titolazioni esaminate $\mu = 0,7$) sul valore del rapporto delle costanti, non è stata controllata, ma è prevedibile che, trattandosi di equilibri tra ioni analoghi e di uguale valenza ($ZnY^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Y^{4-}$; $FeY^{2-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Y^{4-}$), tale influenza sia nulla o molto piccola.

Si può pertanto ammettere che i valori di K_{Zn}/K_{Fe} , nelle condizioni sperimentali adottate, siano dell'ordine di 10^2 .

Dapprima viene titolato lo zinco, il quale subisce il disturbo dovuto alla presenza del ferro, in misura diversa a seconda del valore di $[Zn^{2+}] : [Fe^{2+}]$, ma in modo sempre sensibile ed evidente dato che l'elemento disturbante è presente alla concentrazione molare di $1,4 \cdot 10^{-3}$ (fig. 4 a).

Tuttavia il disturbo non è mai tale da rendere impossibile il riconoscimento del punto finale della prima reazione, nè da condurre ad

errori troppo elevati, purchè il diagramma $\Delta H, V$ venga tracciato servendosi di valori sufficientemente lontani dal punto di equivalenza e si utilizzino, come risultato analitico, la media di almeno quattro determinazioni.

Il ferro inizia a venir sensibilmente complessato prima e ancor lontano dal punto finale della titolazione dello zinco e continua successivamente a subire il disturbo dovuto alla presenza di questo metallo, quando il punto finale della prima titolazione è sensibilmente superato (fig. 4 b). Se il rapporto $[Zn^{2+}] : [Fe^{2+}]$ non è troppo alto è possibile tuttavia ottenere, nel diagramma, una serie di punti allineati in prossimità del punto di equivalenza del ferro (fig. 4 b); ed i valori deducibili, quale media di almeno quattro determinazioni, sono affetti da errori contenuti in limiti ristretti.

I risultati di quattro determinazioni di zinco e di quattro di ferro sono riportati, insieme ai valori statistici, nelle tabelle VI e VII.

TABELLA VI. - *Zinco in presenza di ferro*

Determinazione N.°	x (% Zn)	\bar{x}	s	$s_{\bar{x}}$	C	E
1	37,21					
2	37,14					
3	37,16	37,25	0,17	0,09	0,48	0,24
4	37,50					

Tenore reale del campione: 37,23%

TABELLA VII. - *Ferro in presenza di zinco complessato*

Determinazione N.°	x (% Fe)	\bar{x}	s	$s_{\bar{x}}$	C	E
1	11,32					
2	11,46					
3	11,46	11,34	0,16	0,08	1,41	0,70
4	11,13					

Tenore reale del campione: 11,19%

Determinazioni dirette di zinco in presenza di cadmio ed indirette di cadmio in presenza di zinco.

Le determinazioni di zinco e cadmio, l'uno in presenza dell'altro, in tampone acetico presentano alcune difficoltà che sono state in parte messe in luce nel paragrafo precedente. I complessi ZnY^{2-} e CdY^{2-} hanno costanti di stabilità che differiscono di pochissimo: rispettivamente $K_{Zn} = 10^{16,50}$ e $K_{Cd} = 10^{16,46}$ [13] alla temperatura di $20^{\circ}C$, per una forza ionica della soluzione $\mu = 0,1$ e ad un $pH > 11,50$. Nelle condizioni sperimentali assunte ($t = 20^{\circ}C$; $\mu = 0,7$; $pH \sim 5$), per le stesse ragioni addotte a proposito del rapporto tra le costanti di stabilità di ZnY^{2-} e FeY^{2-} , si può presumere che il valore di K_{Zn}/K_{Cd} non si sposti dall'ordine dell'unità.

Lo ione zinco il cui complessone è più stabile e la cui concentrazione molare è maggiore, viene titolato per primo, ma ambedue i metalli iniziano a venir complessati insieme.

