

47. Giulio MILAZZO e Leonello PAOLONI. — L'uso della *o*-dianisidina come indicatore di ossido-riduzione in microanalisi volumetrica (*).

Riassunto. — Gli AA. riferiscono sulla utilizzabilità della *o*-dianisidina come indicatore di ossido-riduzione in microdeterminazioni volumetriche provandola in una serie di reazioni analitiche per la determinazione quantitativa di sostanze varie, nell'ordine di grandezza dei milligrammi o frazioni di milligrammo. Le determinazioni provate sono le seguenti: cloro con idrochinone (I); bromo con idrochinone (II); oro con idrochinone (III); iridio con idrochinone (IV) e con ferrocianuro potassico (V); ferrocianuro potassico con permanganato potassico (VI); stagno con permanganato potassico (VII); anidride arseniosa con permanganato potassico (VIII). Soltanto nella reazione (VIII) la *o*-dianisidina non si è dimostrata utilizzabile come indicatore di fine reazione per cause per il momento non accertate. Per le reazioni (I) e (II) si è fatto il confronto con il metodo iodometrico, per tutte le altre le soluzioni da analizzare contenevano quantità note, per pesate singole, delle sostanze da analizzare, o note per prelevamento volumetrico da una soluzione titolata. I risultati sembrano essere soddisfacenti in quanto soltanto nella determinazione dell'oro, e probabilmente per cause non inerenti al metodo di analisi, l'errore percentuale è un po' forte, dell'ordine di grandezza del 6%, per tutte le altre determinazioni l'errore si aggira intorno a 1%.

Résumé. — Les Auteurs rapportent les résultats de leurs expériences sur la possibilité d'utiliser la *o*-dianisidine comme indicateur redox dans les micro-dosages volumétriques. Cet indicateur a été essayé dans une série de réactions analytiques pour le dosage quantitatif de substances diverses, mesurées en milligrammes ou fractions de milligramme. Les réactions essayées sont les suivantes: chlore avec hydroquinone (I); brome avec hydroquinone (II); or avec hydroquinone (III); iridium avec hydroquinone (IV) et avec ferrocyanure potassique (V); étain avec permanganate potassique (VII); anhydride arsénieuse avec permanganate potassique (VIII). Dans la seule réaction (VIII) la *o*-dianisidine ne s'est pas montrée utilisable comme indicateur de fin de réaction, pour des causes que pour le moment on n'a pu établir. Pour les réactions (I) et (II) on a fait la comparaison avec la méthode iodométrique; dans toutes les autres, les solutions à analyser contenaient des quantités connues par suite de pesages préalables des substances à analyser ou parce qu'elles avaient été tirées volumétriquement d'une solution

(*) Presentato al I Congresso Internazionale di Microchimica - Graz, 2-6 luglio 1950

titrée. Les résultats semblent être satisfaisants car seulement dans la détermination de l'or, probablement pour des causes n'ayant pas trait à la méthode d'analyse, l'erreur a été assez élevée, de 6% à peu près, mais pour toutes les autres déterminations elle roule sur 1%.

Summary. — The Authors report on their use of *o*-dianisidine as a redox-indicator in volumetric microtitrations, which they tested in a series of analytic reactions in order to determine the quantity of various substances in milligrams or fractions of a milligram. The titrations tested are the following: chlorine with hydroquinone (I); bromine with hydroquinone (II); gold with hydroquinone (III); iridium with hydroquinone (IV); and with potassium ferrocyanide (V); potassium ferrocyanide with potassium permanganate (VI); tin with potassium permanganate (VII); arsenicous anhydride with permanganate of potassium (VIII).

Only in the case of reaction VIII *o*-dianisidine did not prove suitable as an indicator for reasons not yet ascertained. For reactions I and II comparison was made with the results obtained with iodometric method, and for all the others the solutions analysed contained quantities ascertained either by weighing them or known because they had been taken volumetrically from standard solutions. The results seem to be satisfactory. Only in the case of gold, for causes probably not connected with the method of analysis, the percentage of error was rather large (some 6%). In all the other reactions the error was contained in the neighbourhood of 1%.

