

13. Aurelio MARIANI. — La determinazione di piccole quantità di alcole metilico nell'etilico.

Riassunto. — Viene studiato nelle sue varie fasi il metodo colorimetrico alla fuxina bisolfitea per la determinazione dell'alcole metilico nell'etilico.

Si fissano le condizioni e le modalità per ottenere i migliori risultati finali aumentando di molto la sensibilità del metodo con misure colorimetriche assolute.

Viene riportata la curva al fotometro di Pulfrich per la determinazione dell'alcole metilico quando questo si trovi in miscela con l'etilico in quantità inferiore all'10/100.

Résumé. — On étudie les diverses phases de la méthode colorimétrique à la fuchsine bisulfitée pour le dosage de l'alcool méthylique dans l'éthylique.

On établit les conditions et les modalités à suivre pour obtenir les meilleurs résultats finals, tout en augmentant beaucoup la sensibilité de la méthode par des mesures colorimétriques absolues.

On reporte la courbe obtenue au photomètre de Pulfrich pour le dosage de l'alcool méthylique lorsqu'il est mélangé à l'alcool éthylique dans des quantités inférieures à 10/100.

Summary. — The colorimetric determination method for methanol in the presence of ethanol by means of fuchsin bisulphite has been studied in its different phases.

The optimal conditions for this method were established and its sensitivity much increased by absolute colorimetry.

The calibration curve for the Pulfrich photometer was made for the determination of quantities of methanol below 10/100 in ethanol.

Zusammenfassung. — Die colorimetrische Methode mit schwefligsaurem Fuchsinlösung zur Bestimmung des Methylalkohols in Aethylalkohol wird in ihren einzelnen Stadien studiert.

Es werden die Bedingungen und Modalitäten bestimmt um die besten Ergebnisse zu erzielen und die Genauigkeit der Methode durch absolute colorimetrische Messungen zu erhöhen.

Es wird die mit dem Pulfrich'schen Photometer erhaltene Kurve zur Bestimmung des Methylalkohols im Aethylalkohol — wenn ersterer nur in geringen Mengen (weniger als 10/100) vorhanden ist — wiedergegeben.

Per la determinazione dell'alcole metilico nei liquidi alcolici è necessario prima di tutto considerare il quantitativo in cui esso si trova. Infatti se l'alcole metilico si trova in quantità rilevante esistono più metodi, differenti l'uno dall'altro, che permettono la determinazione di esso nel miscuglio. Così è possibile, quando l'alcole metilico è in quantità superiore al 5% determinar'lo direttamente per mezzo di misure refrattometriche o, dopo ossidazione con bicromato in ambiente acido, raccogliere e misurare l'anidride carbonica sviluppata. Quando invece l'alcole metilico è presente in piccole quantità, mentre esistono numerose reazioni per mezzo delle quali esso può essere rilevato qualitativamente, non è ugualmente facile poterlo determinare quantitativamente. In questi casi si ricorre ad una ossidazione per trasformare l'alcole metilico in aldeide formica che possiede, come è noto, numerose reazioni colorate di alta sensibilità. Quando però si cerca di applicare tali reazioni per determinare l'aldeide formica e da essa risalire all'alcole metilico originario, sorgono molte difficoltà tanto maggiori quanto più piccola è la quantità di alcole metilico. In questo caso il metodo analitico è sostanzialmente quello classico proposto dal DENIGÈS, ⁽¹⁾ basato sulla ossidazione a temperatura ambiente con permanganato, decolorazione con acido ossalico e determinazione colorimetrica della formaldeide per mezzo del reattivo di Schiff. Questo metodo che si adatta nei casi in cui le quantità di alcole metilico da determinare sono molto basse, ha subito, con l'andar del tempo, molte modifiche circa la sua esecuzione, modifiche apportate principalmente dal FELLEMBERG ⁽²⁾ e dal KOHLTOFF ⁽³⁾. Con piccole variazioni nella sua esecuzione si ritrova ancora oggi nei metodi ufficiali americani ⁽⁴⁾, inglesi ⁽⁵⁾, francesi ⁽⁶⁾ ed italiani ⁽⁷⁾ e viene riportato in tutti i testi di chimica applicata.

Il solo FLANZY ⁽⁸⁾, criticando i principi su cui il metodo si basa, consiglia la determinazione dell'alcole metilico con un procedimento completamente differente e che richiede una apparecchiatura non comune ed una esecuzione lunga e difficoltosa.

Il metodo classico del Denigès, anche se eseguito secondo le modifiche più recenti, permette la determinazione dell'alcole metilico nell'alcole etilico fino al limite minimo del 2 per mille. Al di sotto di tale limite non mi risulta che esista la possibilità di determinare l'alcole metilico quando esso si trovi in mescolanza con l'alcole etilico, a meno che non si ricorra, per mezzo di una distillazione frazionata, ad un arricchimento nelle prime frazioni.

Nel corso di alcune analisi accurate di alcoli etilici del commercio ho avuto la necessità di determinare quantità di alcole metilico al di sotto di quelle ordinarie ed ho voluto quindi impiegare il metodo colorimetrico secondo i vari procedimenti consigliati. Ho potuto così riscontrare che effettivamente, in tale maniera, non mi era possibile determinare l'alcole metilico quando esso si trovava in quantità inferiore al 2 per mille.