Il complessone di cadmio dà luogo, secondo R. N. ADAMS [1] ad un'onda polarografica, corrispondente alla sua riduzione, che avviene a $-1,05$ Volt (e.c.s.); ma tale potenziale è compreso tra il potenziale di base ($-0,90$ Volt e.c.s.) e quello di testa ($-1,10$ Volt e.c.s.) dello ione zinco libero e quindi, durante la titolazione, le posizioni del galvanometro (H_T) per il potenziale di testa ne vengono influenzate. Se tuttavia la concentrazione del cadmio è molto bassa in rapporto a quella dello zinco, come appunto avviene nei minerali, il disturbo è debole e può venir eliminato completamente, secondo le osservazioni di REILLEY e collaboratori [11] dalla presenza di una certa concentrazione di agente attivo di superficie. Nelle condizioni sperimentali nelle quali si è lavorato, l'agente attivo di superficie è la metilcellulosa e la sua concentrazione è sufficiente ad annullare l'onda del complesso del cadmio.

Pertanto nelle titolazioni di zinco e cadmio, di cui si riferisce più avanti, si può prescindere dal considerare tale causa di errori.

Anche il disturbo dovuto alla contemporanea complessazione dei due metalli non è grande per le relativamente basse concentrazioni di cadmio; i diagrammi $\Delta H, V$ sono poco perturbati, ma i punti di equivalenza che vi si leggono sono tuttavia sempre alti. Conseguentemente i valori analitici ottenuti non sono altrettanto buoni come nelle precedenti titolazioni; si rende necessaria una correzione del valore del punto di equivalenza. Tale correzione (c) è funzione del rapporto delle concen-

trazioni molari iniziali dello zinco e del cadmio e del rapporto tra le costanti di stabilità dei complessoni dei due metalli: è espressa dalla formula

$$e = \frac{V_d}{\frac{K_{Zn}}{K_{Cd}} \cdot \frac{[Zn^{2+}]}{[Cd^{2+}]} + 1},$$

in cui V_d indica il numero di millilitri di soluzione titolante corrispondenti al punto di equivalenza letto.

Il rapporto tra le concentrazioni molari iniziali dei due metalli può essere ottenuto misurando, all'inizio dell'esperienza, le altezze dei loro gradini, nelle stesse condizioni della titolazione, e disponendo di una curva dei rapporti delle concentrazioni molari in funzione dei rapporti delle altezze dei gradini.

Il valore corretto del punto di equivalenza per la titolazione dello zinco (V_c) è

$$V_c = V_d - e.$$

Le determinazioni sono state condotte su due soluzioni i cui titoli sono stati ottenuti per pesata di metalli puri. Nell'una il rapporto in peso è 54 ($T_{Zn} = 0,0037234$, $T_{Cd} = 0,0000683$); nell'altra è 138 ($T_{Zn} = 0,0037231$, $T_{Cd} = 0,0000271$). Le misure sono state eseguite nelle solite condizioni.

La tabella VIII contiene i soliti valori riferiti a sette titolazioni di zinco in presenza di cadmio, distinti in due gruppi secondo la concentrazione del cadmio.

Dati i piccoli tenori assoluti di cadmio nelle soluzioni e dato che la maggior parte di questo metallo viene complessata già prima del punto di equivalenza dello zinco, le sue determinazioni con la tecnica delle titolazioni successive, per via complessometrico-amperometrica diretta, nelle stesse soluzioni in cui è stato determinato lo zinco, presentano difficoltà notevoli. Lo studio dei procedimenti atti a superarle è in corso. Tuttavia i tenori di cadmio, almeno per valori bassi (quali d'altronde sono quelli dei minerali di zinco) possono essere desunti con sufficiente approssimazione dalla conoscenza del rapporto delle concentrazioni molari, e della quantità assoluta di zinco titolato.

I risultati analitici sono buoni ed il procedimento è rapido. Il modo di operare ricalca le vie della polarografia classica [5]. Di solito lo standard interno è costituito di un elemento assente dalla sostanza da

analizzare [5] oppure dallo stesso elemento che si vuole determinare [12] ed il valore della sua concentrazione viene definito per aggiunta di quantità costanti di soluzione a titolo noto. Nelle determinazioni di cui ho riferito sopra invece serve di riferimento uno degli elementi stessi della soluzione analizzata e la sua concentrazione è determinata per via complessometrico-amperometrica, quindi con una operazione utile ai fini stessi dell' esecuzione dell' analisi.

