

9. B. VISINTIN e N. GANDOLFO – Sulla determinazione della silice.

La determinazione di piccole quantità di silice, eseguita con i metodi ponderali classici, non solo costituisce un'operazione lunga e laboriosa, ma porta spesso a risultati di scarso valore analitico.

Di conseguenza, la ricerca di un metodo rispondente ai requisiti di una più sollecita indagine e di una maggiore sensibilità, è giustificata dalle nuove esigenze. Un notevole contributo è stato apportato dall'analisi colorimetrica: a tal proposito sono da ricordare Dienert e Wandelbulche ⁽¹⁾, che tra i primi idearono un metodo colorimetrico, basandosi sulla colorazione gialla del complesso silico-molibdico che si forma per azione del molibdato di ammonio su di una soluzione di acido silicico, leggermente acidificata con acido solforico. L'intensità di colorazione viene confrontata con quella di una soluzione di acido picrico, l'equivalenza della quale è stata precedentemente fissata a mezzo di una soluzione di acido silicico a titolo noto.

Successivamente M. L. Isaacs ⁽²⁾, in luogo di avvalersi della sopracitata colorazione gialla, ha ritenuto opportuno trattare l'acido silico-molibdico con soluzione solfitica, deducendo il contenuto in silice dalla intensità della colorazione azzurra del prodotto di riduzione risultante.

F. Oberhauser e J. Schormüller ⁽³⁾ eseguirono la riduzione dell'acido silico-molibdico con cloruro stannoso; M. Teitelbaum ⁽⁴⁾ con soluzione alcolica di pirrolo.

I metodi colorimetrici, basati sul principio di cui sopra è cenno, sono influenzati particolarmente dall'acido fosforico, il quale, combinandosi con l'acido molibdico, dà un complesso analogo a quello che si riscontra per l'acido silicico. A. Nemec, J. Lanik e A. Koppova ⁽⁵⁾, prendendo in esame il procedimento dettato da Isaacs, hanno notato che l'acido fosfomolibdico, sebbene subisca un'azione

⁽¹⁾ Compt. rend., 176, 1478 (1923).

⁽²⁾ Bull. Soc. chim. biol., 6, 157 (1924).

⁽³⁾ Z. anorg. Chem., 178, 381 (1929).

⁽⁴⁾ Riportato da: A. NEMEC, J. LANIK e A. KOPPOVA, in Anal. Chem., 83, 431 (1931).

⁽⁵⁾ Anal. Chem., 83, 428 (1931).

riducente più lenta per opera del solfito, influisce sull'acido silicomolibdico, ritardandone la riduzione. Per ovviare a tale inconveniente e per aumentare la sensibilità del metodo, detti A.A. propongono di eseguire la determinazione in ambiente alcalino e consigliano perciò il seguente procedimento:

La soluzione contenente una quantità di acido silicico pari a mg 0,1-1,0 di SiO_2 si tratta, entro pallone tarato della capacità di cm^3 100 con cm^3 3 di una soluzione di molibdato al 10%. Trascorsi 5 minuti, si aggiungono cm^3 2 di una soluzione, 100 cm^3 della quale contengono g 0,5 di idrochinone e g 20 di solfito di sodio. Dopo mezz'ora si addizionano cm^3 10 di una soluzione al 10% di carbonato sodico, si porta a volume con acqua distillata e si confronta al colorimetro. La contemporanea presenza di acido fosforico in quantità non superiore al milligrammo non nuoce.

C. Urbach ⁽⁶⁾ ha ulteriormente elaborato il procedimento su descritto ed è suo merito particolare avergli conferito maggiore sensibilità, con l'impiego del fotometro graduale di Pulfrich. Presenta, per la ricerca della silice nelle acque naturali, due metodi: uno in assenza ed uno in presenza di acido fosforico. Per queste ricerche l'A. dichiara di aver impiegato del silicato di sodio, senza per altro specificarne la composizione.

Nello sperimentare il primo dei due metodi, abbiamo riscontrato alcune incongruenze che vengono prese in considerazione nel presente lavoro. Per meglio chiarire le nostre osservazioni, riportiamo la descrizione del metodo medesimo.

« Per la determinazione della silice nell'acqua sono necessari i seguenti reagenti:

- I - Soluzione di acido molibdico;
- II - Soluzione di idrochinone;
- III - Miscela di carbonato-solfito.

I - g 50 di molibdato di ammonio puro vengono disciolti in 1000 cm^3 di acido solforico 1 N. privo di acido fosforico, evitando il riscaldamento. A 5 cm^3 di questa soluzione si aggiungono 5 cm^3 di soluzione di idrochinone (II) e dopo 5 minuti si aggiungono 25 cm^3 della miscela di carbonato-solfito (III). La soluzione deve rimanere incolore. In caso contrario il molibdato di ammonio o

⁽⁶⁾ Mikrochemie, 14, 189 (1933).

l'acido solforico sono impuri e la soluzione non può essere adoperata.

II - g 20 di idrochinone vengono sciolti con aggiunta di 1 cm³ di acido solforico concentrato in 1000 cm³ di acqua. La soluzione deve essere conservata ben chiusa. Le soluzioni scure sono inservibili.

III - g 75 di solfito di sodio (anidro) vengono sciolti in 500 cm³ di acqua coll'aggiunta di 2 litri di una soluzione al 20% di soda anidra. La soluzione viene filtrata. La miscela di carbonato-solfito deve essere conservata ben chiusa ed è utilizzabile al massimo per due settimane.