D'altra parte però, consultando la vasta letteratura sull'argomento ho potuto rilevare che, variando le condizioni di ossidazione o l'acidità del mezzo era possibile rendere più evidente la colorazione finale e quindi effettuare la determinazione dell'alcole metilico quando esso si trovi in quantità inferiore al 2‰. Mentre però i vari Autori sono d'accordo sulla influenza che può avere il variare alcune condizioni delle reazioni, in altri punti le osservazioni sono sommarie e discordanti. Ho, pertanto, ritenuto opportuno riprendere in esame tutte le varie fasi nelle quali l'esecuzione del metodo può essere suddivisa, allo scopo di stabilire per ciascuna di esse le condizioni che più conviene adottare, ponendo maggiore attenzione a quei fattori che potevano influire sulla sensibilità e sicurezza del procedimento.

I punti da prendere in esame sono :

- 1) — Diluizione dell'alcole;
- 2) — Ossidazione:
 - a) acidità;
 - b) quantità di permanganato;
 - c) durata di ossidazione;
- 3) — Concentrazione finale in acido solforico;
- 4) — Misura dell'intensità della colorazione finale ottenuta con il reattivo di Schiff.

Per ciascuno dei punti suddetti riporto le considerazioni generali e le prove eseguite per giungere a stabilire le condizioni ottime affinché il metodo possa raggiungere la massima sensibilità.

(1 - DILUIZIONE DELL'ALCOLE.

E' indubbio che se si potesse far avvenire la ossidazione sull'alcole tal quale si opererebbe su un maggiore quantitativo assoluto di alcole metilico e quindi si avrebbe una più evidente colorazione finale dovuta all'aldeide formica, ma a questo si oppone, quale fattore negativo, la formazione di aldeide acetica in quantitativi troppo elevati, il che falserebbe completamente i risultati; d'altra parte la variazione di alcole metilico, lavorando con concentrazioni troppo elevate o troppo basse di alcoli totali, porta a basse variazioni di colorazione finali con il reattivo di Schiff (9), e precisamente è stato riscontrato che il campo di miglior andamento ai fini della determinazione colorimetrica si ha con una concentrazione alcolica totale fra il 5 e il 15% in volume. Entro tale campo le variazioni di colore al variare della concentrazione in alcole metilico sono massime, inoltre, sotto il 15% l'aldeide acetica prodotta per ossidazione dell'alcole etilico non è in quantità così elevata che la colorazione dovuta ad essa influenzi la determinazione colorimetrica dell'aldeide formica. Per le esperienze che ho seguito ho pertanto

operato sempre con una concentrazione del 10% in peso di alcoli totali, il che facilita anche il calcolo finale, prelevandone, per tutte le prove, 5 centimetri cubi.

2) - OSSIDAZIONE

a) Acidità del mezzo.

La qualità e la quantità di acido in presenza del quale si fa avvenire l'ossidazione della soluzione alcolica ha due effetti distinti: influenza la rapidità dell'ossidazione, il che fa variare la quantità di aldeide formica ed acetica prodotta, e partecipa all'acidità finale del mezzo, fattore questo che, come si vedrà in seguito, varia l'intensità di colorazione prodotta dal reattivo in Schiff.

Mentre l'acido solforico, consigliato all'inizio dal Denigès, fa avvenire la ossidazione in breve tempo ed ha molta influenza sulla colorazione finale, l'acido fosforico fa avvenire l'ossidazione più lentamente ed ha poca o nulla influenza sulla colorazione finale. D'altra parte già da altri Autori (10) è stato riscontrato che una ossidazione lenta in presenza di acido fosforico favorisce la trasformazione dell'alcole metilico, mentre ostacola la formazione di aldeide acetica dall'alcole etilico. Per questa ragione il metodo originario del Denigès è stato in seguito modificato dal Fellemberg e dal Kohltoff, che consigliarono l'ossidazione in ambiente fosforico.

Nel ricercare quale era la migliore concentrazione in acido fosforico ho potuto constatare che diminuendo la quantità di acido, il permanganato agisce più lentamente, non ho però trovato che andando sotto un certo limite si avessero realmente dei vantaggi. Infatti, impiegando 2 cm³ di H₃PO₄ 5N (24,5%) l'ossidazione con il permanganato è massima in 15', mentre impiegandone 1 cm³ l'ossidazione raggiunge il massimo in un'ora circa, ma il vantaggio che se ne ha non è così sensibile da consigliarne l'uso. Ciò è spiegabile con il fatto che già l'ossidazione in 15' è sufficientemente lenta per provocare la massima formazione di aldeide formica. In tutte le esperienze citate in seguito ho sempre perciò usato 2 cm³ di H₃PO₄ 5N per l'ossidazione dei 5 cm³ di alcole diluito.

b) Quantità di permanganato e durata di ossidazione.