Zusammenfassung. — Die VV. berichten über die Anwendbarkeit des *o*-Dianisidins als Redoxindikator in Mikrotitrierungen unter Angabe einer Anzahl quantitativer Analysen von verschiedenen Substanzen, in der Grössenordnung von mg bis Fraktionen von mg. Es wurden bestimmt: I. Chlor mit Hydrochinon; II. Brom mit Hydrochinon; III. Gold mit Hydrochinon; IV. Iridium mit Hydrochinon und V. mit Kaliumferrocyanid; VI. Kaliumferrocyanid mit Kaliumpermanganat; VII. Zinn mit Kaliumpermanganat; VIII. Arsenigsäureanhydrid mit Kaliumpermanganat. Nur in der Reaktion VIII hat sich das *o*-Dianisidin als Indikator des Reaktionsendes aus noch nicht aufgeklärten Gründen als unbrauchbar erwiesen. Für die Reaktionen I und II wurde vergleichsweise die Analyse auch jodometrisch ausgeführt; alle andere Reaktionen wurden mit genau ausgewogenen Substanzmengen oder mit bekannten volumina titrierter Lösungen ausgeführt. Die Ergebnisse scheinen zufriedenstellend zu sein, da nur in der Au-Bestimmung — und dies wahrscheinlich aus Gründen die nichts mit der Analysenmethode zu tun haben — der perzentuelle Fehler ziemlich gross ist, d.h. beiläufig 6%. In allen anderen Analysen betrug der Fehler etwa 1%.

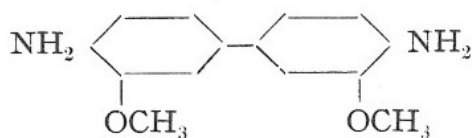
Nelle reazioni analitiche di ossidimetria deve usarsi un indicatore che renda evidente il punto finale della reazione. Fa eccezione la manganometria per quantità macro, perchè in tal caso lo stesso permanganato funziona da indicatore per il suo intenso colore. Quando però si passa al campo di quantità micro, l'uso dello stesso permanganato come indicatore porterebbe a risultati errati in eccesso. Nella microanalisi volumetrica quindi l'uso di un indicatore adatto è sempre indispensabile. Gli indicatori di ossido-riduzione possono essere divisi in due categorie: quelli specifici per una determinata reazione, per esempio amido nella iodometria, e quelli generali per i quali il viraggio è subordinato soltanto al raggiungimento di un determinato potenziale di ossido-riduzione nel mezzo ambiente. Le caratteristiche richieste ad una sostanza affinché essa possa funzionare da indicatore (1), ed in particolare: cambiamento di colore netto entro un intervallo di potenziale il più piccolo possibile e coefficiente di estinzione molecolare per le forme colorate il più elevato possibile, devono essere soddisfatte ancor più rigorosamente nel caso che l'indicatore debba essere utilizzato per microanalisi.

Gli indicatori della seconda categoria proposti per reazioni analitiche di ossido-riduzione non sono molto numerosi, e ciò nonostante solo un numero limitato di essi si è introdotto regolarmente nella pratica giornaliera di tali determinazioni: tra quelli che sono stati proposti ma non hanno avuto fortuna, va annoverata anche la *o*-dianisidina. Tale composto è stato proposto per la prima volta come indicatore di ossido-riduzione da M. E. WEEKS (2) per la titolazione del ferro ferroso con biceromato. Da allora, salvo qualche rara indicazione (3), tale sostanza è rimasta pressochè ignorata come indicatore, tanto che essa non è neanche riportata nelle raccolte recenti di buoni indicatori di ossido-riduzione (1, 4) ed è appena citata da KOLTHOFF e STENGER (5) eppure per le sue caratteristiche specifiche e per il suo basso prezzo essa merita di entrare nel novero degli indicatori di ossido-riduzione normalmente utilizzati.