I valori ottenuti col procedimento descritto sono esposti nella tabella IX dove sono pure posti in evidenza i soliti valori statistici.

TABELLA VIII. - *Zinco in presenza di cadmio*

Determinazione N.°	x (% Zn)	\bar{x}	s	$s_{\bar{x}}$	C	E
(.) 1	37,19	37,18	0,04	0,02	0,11	0,05
(.) 2	37,22					
(.) 3	37,14					
(.) 4	37,16					
(:) 5	37,35	37,33	0,02	0,01	0,05	0,03
(:) 6	37,32					
(:) 7	37,32					

Tenore reale dei campioni: 37,23%

(.) Titolazioni eseguite in presenza del 0,68% di cadmio.

(:) Titolazioni eseguite in presenza del 0,27% di cadmio.

TABELLA IX. - *Cadmio in presenza di zinco*

Determinazione N.°	x (% Cd)	\bar{x}	s	$s_{\bar{x}}$	C	E
1	0,701	0,704	0,008	0,004	1,14	0,57
2	0,702					
3	0,697					
4	0,716					
5	0,242	0,243	0,002	0,001	0,86	0,49
6	0,241					
7	0,245					

Tenore reale del campione: 0,683%

Tenore reale del campione: 0,271%

Conclusioni.

Un primo gruppo di titolazioni, quello condotto su soluzioni ad un solo componente, ha permesso di accertare che il metodo complessometrico-amperometrico permette di per sè di ottenere risultati di indubbia esattezza. Siano presi ad esempio i casi dello zinco e del manganese: gli scarti quadratici medi per la singola determinazione sono rispettivamente $s_{Zn} = 0,06$ ed $s_{Mn} = 0,03$ (con evidente significato dei simboli), cioè vi è il 95% di probabilità che tutti i valori di nuove misure (x_i), condotte nelle stesse condizioni, siano compresi negli intervalli seguenti [2]:

per lo zinco	$37,15 < x_i < 37,53$
per il manganese	$30,49 < x_i < 30,69$

Ed altrettanto si può affermare per la precisione. Sempre per gli stessi elementi, gli scarti quadratici medi per la media sono $s_{\bar{x}(Zn)} = 0,03$ ed $s_{\bar{x}(Mn)} = 0,015$; il che sta ad indicare che vi è il 99% di probabilità che il tenore reale del campione (x_r) sia compreso negli intervalli seguenti [2]:

per lo zinco	$37,17 < x_r < 37,51$
per il manganese	$30,50 < x_r < 30,68$

Le determinazioni di zinco in presenza di piccoli tenori di cadmio confermano le caratteristiche del metodo e permettono già di trarre conclusioni positive sulla sua applicabilità all'analisi di minerali di zinco. Infatti, in queste, il liquido che si ottiene, con procedimenti normali, dopo la precipitazione quantitativa di ferro e manganese, contiene tutto lo zinco, il cadmio, il calcio ed il magnesio.

I complessi di questi due ultimi elementi con l'EDTA sono caratterizzati da costanti di stabilità basse relativamente a quelle dei primi due metalli e si può quindi ritenere che la presenza di calcio e magnesio, talora in quantità di qualche unità per cento, sia senza pratica influenza; ma ciò dovrà venire confermato sperimentalmente.

Pure i risultati delle misure condotte con il procedimento indiretto per la determinazione del cadmio in presenza di zinco, ne dimostrano la sufficiente attendibilità e permettono conclusioni favorevoli alla sua applicabilità.

Sono attualmente in corso alcune determinazioni su minerali, condotte applicando le tecniche analitiche sopra esposte.