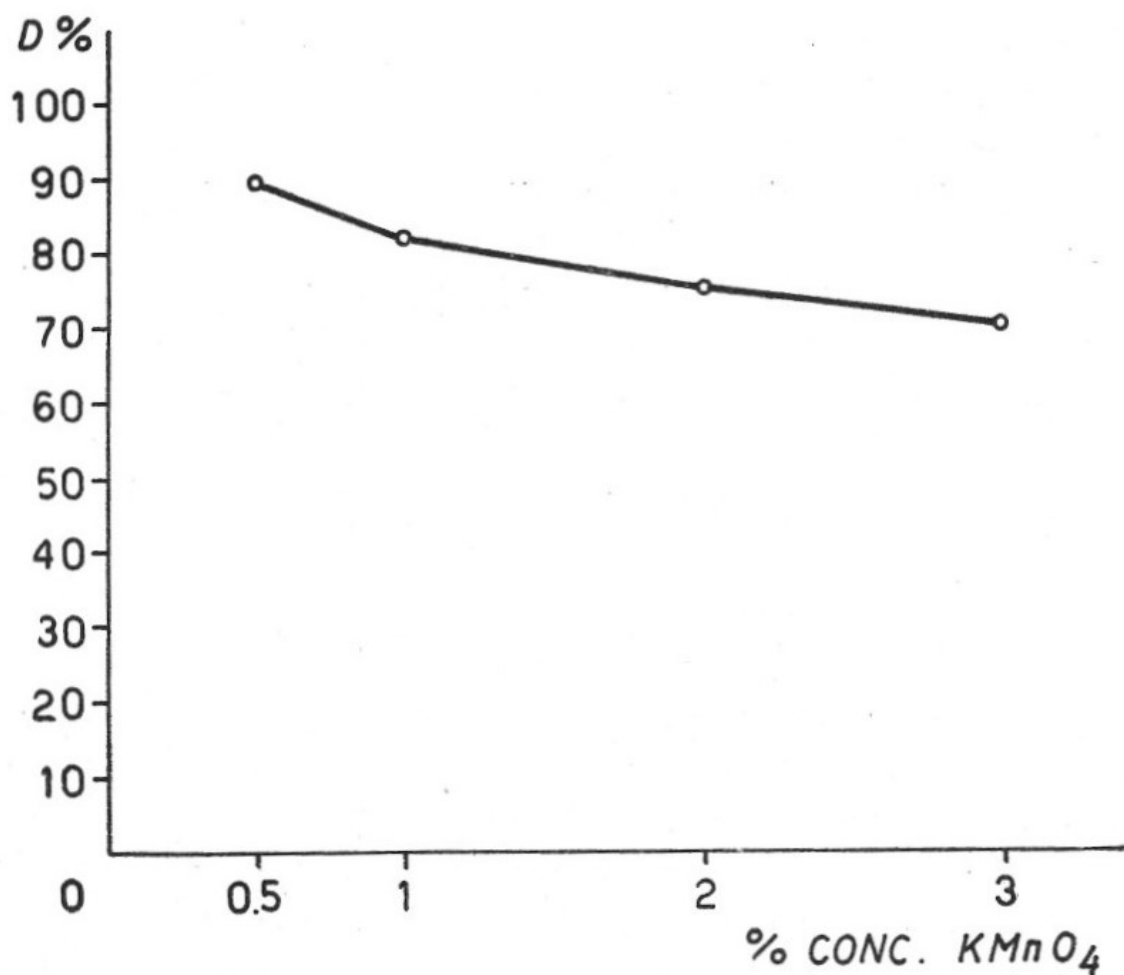
Strettamente legata all'acidità del mezzo è l'influenza che ha il permanganato di potassio quale mezzo di ossidazione. Una volta provato che il permanganato, agendo a temperatura ambiente sull'alcole etilico non dà luogo a formazione di aldeide formica, cosa del resto già riscontrata dal FLANZY (11), mi sono proposto di stabilire le condizioni migliori per elevare più possibile il quantitativo di aldeide formica proveniente dall'alcole metilico ed ostacolare contemporaneamente la formazione di aldeide acetica del-

l'alcole etilico, punto questo alquanto delicato in quanto l'alcole etilico, nel mio caso, era in quantità da 1000 a 5000 volte superiore al metilico.

Operando su di un alcole etilico che conteneva all'incirca l'1% in peso di alcole metilico e diluito al 10% in peso ho sperimentato l'influenza che sul colore finale si aveva con il variare della concentrazione in permanganato e della durata di ossidazione. Ho sempre impiegato 4 cm³ di soluzione al 0,5-1-2-3% di permanganato mantenendo fissa l'acidità in acido fosforico, e per ciascuno dei quantitativi suddetti ho variato il tempo di ossidazione da 15' ad un'ora. Ho potuto così riscontrare che aumentando la concentrazione del permanganato la colorazione finale è di maggiore intensità, mentre la durata di ossidazione non porta, in sè stessa, alcuna influenza.

Con tali prove ho confermato le osservazioni del JEPHCOTT, (12), cioè che la lenta ossidazione è la più adatta alla formazione dell'aldeide formica, ma, al contrario di quanto aveva affermato il suddetto Autore ho constatato che superando i limiti da Lui consigliati per il permanganato i risultati finali sono molto migliori. Naturalmente, data la bassa acidità del mezzo, una maggiore quantità di permanganato richiede poi un tempo più lungo per la decolorazione con acido ossalico il cui quantitativo, del resto, può anche essere aumentato senza recare successivi inconvenienti.

FIGURA n. 1



Il grafico nella fig. n. 1 rappresenta l'influenza della sola concentrazione di permanganato sulla colorazione finale ferme rimanendo tutte le altre condizioni. In tale grafico ho riportato sulle ascisse le concentrazioni delle soluzioni di permanganato impiegate per l'ossidazione dell'alcole diluito e nelle ordinate i valori della trasparenza letta al Fotometro di Pulfrich con filtro S 57 su vaschetta da 30 millimetri.