Per la determinazione vengono messi in un palloncino tarato della capacità di 100 cm³, 5-30 cm³ di acqua, a seconda del contenuto di acido silicico. Nel caso in cui vengono adoperati meno di 30 cm³ di acqua, deve essere aggiunta tanta acqua distillata da arrivare ad un volume di circa 30 cm³; quindi vengono aggiunti 5 cm³ della soluzione di ac. molibdico e 5 cm³ di quella di idrochinone, si agita e si lascia in riposo almeno per 5 minuti. Poi si aggiungono 32 cm³ della miscela di carbonato-solfito, si riempie fino al segno, si mescola e si misura fotometricamente. La misurazione fotometrica graduale ha luogo illuminando per 10 minuti la vaschetta con la lampada dell'apparecchio, inserendo il filtro S 61 ed osservando il campo colorato attraverso uno strato dello spessore rispettivamente di 10 e di 20 mm, in confronto con acqua otticamente pura. La quantità in mg di SiO₂ corrispondente al valore letto sul tamburo, si ricava dalle curve dei diagrammi e più semplicemente dalle tabelle: si ha in tal modo il contenuto di SiO₂ della soluzione colorata ».

PARTE SPERIMENTALE

Per queste esperienze ci siamo valse di una soluzione di disilicato di sodio, avente un titolo in SiO₂ uguale a quello impiegato da Urbach. Di conseguenza abbiamo da prima preparato una soluzione il cui contenuto in SiO₂, determinato per via ponderale, è risultato essere del 0,5315%; quindi, attraverso due successive diluizioni della medesima, abbiamo ottenuto la soluzione al 0,0042% di SiO₂ (silicato A). Questa venne accuratamente conservata entro recipienti di ceresina previamente lavati con acido fluoridrico ed

acqua distillata. Per le suddette soluzioni ci siamo valse esclusivamente di acqua distillata di fresco, attraverso serpentino di stagno puro. In merito al procedimento dettato da Urbach, impiegando reattivi preparati di fresco, abbiamo eseguito tre determinazioni: le quantità in SiO_2 impiegate per le singole determinazioni ed i valori riscontrati sono riportati dalla tabella I.

TABELLA I.

	I	II	III
Silice in mg.	0,21	0,336	0,504
Trasparenza (D)	38,64	21,48	9,98
Estinzione (E) (log. negativo di D) . . .	0,413	0,668	1,005

I valori relativi alle estinzioni riscontrate, riportati in un sistema di coordinate, in funzione con le rispettive concentrazioni in SiO_2 , giacciono esattamente su di una retta passante per l'origine del sistema medesimo, il cui angolo di apertura, formato con l'asse delle ascisse, è più piccolo di quello racchiuso dalla curva di Urbach (fig. 3).

Poichè si ritiene esatta la curva ottenuta da Urbach, la deviazione da noi riscontrata fa supporre che non tutto l'acido silicico presente nella soluzione si combini con l'acido molibdico; l'aliquota che in tal caso sfugge all'analisi deve essere presente in una forma incapace di combinarsi. Dienert e Wandenbulcke ammettono infatti che la silice colloidale non sia in grado di legarsi all'acido molibdico.

In una interessante esposizione sul comportamento dei vari silicati di sodio in soluzione acquosa, G. Hägg ⁽⁷⁾ precisa che, mentre le soluzioni di metasilicato possono contenere quantità piccolissime di silice colloidale e quelle di disilicato quantità leggermente maggiori, le soluzioni di polisilicati, dotati di un equivalente in SiO_2 superiore a quello necessario a costituire il disilicato, si decompongono in silicati semplici ed in silice colloidale. Il tenore di questa dipende dal termine del polisilicato preso in esame. R. Schwarz e H. Richter ⁽⁸⁾ confermano la notevole stabilità dei

⁽⁷⁾ Z. anorg. Chem., 155, 21 (1926).

⁽⁸⁾ Ber., 60, 2263 (1927).

silicati alcalini semplici in soluzione acquosa ed aggiungono che l'equilibrio esistente tra il meta ed il disilicato e l'eventuale formazione di silice colloidale dipendono dall'acidità attuale dell'ambiente.

Le nostre esperienze sono state eseguite su di un disilicato di sodio della Casa Merk, dichiarato purissimo. La piccola quantità

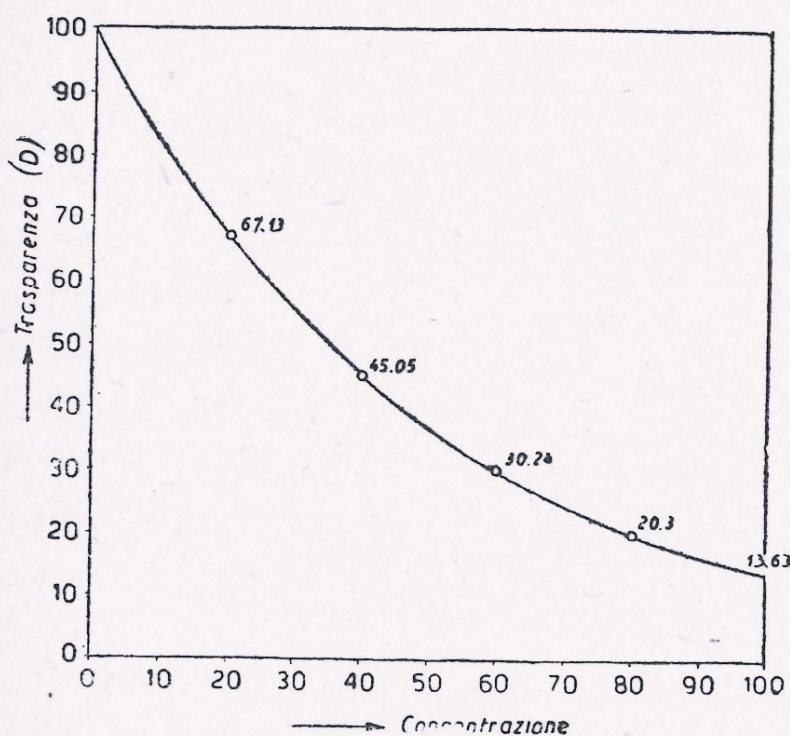


Fig. 1.

di acido silicico sottrattasi ai reattivi si può dunque spiegare con la lieve tendenza del sale ad idrolizzarsi e con la conseguente formazione di silice colloidale. Nell'intento di disgregare appunto tale aliquota di silice e determinare così per via fotometrica tutto l'acido silicico esistente nella soluzione, abbiamo ritenuto opportuno trattare la soluzione in esame con piccole quantità di soluzione normale di

idrossido di sodio (rispettivamente con cm^3 0,5; 1,0; 2,0).