La *o*-dianisidina è una sostanza abbastanza comune, normalmente fabbricata come prodotto intermedio nell'industria dei coloranti, quindi facile da trovare in commercio senza dover perdere tempo a prepararla da sè. Essa è stabile quasi indefinitamente allo stato cristallino; però conviene purificarla preventivamente se acquistata direttamente dal commercio (*) prima di farne la soluzione che deve servire da indicatore. Una volta purificata ed essiccata essa resta sotto forma di polvere perlacea ed è pronta

(*) La purificazione può essere eseguita da una soluzione cloridrica della base libera trattandola prima con carbone attivo. Dopo filtrazione si precipita il prodotto con ammoniaca concentrata, dopo lavaggio il prodotto viene ridisciolto in pochissimo alcool, riprecipitato con soluzioni di ammoniaca circa al 5% e seccato sotto vuoto.

per la preparazione di nuove soluzioni anche dopo un intervallo di tempo abbastanza lungo. La sua formula di costituzione è:



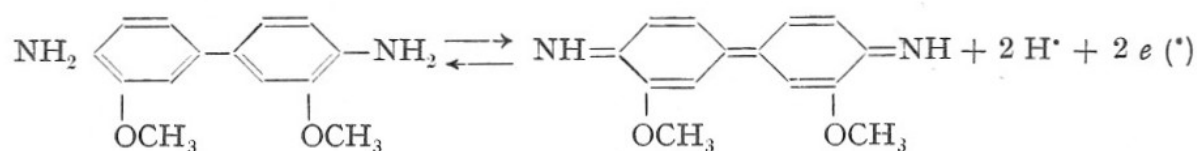
In soluzione acquosa acidificata essa è incolore allo stato ridotto ed acquista una colorazione rossosangue intenso dopo ossidazione. Il suo potenziale di viraggio in soluzione di pH circa 0,5—1 è $0,79 \pm 0,02 \text{ V}$ ⁽⁶⁾, ed il viraggio è reversibile, almeno in un intervallo di tempo ragionevolmente lungo tanto da permettere titolazioni sia con soluzioni ossidanti (prendendo come punto finale la comparsa della colorazione rossa), sia con soluzioni riducenti prendendo come punto finale la decolorazione della soluzione arrossata dalla presenza di una sostanza ossidante da titolare. Per un contatto molto prolungato con sostanze ossidanti la forma ossidata viene ulteriormente trasformata.

La forma ossidata della *o*-dianisidina presenta un massimo di assorbimento a 450 mμ con un coefficiente di estinzione molecolare $\epsilon = 1,33 \times 10^4$. Considerando che il colore caratteristico rosso sia appena visibile quando il 10% della luce incidente del colore complementare di quello visibile sia assorbito, si calcola per lo spessore di 2 cm circa in un volume di 10 cm³ circa che la quantità di *o*-dianisidina ossidata è dell'ordine di grandezza di 10⁻⁸ equivalenti. Il volume di ossidante consumato per arrossare l'indicatore è quindi trascurabile rispetto al volume di ossidante consumato nella reazione analitica per le concentrazioni di ossidante titolante 0,01 *n* o maggiori. Per le soluzioni 0,005 *n* l'errore introdotto dal consumo di ossidante da parte dell'indicatore è circa 1% e può dare ragione degli scarti medi in meno dell'ordine di grandezza appunto dell'1% trovati per certe determinazioni. E' però da notare che 1% corrisponde, nelle condizioni sperimentali in cui si è lavorato, a circa 0,03 cm³, dato che le microburette usate hanno una capacità di 3 cm³, e corrisponde inoltre ad una goccia, cioè esso rientra nella zona degli scarti tra le singole determinazioni di una stessa quantità di sostanza condotte nelle identiche condizioni, scarti che appunto sono maggiori, di solito, di 1%.

La *o*-dianisidina è utilizzabile in un campo di pH abbastanza vasto: con essa infatti possono essere titolate sia soluzioni fortemente acide, sia soluzioni quasi neutre; non è invece utilizzabile nel campo alcalino.

Non si conosce ancora esattamente la costituzione del prodotto primario di ossidazione, responsabile dell'intenso colore rosso-sangue. Varie considerazioni basate sugli spettri di assorbimento, sulle solubilità e sul comporta-

mento delle soluzioni di *o*-dianisidina ossidata e lasciata in riposo farebbero supporre che la reazione globale di ossidazione primaria sia la seguente:



con formazione di un diiminochinone (7).

Con questo indicatore (**) sono state provate alcune reazioni analitiche comuni, i cui risultati sono raccolti nelle tabelle seguenti. I risultati delle determinazioni di oro con idrochinone e di iridio con idrochinone e con ferrocianuro, sono stati presi da lavori precedenti (6,7).