3) - CONCENTRAZIONE FINALE IN ACIDO SOLFORICO

Terminata l'ossidazione, poichè ho riscontrato che la decolorazione del permanganato con acido ossalico più o meno concentrato e per più o meno tempo non aveva nessuna influenza sulla colorazione finale, osservazione che del resto concorda con altri sperimentatori, ho preso in esame il punto forse più essenziale del metodo: quello della acidità del mezzo prima dell'aggiunta del reattivo di Schiff.

Quasi tutti i metodi consigliano di aggiungere parecchio acido solforico diluito, o addirittura concentrato, per fare in modo che l'aldeide acetica prodotta dall'ossidazione dell'alcole etilico non dia colorazione con il reattivo di Schiff, o per lo meno questa scompaia dopo breve tempo.

Partendo da una soluzione al 2% di ammonaldeide pura cristallizzata, esente da aldeide formica, ho voluto per prima cosa studiare il comportamento dell'aldeide acetica con il reattivo di Schiff in presenza di quantità variabili di acido solforico e ciò allo scopo di scegliere quella minima che mi assicurasse una reazione negativa dopo un certo tempo di attesa.

A 5 cm³ di tale soluzione ho aggiunto perciò 0,25-0,50-0,75-1 cm³ di acido solforico concentrato ed ho seguito le variazioni delle colorazioni formatesi per aggiunta di 3 cm³ di reattivo di Schiff confrontandole con quelle che si avevano con lo Schiff nella stessa soluzione senza aggiunta di acido.

Nella tabella n. 1 ho riportato le osservazioni eseguite.

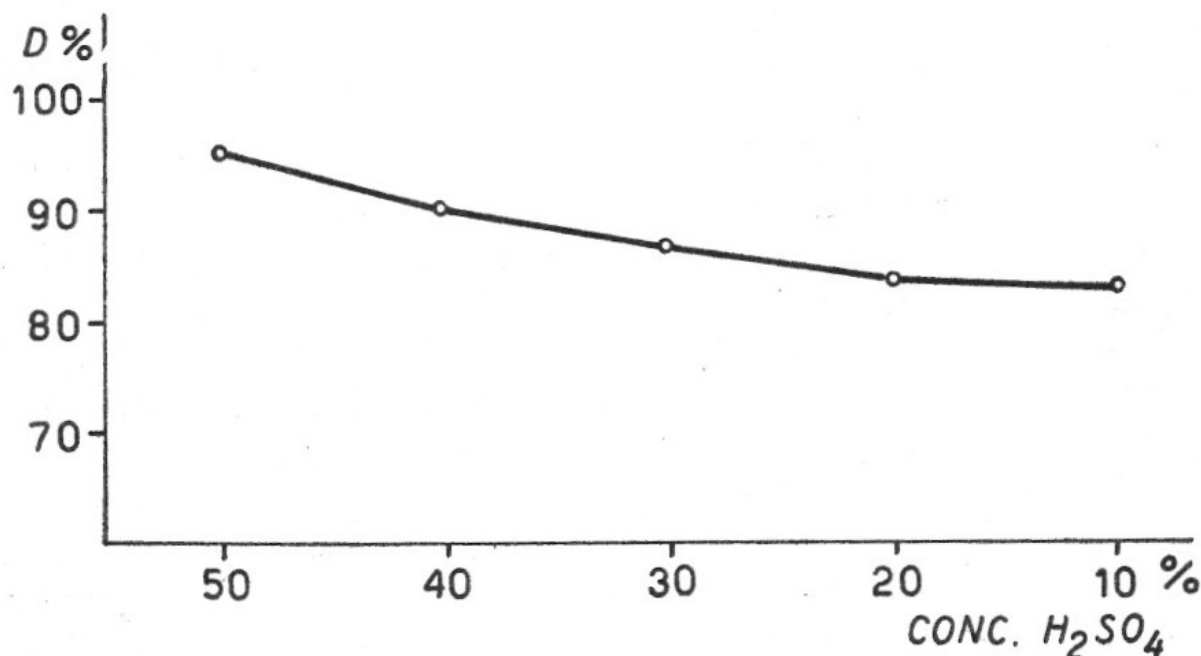
TABELLA 1

senza acido	forte colorazione che raggiunge il massimo dopo 15 minuti, si mantiene stabile per circa 1 ora per poi diminuire e scomparire dopo 8 ore circa.
con 0,25 cm ³ di H ₂ SO ₄	colorazione evidente che però si affievolisce rapidamente per scomparire del tutto dopo circa 4 ore.
con 0,5 cm ³ di H ₂ SO ₄	} nessuna colorazione.
con 0,75 » »	
con 1 » »	

Dai risultati ottenuti ho potuto stabilire che l'aggiunta di acido solforico, consigliata generalmente in quantità equivalente ad 1 cm³ di acido concentrato, poteva essere ridotta e che questa riduzione porta ad aumentare la sensibilità del reattivo di Schiff. Tale osservazione coincide in parte con quanto è stato già rilevato dal Jephcott, ma contrasta con il fatto che il suddetto Autore consiglia di non scendere al di sotto del limite minimo di 0,6 cm³ di acido solforico concentrato, per non produrre poi con il reattivo di Schiff una reazione permanente dell'aldeide acetica.