L'azione dell'alcali, esplicita a freddo, si è dimostrata lenta ed incompleta, così che i valori riscontrati apparirono incostanti anche dopo diversi giorni. Questa resistività di fronte all'idrossido di sodio venne del resto già riscontrata da F. Kohlrausch ⁽⁹⁾, sperimentando soluzioni diluite di silicato di sodio preparate già da qualche tempo. E' utile inoltre far rilevare come l'alcali, anche se in forte diluizione, dia luogo a solubilizzazione di silice delle pareti, stando in recipienti di vetro, come da controlli eseguiti su soluzioni diluite di idrossido di sodio: si tratta generalmente di piccole quantità di acido silicico. Ma poichè siamo nel caso di un metodo micro-analitico, è necessario evitare qualsiasi apporto accidentale di tale acido.

⁽⁹⁾ Z. Phys. Chem., 12, 773 (1893).

Per una più completa disgregazione della silice colloidale, abbiamo voluto sperimentare l'efficacia del bicarbonato di sodio a caldo, come fecero Dienert e Wandenbulcke in analoghe esperienze.

Di conseguenza, per ogni singola determinazione, ponemmo in capsula di platino una quantità di soluzione non eccedente i 30 cm³ e, dopo aver aggiunto alle medesime g 0,20 di bicarbonato di sodio, sottoponemmo la capsula a riscaldamento su b.m. bollente, per tempi diversi. I risultati conseguiti non furono soddisfacenti: i valori in SiO₂, che riscontrammo in base alle letture fotometriche, erano tanto più bassi quanto più a lungo veniva protratto il riscaldamento. Eseguendo infatti una serie di tre determinazioni, prendendo in considerazione quantità uguali di SiO₂, mantenendo in una di esse, durante il riscaldamento a b.m., il volume costante mediante piccole aggiunte di acqua distillata e protraendo nelle altre due l'evaporazione a concentrazione diversa, abbiamo riscontrato, dopo il solito trattamento con acido molibbdico ed idrochinone, i seguenti valori relativi alla trasparenza: 44,5; 30,1; 22,3.

Evitando che il liquido si concentri nella capsula, mediante accurate successive aggiunte di acqua distillata, si nota che i va-

lori relativi all'estinzione conservano una netta proporzionalità con la quantità di acido silicico presa in considerazione.

Per semplificare il procedimento, è stato possibile evitare la formazione del residuo che si forma durante il riscaldamento a b.m., impedendo che i vapori che si sviluppavano dal bagno abbiano ad investire le pareti della capsula. Si provvide a tal riguardo a che soltanto la parte cen-

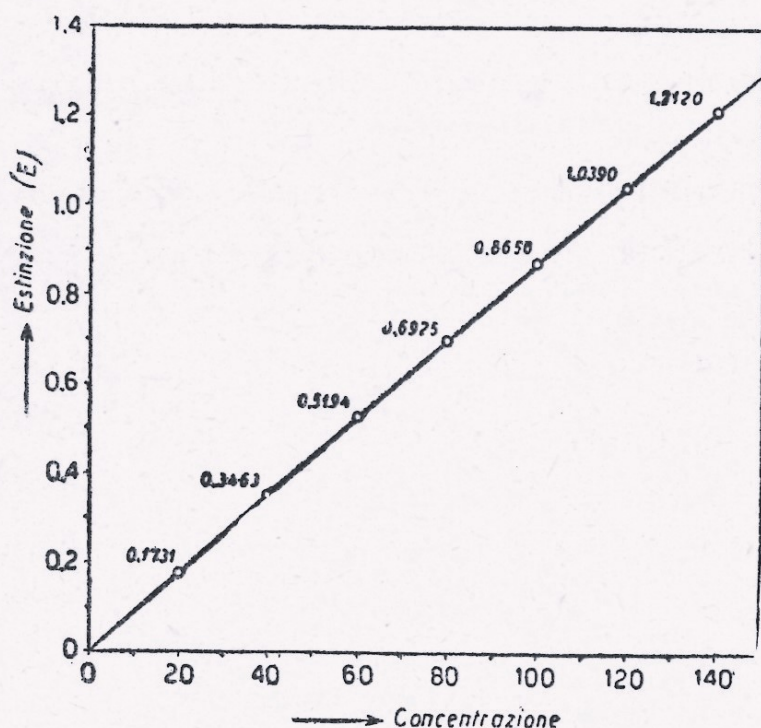


Fig. 2

trale del fondo della capsula venisse investita dai vapori. Nel contempo, per mantenere sempre umide le pareti sovrastanti il liquido in esame e ridurre la velocità di concentrazione, si adagiò sulla capsula medesima una seconda più ampia, anch'essa di platino, contenente acqua mantenuta fredda per tutto il periodo del riscaldamento.