I volumi delle microburette e dei palloni tarati usati in questa ricerca e nelle precedenti, sono stati controllati preventivamente mediante pesate di mercurio: dell'errore trovato si è tenuto conto in tutti i calcoli. Le microburette usate, di tipo normale, hanno una capacità totale di 3 cm³ e permettono di leggere con esattezza 0,01 cm³.

Le soluzioni titolate hanno normalità varianti tra 0,02 e 0,005 *n*. Naturalmente le precauzioni che devono di solito essere prese per determinazioni macro di questo genere, devono essere ancor più rigorosamente mantenute per determinazioni micro, per esempio esclusione di ossigeno quando si lavora con riducenti forti, uso di acqua distillata resistente al permanganato, quando si titola con tale reattivo ecc. Per le determinazioni per le quali è stato necessario adottare particolari accorgimenti, non normalmente elencati nelle stesse determinazioni in scala macro, tali accorgimenti sono descritti nel modo da operare. Il volume totale dopo aggiunta dei vari reattivi si aggira intorno a 10 cm³, così che esso è abbastanza comodo per poter condurre la titolazione, senza dover disporre di una particolare attrezzatura microchimica.

I) *Determinazione del cloro libero presente in un'acqua.* — Per tale determinazione si è eseguito il confronto tra i risultati delle analisi condotte col normale metodo iodometrico e quelli ottenuti invece determinando il cloro con una soluzione titolata di idrochinone preparata per pesata e stabilizzata con 20 cm³ di acido cloridrico concentrato per litro.

La titolazione viene eseguita prelevando un volume noto di idrochinone che viene diluito, acidificato ed addizionato di 0,1 cm³ di indicatore. Si

(*) *e* simboleggia l'elettrone.

(**) La soluzione di indicatore contiene g 0,2 di indicatore + 1 cm³ di acido cloridrico concentrato per 200 cm³ di acqua.

titola quindi con l'acqua di cloro da analizzare con le normali precauzioni fino ad arrossamento netto ed evidente dell'indicatore, dopo di che si decolora l'indicatore con la soluzione di idrochinone. Il calcolo viene quindi eseguito confrontando il volume di acqua di cloro consumato con il volume totale di soluzione di idrochinone risultante dal prelevamento iniziale e dal volume necessario per decolorare la soluzione alla fine dell'operazione. Dato tale modo di operare, resta escluso l'errore dovuto al consumo di reattivo da parte dell'indicatore. Per stabilire l'esattezza e la riproducibilità del metodo conviene allora confrontare non le quantità totali di cloro trovate, che sono variabili, ma piuttosto le quantità di cloro trovate riferite alla unità di volume. Di tale grandezza si è fatta la media per le varie determinazioni su ogni soluzione singola. Da notare che nella colonna « cm³ prel. » sono indicati i volumi letti direttamente sulla microburetta e non quelli veri corretti, mentre nella colonna « Cl₂ trovato mg/cm³ » è indicato il valore risultante della quantità di cloro presente in ogni cm³ della soluzione dopo aver eseguito tutti i calcoli relativi alle correzioni da apportare alle letture volumetriche sia dell'idrochinone che dell'acqua di cloro.

I risultati sono raccolti nella tabella 1. Tali risultati indicano come probabile una piccola differenza sistematica tra il cloro determinato iodometricamente e quello determinato con *o*-dianisidina ed idrochinone. Però, a prescindere dal fatto che non è detto a priori che il metodo iodometrico a tali diluizioni sia più esatto di quello proposto, deve si notare che le differenze in valore assoluto tra le quantità di cloro trovate fra i due metodi sono estremamente piccole, in secondo luogo che gli scarti massimi tra determinazioni singole dello stesso gruppo sono maggiori delle differenze tra le quantità medie di cloro trovate con i due metodi. E' quindi lecito concludere che i due metodi sono equivalenti e che il metodo idrochinone *o*-dianisidina è applicabile sicuramente fino a quantità totali di cloro di 0,1 mg in 10 cm³ e probabilmente anche minori.