Per confermare l'importanza dell'acidità in acido solforico ho ugualmente eseguito una serie di prove sull'alcole etilico contenente l'10/100 di metilico variando la quantità di acido solforico, che ho preferito aggiungere diluito anzichè concentrato per evitare riscaldamento del liquido.

FIGURA n. 2

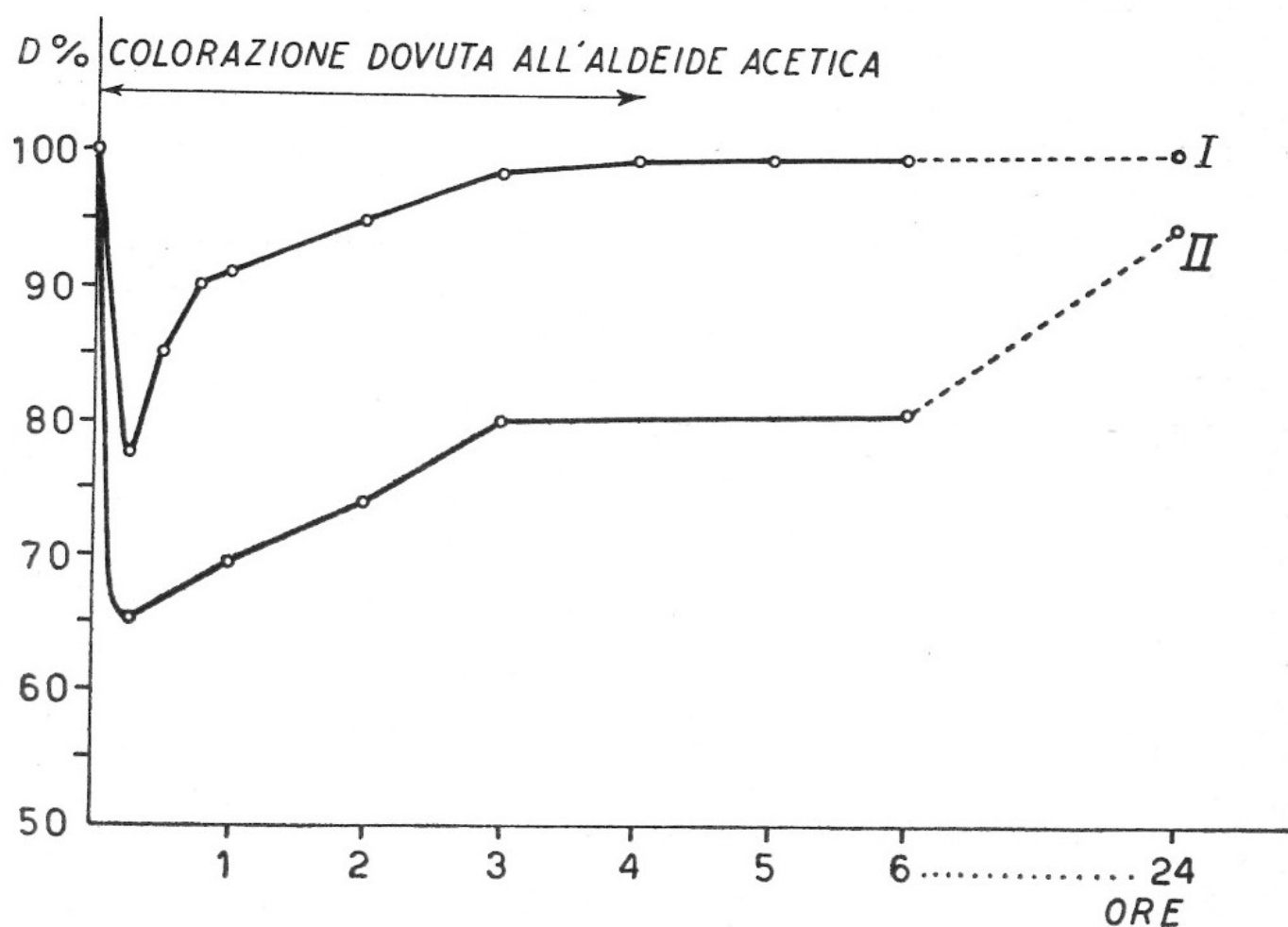


Il grafico in fig. n. 2 rappresenta il variare della trasparenza, misurata al fotometro di Pulfrich con filtro S57 e vaschetta da 30 mm. in funzione delle quantità di acido solforico, del quale ho sempre impiegato 2 cm³ di varia concentrazione. Le misure sono state eseguite solo quando una prova di controllo su alcole etilico esente da metilico ed acidificata con acido solforico al 10% si mostrava perfettamente incolore, il che avveniva dopo circa 4 ore.

Dai risultati ottenuti si deduce che la sensibilità della reazione può essere aumentata diminuendo la quantità di acido solforico mentre, praticamente, non ho riscontrato vantaggio scendendo al di sotto di 2 cm³ di acido al 20%. Con tale quantità di acido l'aldeide acetica, in contatto con il reattivo di Schiff produce una colorazione che scompare completamente dopo breve tempo e non ha quindi alcuna influenza sulle misure colorimetriche per la determinazione dell'aldeide formica.