Osservando le modalità su descritte e protraendo il riscaldamento per 30' per 1 h e per 2 h, in prove successive, nelle quali vennero prese in considerazione quantità uguali di acido silicico, si ebbe a riscontrare una perfetta concordanza tra i diversi valori ottenuti. Inoltre, procedendo alla determinazione di quantità diverse di SiO_2 , notammo che i valori relativi all'estinzione della soluzione colorata variano in funzione della concentrazione della soluzione presa in esame (fig. 2). Tale procedimento venne ripetuto, sostituendo al bicarbonato di sodio l'idrossido di sodio, in ragione di cm^3 0,5 e cm^3 1 di soluzione normale. I valori ottenuti in base alla lettura fotometrica hanno messo in evidenza, in rapporto alla concentrazione di silice, la medesima proporzionalità già sopra riscontrata.

Per escludere altre eventuali influenze dipendenti dalla natura del sale impiegato, ripetemmo la determinazione sulla silice isolata da un determinato volume della soluzione in esame. Di conseguenza acidificammo con acido cloridrico cm^3 10 della soluzione concentrata di disilicato di sodio (al 0,5315% di SiO_2) e portammo a secchezza su b.m. bollente, seguendo la tecnica classica. La silice così ottenuta, venne disgregata dopo accurato lavaggio, impiegando al riguardo bicarbonato di sodio purissimo, preparato da carbonato puro per analisi. La massa risultante dalla fusione venne disciolta in acqua distillata di fresco e quindi diluita al volume di 1000 cm^3 .

Sulla soluzione risultante determinammo con il solito procedimento l'estinzione: i valori ottenuti, tenuto conto della concentrazione, vennero a cadere sulla curva, ottenuta sperimentando la soluzione di disilicato previo trattamento con bicarbonato sodico (fig. 2).

Le esperienze sulla determinazione fotometrica della silice vennero ripetute su di un silicato di sodio di composizione non de-

finita e di incerta purezza. Preparammo perciò una soluzione al 0,042% di SiO_2 (silicato B), sulla quale eseguimmo varie letture fotometriche, operando:

- 1) sulla soluzione direttamente;
- 2) sulla soluzione previo trattamento con bicarbonato di sodio;
- 3) sulla silice, di un determinato volume della soluzione, disgregata con bicarbonato di sodio e sciogliendo il prodotto della disgregazione, come descritto nel caso del disilicato.

Nella fig. 4 sono rappresentate le curve dedotte in base alle letture fotometriche ed alle concentrazioni in silice delle soluzioni considerate. La curva (— - - -) rispecchia i valori ottenuti se-

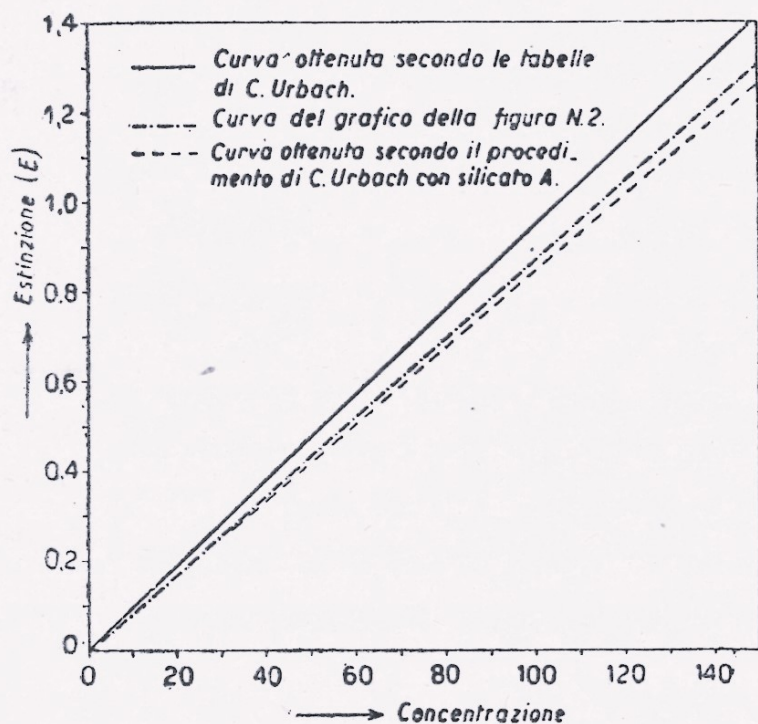


Fig. 3.

condo il procedimento di Urbach (1); la curva (—), quelli ottenuti dopo il trattamento con bicarbonato sodico (2); la curva (— — —) si riferisce ai valori riscontrati sulla soluzione ottenuta per disgregazione della silice (3).

La soluzione (silicato B) impiegata per queste prove contiene dunque una notevole quantità di silice colloidale. Il silicato relativo non deve perciò appartenere ai due primi termini, ma

ad un polisilicato più complesso. Degno di nota è il fatto che la soluzione trattata con bicarbonato di sodio dà, a parità di contenuto in SiO_2 , valori relativi alla estinzione, più elevati di quelli ottenuti con la soluzione del disilicato (silicato A) che ha subito analogo trattamento ⁽¹⁰⁾. Inoltre la curva ottenuta dalla soluzione

⁽¹⁰⁾ I valori più elevati riscontrati con la soluzione del silicato di sodio (silicato B), previo trattamento con bicarbonato di sodio, si devono attribuire alle impurità del silicato medesimo.

di cui al N. 3, coincide invece perfettamente con quella riportata nella fig. 2.

La fig. 1 mette in evidenza le variazioni della trasparenza in rapporto con quelle della concentrazione della soluzione. Si chiarisce pertanto che nei diagrammi qui riportati il valore 100 della ascissa corrisponde ad un contenuto di mg 0,42 di SiO_2 per 100 cm^3 della soluzione colorata. In ogni caso si fece uso di vaschette da 20 mm., da 30 mm. e da 50 mm. e del filtro S 61.