II) *Determinazione del bromo libero presente in un'acqua.* — Anche per tale determinazione si è eseguito il confronto tra il metodo iodometrico ed il metodo all'idrochinone ed *o*-dianisidina. Il modo di operare è identico a quello seguito per la determinazione del cloro. I risultati relativi sono raccolti nella tabella 2. Le osservazioni da fare a proposito della titolazione del bromo con idrochinone e le conclusioni che possono essere tratte dai dati della tabella 2, sono identiche alle osservazioni ed alle conclusioni relative alla titolazione del cloro con idrochinone. Anche per il bromo il limite inferiore di determinazione quantitativa è probabilmente minore di 0,2 mg in 10 cm³.

TABELLA 1.

Cl₂ TITOLATO CON IDROCHINONE

Soluzione	Cl ₂ titolato con idrochinone e dianisidina					Cl ₂ iodometrico					Cl idrochin.-Cl iodom.	
	cm ³ prel.	Cl ₂ trovato		Errore medio $\pm$ %	Scarto massimo %	cm ³ prel.	Cl trovato		Errore medio $\pm$ %	Scarto massimo %	Assoluto mg cm ³	0/0
		mg.	mg cm ³				mg.	mg cm ³				
1	2,49 3,64	0,71 1,06	0,288	1,2	2,4	2,00 3,00	0,612 0,918	0,306	—	—	0,018	— 6,1
2	2,20 1,825 1,45 0,95 0,36	1,06 0,908 0,706 0,457 0,184	0,486	1,0	4,6	3,00 2,50 2,00 2,00 2,00	1,463 1,293 1,036 1,020 1,036	0,505	1,2	6,3	0,019	— 3,9
3	1,85 1,81 1,62	0,53 0,52 0,48	0,284	0,9	2,8	2,05 1,85 1,50	0,599 0,549 0,434	0,288	0,8	2,8	0,004	— 1,4
4	3,42 2,63 2,41 1,83 1,38 0,89	0,445 0,338 0,314 0,241 0,173 0,124	0,129	1,1	7,0	3,00 3,00 3,00 1,50 1,50 1,00	0,363 0,377 0,382 0,195 0,198 0,125	0,124	1,3	8,9	0,005	+ 3,9
5	3,75 3,39 3,02 2,88 2,80 2,70 2,61	0,157 0,147 0,129 0,137 0,121 0,119 0,113	0,0427	1,8	14	3,00 3,00 3,00 3,00 3,00 3,00 2,00	0,134 0,137 0,134 0,137 0,137 0,137 0,090	0,0445	1,0	2,2	0,0018	— 4,5

TABELLA 2.

Br₂ TITOLATO CON IDROCHINONE

Soluzione	Br ₂ titolato con idrochinone e dianisidina					Br ₂ iodometrico					Br ₂ idroch. - Br ₂ iodom.	
	cm ³ prel.	Br ₂ trovato		Errore medio ± %	Scarto massimo o/o	cm ³ prel.	Br ₂ trovato		Errore medio ± %	Scarto massimo o/o	Assoluto mg cm ³	o/o
		mg.	mg. cm ³				mg.	mg. cm ³				
1	2,22	3,11	1,39	1,11	5,0	3,00	4,42	1,43	0,6	2,8	0,04	- 2,8
	1,76	2,55				2,00	2,94					
	1,66	2,39				1,50	2,19					
	1,23	1,69				1,50	2,15					
2	8,62	0,879	0,100	2,3	12,0	6,00	0,628	0,093	4,1	19,3	0,007	+ 7,2
	5,40	0,583				3,00	0,277					
	3,00	0,292				3,00	0,260					
	2,70	0,260				3,00	0,307					
	2,50	0,264				3,00	0,260					
3	3,93	0,959	0,248	1,9	10,5	3,00	0,814	0,255	1,2	9,0	0,007	- 2,8
	3,00	0,735				3,00	0,788					
	2,80	0,747				3,00	0,766					
	2,75	0,737				3,00	0,775					
	2,73	0,659				3,00	0,745					
	2,70	0,683				2,50	0,636					
4	2,94	0,221	0,079	1,9	12,8	3,00	0,232	0,075	2,0	13,3	0,004	+ 5,3
	2,80	0,229				3,00	0,214					
	2,79	0,214				3,00	0,244					
	2,66	0,209				3,00	0,228					
	2,48	0,209				3,00	0,241					
	2,42	0,189				3,00	0,226					
	2,38	0,203				3,00	0,214					

III) *Determinazione di oro con idrochinone.* — I risultati di questa ricerca ed il metodo relativo sono già stati pubblicati (3,7) e pertanto si riporta solo la tabella contenente i risultati delle analisi condotte nelle condizioni più sfavorevoli, ma più rispondenti alla realtà, e cioè con preliminare separazione dell'oro da altri componenti. Per le cause di errore relative essenzialmente alle operazioni di separazione si rimanda al lavoro originale (7).