Dopo aver constatato che la quantità di reattivo di Schiff non ha influenza sulla colorazione finale, cosa del resto comunemente ammessa da altri AA., ho voluto rilevare l'andamento della colorazione in funzione del tempo seguendo le condizioni finora sperimentate come le migliori. Ho eseguito a tale scopo le letture di trasparenza al Pulfrich con filtro S57 e vaschette da 30 mm., a vari intervalli di tempo dall'aggiunta del reattivo di Schiff, sia su di un alcole etilico esente da metilico (I) (*) sia sullo stesso addizionato del 2^o/₀₀ di alcole metilico (II). I risultati di tale prova sono riportati nel grafico in fig. n. 3.

FIGURA n. 3



(*) Per ottenere l'alcole etilico praticamente esente da alcole metilico ho sottoposto l'alcole etilico puro ad una prima distillazione in presenza di ossido di calcio. Due litri di alcole ottenuto da questa prima distillazione sono stati sottoposti ad una distillazione lenta con colonna rettificatrice a controcorrente tipo Cuniasse in modo da separare 8 frazioni da 200 cm³ ad una velocità di circa 1 ora per frazione. La 7^a ed 8 frazione riunite insieme hanno fornito un'alcole che, trattato secondo il mio procedimento, non ha dato nessuna colorazione con il reattivo di Schiff.

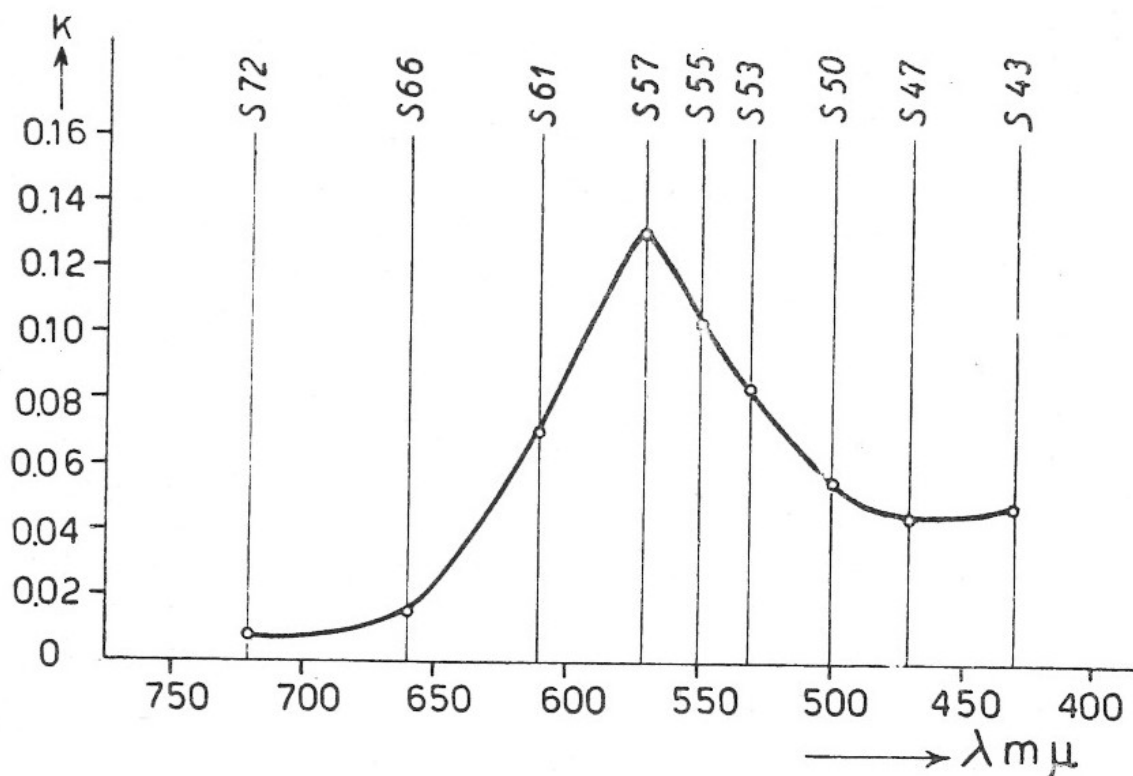
Come si può rilevare dai risultati ottenuti, si ha rapidamente una colorazione dovuta all'aldeide acetica, la quale però, con l'andar del tempo, diminuisce di intensità fino a scomparire completamente tra la terza e la quarta ora dall'aggiunta di reattivo di Schiff. Poichè proprio dopo questo periodo si ha una stabilizzazione della colorazione dovuta all'aldeide formica, ne risulta che il momento migliore per eseguire le misure colorimetriche è dopo 4 ore.

4) - MISURA DELL'INTENSITA' DELLA COLORAZIONE FINALE.

Nei metodi ufficiali che impiegano il reattivo di Schiff per la determinazione dell'alcole metilico nell'etilico, viene consigliato di eseguire le determinazioni di confronto con alcole etilico addizionato di quantità note di alcole metilico, e ricercare l'identità di colorazione ottenuta. Allo scopo di evitare l'uso di soluzioni tipo, la cui preparazione richiede un'alcole etilico perfettamente privo di metilico, e di trasformare la colorimetria relativa in quella assoluta, ho voluto applicare alla determinazione il fotometro graduale di Pulfrich analogamente a quanto già fatto dal WUORINEN (13). Mentre però tale Autore consiglia senz'altro per le misure fotometriche l'uso del filtro S61, ho voluto sottoporre la colorazione ottenuta da un campione di alcole etilico contenente il 0,5^o/₀₀ di metilico, alle misure di trasparenza per i vari filtri comprendenti l'intero campo dello spettro visibile, ricavandone cioè la curva caratteristica del colore.