Nella fig. 2 sono riportate le variazioni della estinzione in funzione della concentrazione. I singoli punti di questo diagramma vengono a cadere su di una retta che non coincide con quella ottenuta da Urbach, ma racchiude con l'asse delle ascisse un angolo più piccolo (fig. 3). In base alle suesposte esperienze, il metodo consigliato da Urbach non permette inoltre di determinare tutta la silice presente nella soluzione in esame e l'errore è particolarmente grande, quando si tratta di determinare la silice nelle acque naturali oppure in una soluzione di polisilicati.

Descriviamo il procedimento da noi elaborato:

In capsula di platino da ceneri, della capacità di 80 cm^3 circa, si versa la soluzione in esame in volume non superiore ai 30 cm^3 , si aggiungono g 0,2 di bicarbonato sodico puro,

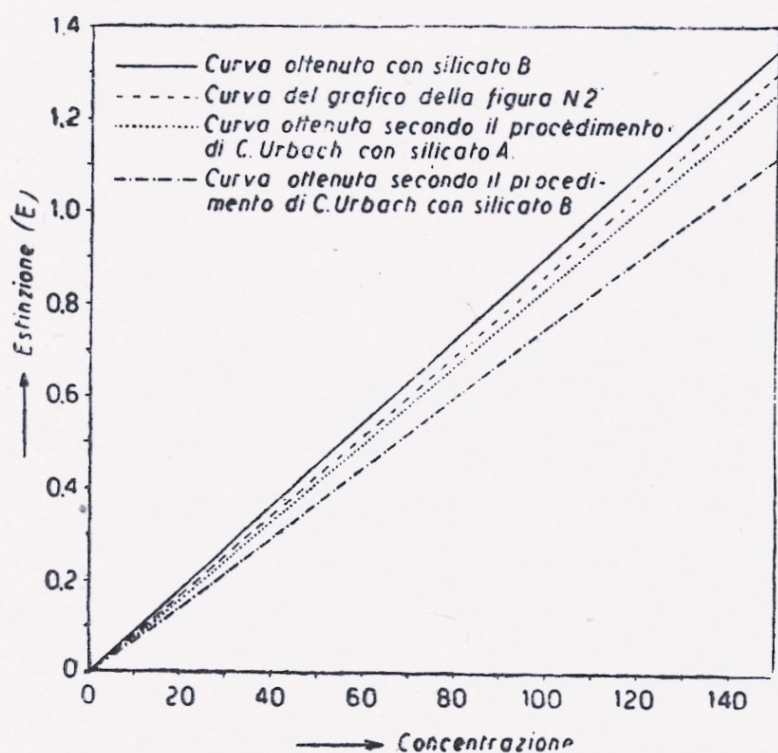


Fig. 4

esente da silice e si espone la parte centrale della base della capsula ai vapori di un b.m. bollente. Le pareti della capsula non debbono essere investite dai vapori. Allo scopo di condensare i vapori della soluzione, evitando la sua concentrazione e di creare nell'interno della capsula quell'ambiente umido necessario a mantenere costantemente in soluzione la silice ed il carbo-

nato di sodio, si adagia sulla prima capsula una seconda, anch'essa di platino, ben pulita esternamente e contenente dell'acqua che va mantenuta fredda per tutto il periodo di riscaldamento della soluzione. Dopo circa un'ora di riscaldamento, si allontana la capsula superiore, avendo cura di unire alla soluzione di silicato, con l'aiuto di una spruzzetta, i vapori che si trovano condensati esternamente, sul fondo della capsula medesima.

Si toglie dal b.m. la capsula con la soluzione in esame, vi si aggiungono cm^3 2,4 di acido solforico normale e si lascia raffreddare; indi si versa quantitativamente la soluzione in un palloncino da 100 cm^3 . Si aggiungono cm^3 5 della soluzione di acido molibdico, preparata secondo I) (vedi metodo Urbach), dopo 5' si addizionano cm^3 5 della soluzione di idrochinone, preparata secondo II) e dopo altri 5' cm^3 32 della soluzione carbonato solfito con acqua distillata, si agita, quindi si riempie la vaschetta e si porta al fotometro.

Adoperando reattivi preparati di fresco, la colorazione azzurra che si ottiene, è molto persistente e resta invariata anche dopo tre ore. Allo scopo di mantenere il maggior tempo possibile inalterate, e quindi buone per l'uso, la soluzione di acido molibdico e quella di idrochinone, abbiamo constatato che è conveniente tenerle in bottiglie ben chiuse, le cui pareti esterne siano ricoperte di carta nera. Tale protezione ha particolarmente lo scopo di ritardare l'ossidazione della soluzione di idrochinone.

Il procedimento qui descritto permette di determinare con esattezza quantità di SiO_2 comprese tra mg 0,80 e mg 0,01. Per una conveniente determinazione delle letture entro detti limiti, abbiamo riscontrato l'opportunità di impiegare la vaschetta da 20 mm per quantità di SiO_2 comprese tra mg 0,80 e mg 0,02, quella da 30 mm per quantità di SiO_2 comprese tra mg 0,50 e mg 0,015, e la vaschetta da 50 mm per quantità di SiO_2 comprese tra mg 0,3 e 0,01.

Le tabelle II, III e IV si riferiscono all'impiego delle vaschette sopracitate e permettono di risalire direttamente al valore della silice contenuta nel cm^3 100 di soluzione colorata, partendo dal valore relativo alla trasparenza che si legge ai tamburi dell'apparecchio, facendo uso del filtro S 61.

TABELLA II.

Valori delle letture al tamburo e delle corrispondenti quantità di SiO_2 in mg.
ottenuti adoperando le vaschette da 20 mm. ed il filtro S 6r.