TABELLA 3
ORO TITOLATO CON IDROCHINONE

Au prelev. mg	Au trovato (*) mg	Errore %
1,24	1,154	— 6,9 $\pm$ 2
1,24	1,157	— 6,7 $\pm$ 2
1,24	1,186	— 4,4 $\pm$ 2
0,62	0,587	— 5,3 $\pm$ 2
0,124	0,092	— 26,0 $\pm$ 6
0,124	0,121	— 2,0 $\pm$ 4
1,24	1,167	— 5,9 $\pm$ 1
1,24	1,140	— 8,1 $\pm$ 4
0,124	0,132	+ 6,4 $\pm$ 2

Errore medio — 6,4 % $\pm$ 2,8

IV e V) *Determinazione di iridio con idrochinone e con ferrocianuro.* — Anche i risultati di queste ricerche ed i metodi relativi sono stati precedentemente pubblicati (6) e pertanto si riportano solo i dati numerici rimandando per la discussione degli errori al lavoro originale.

TABELLA 4
IRIDIO TITOLATO CON IDROCHINONE

Ir prelev. mg	Ir trovato mg	Errore %
5,970	5,777	— 3,2
1,990	1,935	— 2,8
1,715	1,641	— 4,3
0,857	0,835	— 2,6
0,863	0,640	— 3,5
0,199	0,193	— 3,0

Errore medio — 3,2% $\pm$ 0,6

(*) Ogni riga corrisponde ad una serie di determinazioni condotte tutte nelle stesse condizioni e di cui i dat. tabellati rappresentano il valore medio.

TABELLA 5

IRIDIO TITOLATO CON FERROCIANURO

Ir prelev. mg	Ir trovato mg	Errore ‰
6,105	6,051	— 0,9
5,970	6,066	+ 1,6
2,795	2,791	— 0,1
2,560	2,561	—
2,035	2,010	— 1,2
1,862	1,858	— 0,2
1,017	1,009	— 0,8
0,663	0,655	— 1,2
0,199	0,188	— 5,5

Errore medio — 0,9% $\pm$ 1,9

I risultati ottenuti usando ferrocianuro, sempre in presenza di *o*-dianisidina, sembrano in media dare un errore minore che non usando idrochinone.

VI) *Determinazione di ferrocianuro con permanganato.* — Per questa determinazione il titolo esatto della soluzione di ferrocianuro è stato stabilito potenziometricamente secondo il modo di operare riportato da MÜLLER (8). I risultati relativi sono raccolti nella tabella 6. Le determinazioni sono state fatte sia in presenza di acido solforico che in presenza di acido cloridrico con risultati identici. I risultati riportati sono stati ottenuti in una soluzione tampone acido cloridrico-acetato sodico a pH circa 1. Le determinazioni delle maggiori quantità di ferrocianuro sono state condotte fino ad arrossamento dell'indicatore e sono quindi affette da un errore particolare per esse dovuto al colore proprio del ferrocianuro formato, che som-

TABELLA 6

FERROCIANURO TITOLATO CON PERMANGANATO

K ₄ Fe(CN) ₆ prelev. mg	K ₄ Fe(CN) ₆ trovato mg	Errore ‰
6,08	5,94	— 2,3
6,08	5,96	— 2,0
6,08	5,98	— 1,6
6,08	6,00	— 1,3
2,06	2,03	— 1,5
2,06	2,03	— 1,5
2,08	2,07	— 0,5
2,08	2,05	— 1,5
0,84	0,84	—
0,83	0,83	—
0,85	0,85	—
0,85	0,85	—

mandosi a quello dell'indicatore fa apparire come se il viraggio avvenisse con un leggero difetto di ossidante. Le quantità medie e piccole di ferrocianuro sono state invece determinate arrossando nettamente l'indicatore e quindi tornando indietro con la soluzione di ferrocianuro da titolare fino a decolorazione. I risultati di tale ricerca sono raccolti nella tabella 6.