Da tale curva, che viene riportata nel grafico in fig. n. 4, si può rile-

FIGURA n. 4

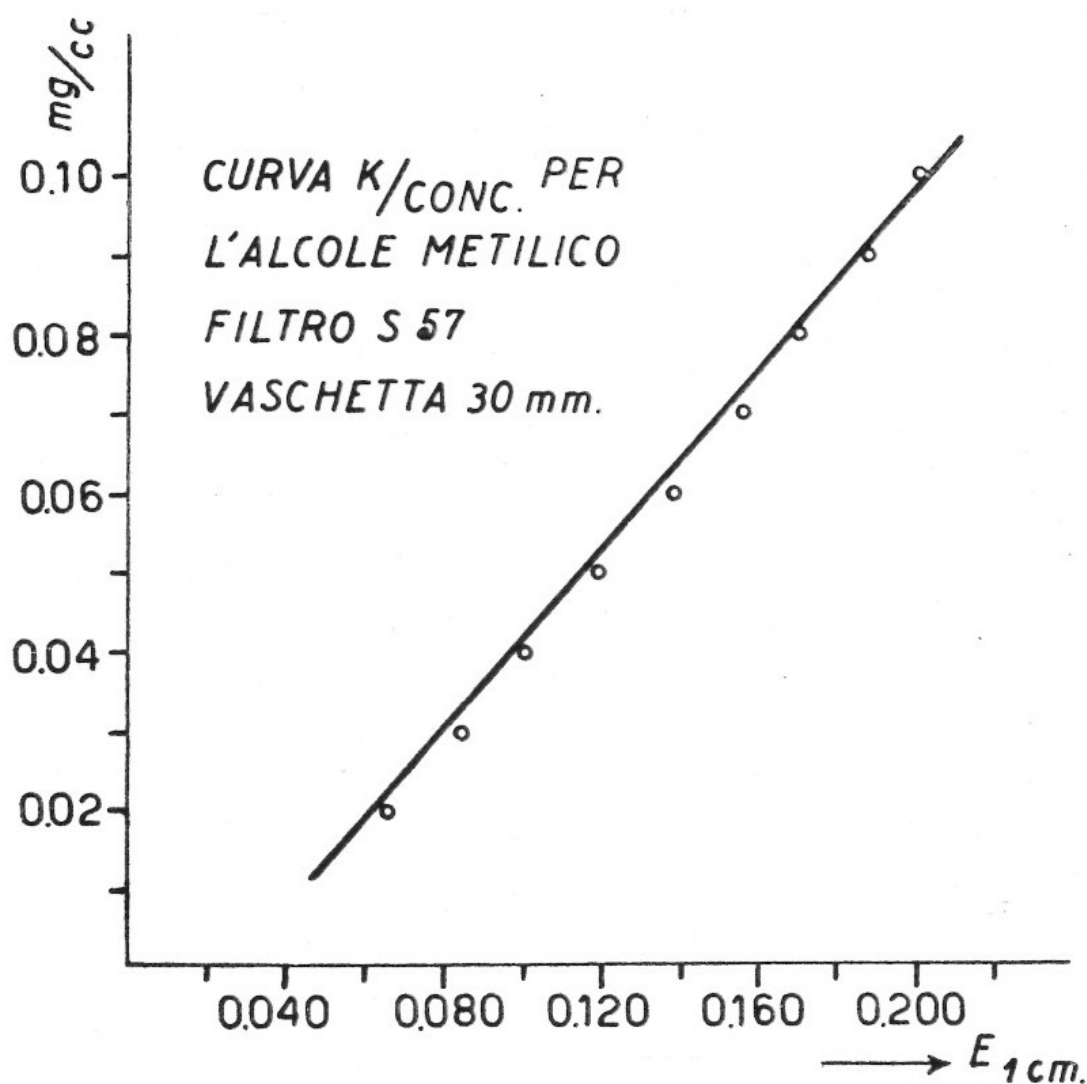


vare che il massimo di estinzione si ha ad una lunghezza d'onda molto vicino ai $570\text{ m}\mu$, mentre verso i $610\text{ m}\mu$ l'estinzione è già molto diminuita: è indubbio quindi che usando il filtro S57 al posto dell'S61 si ha maggiore precisione e sensibilità più elevata.

Portate a termine le ricerche relative alla influenza delle diverse condizioni di esperienza sulla determinazione colorimetrica che mi hanno permesso di stabilire le condizioni migliori e studiata la curva caratteristica del colore, ho tracciato la curva di assorbimento, al filtro S57 del Pulfrich, con vaschetta da 30 mm, per l'alcole etilico contenente quantità note crescenti di alcole metilico.

Dal grafico in fig. n. 5 si rileva che l'andamento della curva è praticamente rettilineo, il che dimostra la validità della legge di Beer nel campo delle basse concentrazioni di alcole metilico.

FIGURA n. 5



Per mezzo di tale curva, ed applicando il metodo come viene qui di seguito riportato è possibile determinare in modo facile e sicuro l'alcole metilico nell'etilico quando si trovi in quantità inferiori all'1^o/₀₀.