D = valori letti al tamburo

A = SiO_2 in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	0,8260	5,4	0,6150	8,8	0,5105	12,2	0,4425	15,6	0,3910
2,1	0,8150	5,5	0,6110	8,9	0,5085	12,3	0,4405	15,7	0,3895
2,2	0,8050	5,6	0,6070	9,0	0,5065	12,4	0,4380	15,8	0,3880
2,3	0,7955	5,7	0,6030	9,1	0,5045	12,5	0,4370	15,9	0,3870
2,4	0,7870	5,8	0,6000	9,2	0,5025	12,6	0,4355	16,0	0,3855
2,5	0,7775	5,9	0,5960	9,3	0,5000	12,7	0,4335	16,1	0,3840
2,6	0,7700	6,0	0,5930	9,4	0,4975	12,8	0,4320	16,2	0,3830
2,7	0,7625	6,1	0,5890	9,5	0,4950	12,9	0,4305	16,3	0,3815
2,8	0,7510	6,2	0,5850	9,6	0,4925	13,0	0,4290	16,4	0,3800
2,9	0,7415	6,3	0,5820	9,7	0,4900	13,1	0,4280	16,5	0,3790
3,0	0,7395	6,4	0,5785	9,8	0,4880	13,2	0,4265	16,6	0,3775
3,1	0,7325	6,5	0,5750	9,9	0,4860	13,3	0,4250	16,7	0,3760
3,2	0,7260	6,6	0,5720	10,0	0,4840	13,4	0,4235	16,8	0,3750
3,3	0,7195	6,7	0,5690	10,1	0,4820	13,5	0,4220	16,9	0,3735
3,4	0,7130	6,8	0,5660	10,2	0,4800	13,6	0,4205	17,0	0,3725
3,5	0,7070	6,9	0,5625	10,3	0,4780	13,7	0,4185	17,1	0,3710
3,6	0,7010	7,0	0,5595	10,4	0,4760	13,8	0,4165	17,2	0,3700
3,7	0,6950	7,1	0,5565	10,5	0,4740	13,9	0,4150	17,3	0,3685
3,8	0,6895	7,2	0,5540	10,6	0,4720	14,0	0,4135	17,4	0,3675
3,9	0,6840	7,3	0,5510	10,7	0,4700	14,1	0,4120	17,5	0,3660
4,0	0,6785	7,4	0,5480	10,8	0,4680	14,2	0,4105	17,6	0,3650
4,1	0,6725	7,5	0,5450	10,9	0,4660	14,3	0,4090	17,7	0,3635
4,2	0,6675	7,6	0,5420	11,0	0,4640	14,4	0,4075	17,8	0,3625
4,3	0,6635	7,7	0,5395	11,1	0,4620	14,5	0,4060	17,9	0,3615
4,4	0,6585	7,8	0,5365	11,2	0,4605	14,6	0,4050	18,0	0,3605
4,5	0,6535	7,9	0,5335	11,3	0,4585	14,7	0,4035	18,1	0,3590
4,6	0,6485	8,0	0,5310	11,4	0,4565	14,8	0,4020	18,2	0,3580
4,7	0,6440	8,1	0,5285	11,5	0,4550	14,9	0,4005	18,3	0,3570
4,8	0,6400	8,2	0,5255	11,6	0,4530	15,0	0,3990	18,4	0,3560
4,9	0,6350	8,3	0,5230	11,7	0,4510	15,1	0,3975	18,5	0,3550
5,0	0,6300	8,4	0,5205	11,8	0,4490	15,2	0,3960	18,6	0,3540
5,1	0,6260	8,5	0,5180	11,9	0,4475	15,3	0,3945	18,7	0,3525
5,2	0,6220	8,6	0,5155	12,0	0,4460	15,4	0,3935	18,8	0,3515
5,3	0,6185	8,7	0,5130	12,1	0,4440	15,5	0,3920	18,9	0,3505