Dai dati della tabella 6 si ricava come le minori quantità di ferrocianuro siano titolabili più esattamente e come il limite inferiore sia notevolmente inferiore a circa 1 mg.

VII) *Determinazione di stagno con permanganato.* — Per questa determinazione, data la poca stabilità delle soluzioni di cloruro stannoso, specialmente a forti diluizioni, si è preferito partire da stagno metallico appositamente purificato e ridotto allo stato di limatura. Le quantità prelevate sono state ogni volta pesate con una bilancia semimicro e disciolte a moderata temperatura con 1 cm³ di acido cloridrico concentrato. Terminata la dissoluzione che preferibilmente va fatta in un palloncino di circa 15 cm³ col collo sufficientemente lungo (almeno 7-8 cm) si scaccia l'aria con azoto accuratamente depurato dall'ossigeno, e quindi dopo diluizione con 2 cm³ di acqua si riduce la soluzione di cloruro stannoso con un po' di filo di alluminio, sempre sotto atmosfera di azoto. Terminata la riduzione, che dà origine a stagno metallico spugnoso, si ridiscioglie nuovamente a caldo (e questa volta la reazione è sufficientemente rapida in confronto al primo attacco che invece è notevolmente lungo) dopo aggiunta di 3 cm³ di acido cloridrico concentrato e si titola immediatamente, dopo raffreddamento, sempre nello stesso palloncino e sempre sotto atmosfera di azoto, con permanganato in presenza di solfato manganoso fino alla comparsa della colorazione rosea delle prime tracce di *o*-dianisidina ossidata. La doppia disso-

TABELLA 7

STAGNO TITOLATO CON PERMANGANATO

Sn pesato mg	Sn trovato mg	Errore %
3,83	3,92	+ 2,3
3,73	3,66	— 1,9
3,26	3,20	— 1,8
3,17	3,14	— 0,9
3,00	3,06	+ 2,0
2,15	2,20	+ 2,3
1,50	1,45	— 3,0
1,28	1,25	— 2,3
1,15	1,14	— 0,9
0,90	0,91	+ 1,1

Errore medio — 0,3 ± 2,0

luzione si è rivelata necessaria per evitare notevoli errori in meno dovuti alla inevitabile diffusione di tracce di ossigeno atmosferico verso la soluzione di cloruro stannoso durante il primo attacco che, come si è già detto, è notevolmente lento. I risultati sono raccolti nella tabella 7.

Varie altre reazioni sono state provate e dai primi risultati qualitativi sembra che il metodo sia veramente suscettibile di larga applicazione, anche per la determinazione quantitativa di talune sostanze organiche in soluzione acquosa. Qualche reazione ha invece dato inspiegabilmente risultati nettamente negativi, come per esempio la determinazione dell'anidride arseniosa (VIII). Per mancanza di tempo non è stato possibile accertare le cause di tale insuccesso, dovrebbe però essere presumibile che, variando opportunamente il modo di operare, l'indicatore *o*-dianisidina si dimostri veramente di generale applicazione.

Roma - Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

- 1) T. H. WHITEHEAD, C. C. WILLS jr.: *Chem. Rev.*, **29**, 69 (1941).
 - 2) M. E. WEEKS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **4**, 127 (1932).
 - 3) Cfr. per es. W. B. POLLARD: *Analyst*, **62**, 597 (1937); A. R. JAMIESON, R. S. WATSON, *Anal.*, **24**, 134 (1942). id.: *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*
 - 4) A. A. GUNTZ, *Congr. Chim. Ind. Nancy*, **18**, *II*, 806 (1938); G. CHARLOT: *Chim. Anal.*, **24**, 134 (1942), d.: *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, Masson, Paris 1945, pag. 47 e segg.
 - 5) I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER: *Volumetric analysis*, II ediz., Interscience Publ., New York, 1942, pag. 136.
 - 6) G. MILAZZO e L. PAOLONI: *Monatsh. Chem.*, **81**, 155 (1950).
 - 7) G. MILAZZO: *Anal. Chim. Acta*, **3**, 126 (1949)
 - 8) E. MÜLLER: *Elektrometrische Massanalyse*, VI ed. z.; T. STEINKOFF, Dresden, Leipzig, 1942, pag. 169.
-