ESECUZIONE DELLA DETERMINAZIONE

Reattivi occorrenti:

- 1) Acido fosforico 5N (24,5%);
- 2) Permanganato di potassio al 3%;
- 3) Acido ossalico al 10%;
- 4) Acido solforico al 20% in volume;
- 5) Reattivo di Schiff.

G 0.200 di fuxina pura (*) vengono sciolti in un pallone da 200 cm³ con 120 cm³ di acqua bollente. A parte si sciolgono g 2 di solfito di sodio anidro in 20 cm³ di acqua e, quando la soluzione di fuxina ha raggiunto la temperatura ambiente, si versano nel pallone. Si aggiungono quindi 20 cm³ di acido cloridrico N/1 e si porta a segno con acqua. Il reattivo deve rimanere in riposo almeno 24 ore, necessarie per il completo decoloramento e deve essere mantenuto in boccia di vetro scuro a tappo smerigliato.

E' necessario, prima di ogni prelevamento, lavare bene la pipetta con cui si aspira il reattivo, perchè le tracce di questo si ossidano facilmente all'aria falsando le determinazioni colorimetriche.

Per le determinazioni sono inoltre necessari dei tubi da saggio in vetro forte da 20 mm. di diametro per 150 mm. di altezza con tappo a smeriglio a chiusura perfetta.

Procedimento da seguire.

Sull'alcole in esame si fa una misura esatta di densità, possibilmente pnenometrica, dalla quale, con le tabelle di Windisch si ricava la quantità *a* di alcole in volume %.

Applicando la formula:

$$\frac{1239}{a} = x (**)$$

si ha il n. *x* di cm³ di alcole da portare a 100 cm³ per avere una miscela

(*) Nelle prove da me eseguite ho impiegato la Fuxina Diamant, grosse Kristalle di Merk.

(**) 1239 è ricavato dal volume in cm³ di 10 g di alcole assoluto (19,59) moltiplicato per il peso specifico dell'alcole al 10% in peso (0,9841) x 100.

contenente il 10% in peso di alcole etilico. A 5 cm³ di tale alcole diluito, posti nel tubo a tappo smerigliato, ed acidificati con 2 cm³ di acido fosforico, si addizionano 4 cm³ di permanganato; dopo mescolamento, si lascia per 15 minuti a temperatura ambiente. Si aggiungono poi 2 cm³ di acido ossalico, si mescola bene e si lascia in riposo per 10 minuti, indi si aggiungono 2 cm³ di acido solforico, si lasciano trascorrere altri 5 minuti, in modo che il liquido divenga incolore e si aggiungono 3 cm³ di reattivo di Schiff agitando bene subito, prima che si formi una colorazione allo strato di contatto dei due liquidi.

Dopo 4 ore si misura al Pulfrich in vaschetta da 30 mm. con filtro S57 il valore della trasparenza e da questo si risale al valore dell'estinzione E: quest'ultimo, diviso per la lunghezza della vaschetta (3 cm), dà il valore del coefficiente di estinzione, dal quale, per mezzo del grafico n. 5 si ricavano i g di alcole metilico in 1000 di alcole etilico al 10% in peso.

Per risalire alla concentrazione di alcole metilico nell'alcole etilico originario, prima della diluizione, basta moltiplicare il valore ricavato per

il rapporto di diluizione $\frac{100.a}{1239}$ dove a è il grado alcolico dell'alcole ri-

cavato dalla misura iniziale di densità.

Il metodo, pur essendo delicato, non richiede accorgimenti speciali. Il tempo di attesa prima della lettura al fotometro non è così critico come nel metodo descritto dal Wuorinen, infatti le letture vengono effettuate in un periodo in cui la colorazione si mantiene praticamente costante per un certo tempo. Inoltre, piccole variazioni di temperatura (ambiente estivo od invernale di un laboratorio) non influenzano i risultati finali; non è quindi necessario lavorare in termostato, come viene consigliato dal Wuorinen.

Roma, Istituto Superiore di Sanità - Laboratoric di Biologia, 15 luglio 1949.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Comp. rend. 150, 832 (1910).
- (2) Bioch. Zeitsch. 85, 62 (1918).
- (3) Pharm. Weekbl. 59, 1268 (1922); C. 1923, II, 267.
- (4) Official and tentative methods of analysis - Association of Official Agricultural Chemists, III Ed, Washington 1930, p. 476.
- (5) ALLENS, Commercial Organic Analysis V ed. Vol. I, p. 90.
- (6) LEBEAU et COURTOIS, Pharm. Chim, III ed., p. 727.

- (7) VILLAVECCHIA, *Chimica Analitica Applicata*, III ed., 1943, Vol. II, p. 393.
 - (8) *Annales des Falsifications*, 28, 146 e 260 (1935).
 - (9) SIMMONDS, *Analysts* 37, 16 (1912).
 - (10) KOLTHOFF, loc. cit.
LA WALL, *Am. Journ. Pharm.* 95, 812 (1924); C. 1924, I, 1420.
GEORGIA MORALES, *Ind. Eng. Chem.* 18, 304 (1926); C. 1925, I, 3104.
LYONS, *Journ. Am. Pharm. Ass.* 11, 682 (1923); C. 1923, II, 1138.
VOISENET, *Bull Soc. Chim Paris.* 35, 784 (1906).
 - (11) Loc. cit.
 - (12) *Analyst*, 60, 589 (1935).
 - (13) *Zeitschr. Unt. Lebensm.*, 69, 59 (1935).
-