Segue: TABELLA II.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
19,0	0,3495	25,6	0,2860	33,2	0,2320	42,0	0,1825	62,0	0,1005
19,1	0,3480	25,8	0,2840	33,4	0,2310	42,5	0,1800	63,0	0,0975
19,2	0,3470	26,0	0,2825	33,6	0,2295	43,0	0,1775	64,0	0,0940
19,3	0,3455	26,2	0,2810	33,8	0,2280	43,5	0,1750	65,0	0,0905
19,4	0,3445	26,4	0,2795	34,0	0,2270	44,0	0,1725	66,0	0,0875
19,5	0,3435	26,6	0,2775	34,2	0,2255	44,5	0,1700	67,0	0,0845
19,6	0,3425	26,8	0,2760	34,4	0,2240	45,0	0,1680	68,0	0,0815
19,7	0,3415	27,0	0,2750	34,6	0,2230	45,5	0,1650	69,0	0,0780
19,8	0,3400	27,2	0,2735	34,8	0,2215	46,0	0,1625	70,0	0,0750
19,9	0,3390	27,4	0,2715	35,0	0,2205	46,5	0,1605	71,0	0,0720
20,0	0,3380	27,6	0,2700	35,2	0,2195	47,0	0,1580	72,0	0,0690
20,2	0,3370	27,8	0,2685	35,4	0,2180	47,5	0,1555	73,0	0,0660
20,4	0,3350	28,0	0,2670	35,6	0,2170	48,0	0,1535	74,0	0,0630
20,6	0,3325	28,2	0,2655	35,8	0,2155	48,5	0,1520	75,0	0,0600
20,8	0,3300	28,4	0,2640	36,0	0,2145	49,0	0,1500	76,0	0,0570
21,0	0,3280	28,6	0,2625	36,2	0,2130	49,5	0,1475	77,0	0,0550
21,2	0,3260	28,8	0,2610	36,4	0,2120	50,0	0,1455	78,0	0,0525
21,4	0,3245	29,0	0,2600	36,6	0,2110	50,5	0,1435	79,0	0,0490
21,6	0,3225	29,2	0,2585	36,8	0,2095	51,0	0,1410	80,0	0,0465
21,8	0,3200	29,4	0,2570	37,0	0,2085	51,5	0,1390	81,0	0,0440
22,0	0,3185	29,6	0,2555	37,2	0,2075	52,0	0,1370	82,0	0,0415
22,2	0,3165	29,8	0,2545	37,4	0,2065	52,5	0,1350	83,0	0,0390
22,4	0,3145	30,0	0,2530	37,6	0,2050	53,0	0,1330	84,0	0,0370
22,6	0,3125	30,2	0,2524	37,8	0,2040	53,5	0,1315	85,0	0,0345
22,8	0,3110	30,4	0,2505	38,0	0,2030	54,0	0,1300	86,0	0,0320
23,0	0,3090	30,6	0,2490	38,2	0,2020	54,5	0,1280	87,0	0,0295
23,2	0,3075	30,8	0,2475	38,4	0,2005	55,0	0,1255	88,0	0,0275
23,4	0,3055	31,0	0,2465	38,6	0,1995	55,5	0,1240	89,0	0,0250
23,6	0,3035	31,2	0,2450	38,8	0,1985	56,0	0,1220	90,0	0,0225
23,8	0,3015	31,4	0,2435	39,0	0,1975	56,5	0,1200	91,0	0,0200
24,0	0,3000	31,6	0,2420	39,2	0,1965	57,0	0,1180	92,0	0,0175
24,2	0,2980	31,8	0,2410	39,4	0,1955	57,5	0,1160	93,0	0,0150
24,4	0,2965	32,0	0,2395	39,6	0,1945	58,0	0,1140	94,0	0,0125
24,6	0,2945	32,2	0,2380	39,8	0,1935	58,5	0,1120	95,0	0,0100
24,8	0,2930	32,4	0,2370	40,0	0,1925	59,0	0,1105	96,0	0,0085
25,0	0,2910	32,6	0,2355	40,5	0,1900	59,5	0,1090	97,0	0,0065
25,2	0,2895	32,8	0,2340	41,0	0,1875	60,0	0,1075	98,0	0,0040
25,4	0,2875	33,0	0,2330	41,5	0,1850	61,0	0,1040	99,0	0,0020

TABELLA III.

Valori delle letture al tamburo e delle corrispondenti quantità di SiO_2 in mg.
ottenuti adoperando le vaschette da 30 mm. ed il filtro S 61.

D = valori letti al tamburo

A = SiO_2 in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	0,5507	5,5	0,4073	9,0	0,3377	12,5	0,2913	16,0	0,2570
2,1	0,5433	5,6	0,4047	9,1	0,3363	12,6	0,2903	16,1	0,2560
2,2	0,5367	5,7	0,4020	9,2	0,3350	12,7	0,2890	16,2	0,2553
2,3	0,5303	5,8	0,4000	9,3	0,3333	12,8	0,2880	16,3	0,2543
2,4	0,5247	5,9	0,3977	9,4	0,3317	12,9	0,2870	16,4	0,2533
2,5	0,5183	6,0	0,3953	9,5	0,3300	13,0	0,2860	16,5	0,2527
2,6	0,5133	6,1	0,3927	9,6	0,3283	13,1	0,2853	16,6	0,2517
2,7	0,5083	6,2	0,3900	9,7	0,3267	13,2	0,2843	16,7	0,2507
2,8	0,5007	6,3	0,3880	9,8	0,3253	13,3	0,2833	16,8	0,2500
2,9	0,4943	6,4	0,3857	9,9	0,3240	13,4	0,2823	16,9	0,2490
3,0	0,4930	6,5	0,3833	10,0	0,3227	13,5	0,2813	17,0	0,2483
3,1	0,4883	6,6	0,3813	10,1	0,3213	13,6	0,2803	17,1	0,2473
3,2	0,4840	6,7	0,3793	10,2	0,3200	13,7	0,2790	17,2	0,2467
3,3	0,4797	6,8	0,3773	10,3	0,3187	13,8	0,2777	17,3	0,2457
3,4	0,4753	6,9	0,3750	10,4	0,3173	13,9	0,2767	17,4	0,2450
3,5	0,4713	7,0	0,3730	10,5	0,3160	14,0	0,2757	17,5	0,2440
3,6	0,4673	7,1	0,3710	10,6	0,3147	14,1	0,2747	17,6	0,2433
3,7	0,4633	7,2	0,3693	10,7	0,3133	14,2	0,2737	17,7	0,2423
3,8	0,4597	7,3	0,3673	10,8	0,3120	14,3	0,2727	17,8	0,2417
3,9	0,4560	7,4	0,3653	10,9	0,3107	14,4	0,2717	17,9	0,2410
4,0	0,4523	7,5	0,3633	11,0	0,3093	14,5	0,2707	18,0	0,2403
4,1	0,4483	7,6	0,3613	11,1	0,3080	14,6	0,2700	18,1	0,2393
4,2	0,4450	7,7	0,3597	11,2	0,3070	14,7	0,2690	18,2	0,2387
4,3	0,4423	7,8	0,3577	11,3	0,3057	14,8	0,2680	18,3	0,2380
4,4	0,4390	7,9	0,3557	11,4	0,3043	14,9	0,2670	18,4	0,2373
4,5	0,4357	8,0	0,3540	11,5	0,3033	15,0	0,2660	18,5	0,2367
4,6	0,4323	8,1	0,3523	11,6	0,3020	15,1	0,2650	18,6	0,2360
4,7	0,4293	8,2	0,3503	11,7	0,3007	15,2	0,2640	18,7	0,2350
4,8	0,4267	8,3	0,3487	11,8	0,2993	15,3	0,2630	18,8	0,2343
4,9	0,4233	8,4	0,3470	11,9	0,2983	15,4	0,2623	18,9	0,2337
5,0	0,4200	8,5	0,3453	12,0	0,2973	15,5	0,2613	19,0	0,2330
5,1	0,4173	8,6	0,3437	12,1	0,2960	15,6	0,2607	19,1	0,2320
5,2	0,4147	8,7	0,3420	12,2	0,2950	15,7	0,2597	19,2	0,2313
5,3	0,4123	8,8	0,3403	12,3	0,2937	15,8	0,2587	19,3	0,2303
5,4	0,4100	8,9	0,3390	12,4	0,2927	15,9	0,2580	19,4	0,2297