Alcune riserve si debbono, per il momento, avanzare sulla possibilità di applicare alle analisi di tutti i minerali di zinco le titolazioni successive di zinco e ferro. Infatti, in queste, i valori statistici determinati sono nettamente più elevati: $s_{Zn} = 0,17$ ed $s_{Fe} = 0,16$; $s_{\bar{x}(Zn)} = 0,09$ ed $s_{\bar{x}(Fe)} = 0,08$; gli intervalli in cui sono compresi x_i ed x_r con 95% di probabilità sono:

per lo zinco	$36,69 < x_i < 37,77$
	$36,94 < x_r < 37,52$
per il ferro	$10,68 < x_i < 11,70$
	$10,93 < x_r < 11,45$

Ciò indica che, quando le tolleranze ammesse sono dell'ordine di $\pm 0,3\%$, il procedimento può tornare utile in vista della rapidità e della possibilità, che quindi offre, di seguire le variazioni di tenori.

I risultati delle ricerche preliminari dunque inducono a continuare lo studio sia per completarlo con le titolazioni successive di ferro e manganese, sia per affrontare il problema delle titolazioni successive dei quattro elementi principali dei minerali di zinco, senza ricorrere alla loro separazione.

Torino, Istituto di Mineralogia, Geologia e Giacimenti Minerari del Politecnico, settembre 1961.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ADAMS R. N., Potentiometric titrations with controlled current input. ANAL. CHEM. 26, 1933 (1954).
- [2] CHARLOT G., Les méthodes de la chimie analytique. Paris, 1961.
- [3] CHENG K. L., BRAY L. H. and KURTZ T., Determination of total iron in soils by EDTA titration. ANAL. CHEM. 25, 347 (1953).
- [4] FLASCHKA H., Mikrotitrationen mit AeDTE XI. Bestimmung des Eisens mit visueller Redoxindikation. MIKROCHIM. ACTA 1954, 361.
- [5] HEYROVSKY J., Polarographie. Wien 1941.
- [6] KOLTHOFF I. M. and AUERBACH C., Studies on the system iron - ethylenediamine tetraacetate - J. AM. CHEM. SOC. 74, 1452 (1952).
- [7] LYDERSEN D. and GJEMS O., Titration von Eisen(III)-salz mit Versenat. Z. ANAL. CHEM. 138, 249 (1953).
- [8] MICHEL G., Etude polarographique du mercure en présence d'acide étylène - djamine - tetraacétique II. Titration ampérométrique des cations avec complexon basé sur l'onde de dépolarisation anodique. ANAL. CHIM. ACTA 10, 87 (1954).

- [9] PICKLES D. and WASHBROOK C. C., The determination of Zn in oils by amperometric titration. C. A. 47, 7767 (1953).
- [10] PRIBIL R. and MATYSKA B., Complexones in chemical analysis XV. Amperometric determination of bismuth and certain other metals. C. A. 45, 3756 (1951).
- [11] REILLEY C. N., SCRIBNER W. G. and TEMPLE C., Amperometric titration of two and three component mixtures of metal ions with (ethylenedinitrilo) tetraacetic acid. ANAL. CHEM. 28, 450 (1956).
- [12] SCHOLANDER A., Introduction to practical polarography - Köbenhavn 1950.
- [13] SCHWARZENBACH G., Die komplexometrische Titration. Stuttgart 1957.
- [14] SCHWARZENBACH G. und HELLER J., Komplexe XVIII. Die Eisen(II)- und Eisen(III)-komplexe der AeDTE und ihr Redoxgleichgewicht. HELV. CHIM. ACTA 34, 576 (1951).
- [15] SCHWARZENBACH G. und WILLI A., Metallindikatoren III. Die Komplexbildung der Brenzcatechindisulfosäure (= Tiron) mit dem Eisen(III)-ion. HELV. CHIM. ACTA 34, 528 (1951).
- [16] TANAKA N., OIWA I. I. and KODAMA M., Amperometric and potentiometric titration of Cadmium with ethylenediaminetetraacetate with the dropping Hg electrode as indicator electrode. ANAL. CHEM. 28, 1555 (1956).
- [17] THEIS M. und MUSIL A., Die komplexometrische Bestimmung des Fe mit Chromazurol S als Indikator. ZEIT. ANAL. CHEM. 144, 351 (1955).
- [18] WISE W. S. and SCHMIDT N. O., Amperometric determination of EDTA with zinc ions. ANAL. CHEM. 27, 1469 (1955).