Segue: TABELLA III.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
19,5	0,2290	26,8	0,1840	34,6	0,1487	45,0	0,1120	67,0	0,0563
19,6	0,2283	27,0	0,1833	34,8	0,1477	45,5	0,1100	68,0	0,0543
19,7	0,2277	27,2	0,1823	35,0	0,1470	46,0	0,1083	69,0	0,0520
19,8	0,2267	27,4	0,1810	35,2	0,1463	46,5	0,1070	70,0	0,0500
19,9	0,2260	27,6	0,1800	35,4	0,1453	47,0	0,1053	71,0	0,0480
20,0	0,2253	27,8	1,1790	35,6	0,1447	47,5	0,1037	72,0	0,0460
20,2	0,2247	28,0	1,1780	35,8	0,1437	48,0	0,1023	73,0	0,0440
20,4	0,2233	28,2	0,1770	36,0	0,1430	48,5	0,1013	74,0	0,0420
20,6	0,2216	28,4	0,1760	36,2	0,1420	49,0	0,1000	75,0	0,0400
20,8	0,2200	28,6	0,1750	36,4	0,1413	49,5	0,0983	76,0	0,0380
21,0	0,2187	28,8	0,1740	36,6	0,1407	50,0	0,0970	77,0	0,0367
21,2	0,2173	29,0	0,1733	36,8	0,1397	50,5	0,0957	78,0	0,0350
21,4	0,2163	29,2	0,1723	37,0	0,1390	51,0	0,0940	79,0	0,0327
21,6	0,2150	29,4	0,1713	37,2	0,1383	51,5	0,0927	80,0	0,0310
21,8	0,2133	29,6	0,1703	37,4	0,1377	52,0	0,0913	81,0	0,0293
22,0	0,2123	29,8	0,1697	37,6	0,1367	52,5	0,0900	82,0	0,0277
22,2	0,2110	30,0	0,1687	37,8	0,1360	53,0	0,0887	83,0	0,0260
22,4	0,2097	30,2	0,1682	38,0	0,1353	53,5	0,0877	84,0	0,0247
22,6	0,2083	30,4	0,1670	38,2	0,1347	54,0	0,0867	85,0	0,0230
22,8	0,2073	30,6	0,1660	38,4	0,1337	54,5	0,0853	86,0	0,0213
23,0	0,2060	30,8	0,1650	38,6	0,1330	55,0	0,0837	87,0	0,0197
23,2	0,2050	31,0	0,1643	38,8	0,1323	55,5	0,0827	88,0	0,0183
23,4	0,2037	31,2	0,1633	39,0	0,1317	56,0	0,0813	89,0	0,0167
23,6	0,2023	31,4	0,1623	39,2	0,1310	56,5	0,0800	90,0	0,0150
23,8	0,2010	31,6	0,1613	39,4	0,1303	57,0	0,0787	91,0	0,0133
24,0	0,2000	31,8	0,1607	39,6	0,1297	57,5	0,0773	92,0	0,0117
24,2	0,1987	32,0	0,1597	39,8	0,1290	58,0	0,0760	93,0	0,0100
24,4	0,1977	32,2	0,1587	40,0	0,1283	58,5	0,0747	94,0	0,0083
24,6	0,1963	32,4	0,1580	40,5	0,1267	59,0	0,0737	95,0	0,0067
24,8	0,1953	32,6	0,1570	41,0	0,1250	59,5	0,0727	96,0	0,0057
25,0	0,1940	32,8	0,1560	41,5	0,1233	60,0	0,0717	97,0	0,0043
25,2	0,1930	33,0	0,1553	42,0	0,1217	61,0	0,0693	98,0	0,0027
25,4	0,1917	33,2	0,1547	42,5	0,1200	62,0	0,0670	99,0	0,0013
25,6	0,1907	33,4	0,1540	43,0	0,1183	63,0	0,0650	100,0	0,0000
25,8	0,1893	33,6	0,1530	43,5	0,1167	64,0	0,0627		
26,0	0,1883	33,8	0,1520	44,0	0,1150	65,0	0,0603		
26,2	0,1873	34,0	0,1513	44,5	0,1133	66,0	0,0583		
26,4	0,1863	34,2	0,1503						
26,6	0,1850	34,4	0,1493						

TABELLA IV.

Valori delle letture al tamburo e delle corrispondenti quantità di SiO_2 in mg.
ottenuti adoperando le vaschette da 50 mm. ed il filtro S 61.
D = valori letti al tamburo A = SiO_2 in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
2,0	0,3304	5,5	0,2444	9,0	0,2026	12,5	0,1748	16,0	0,1542
2,1	0,3260	5,6	0,2428	9,1	0,2018	12,6	0,1742	16,1	0,1536
2,2	0,3220	5,7	0,2412	9,2	0,2010	12,7	0,1734	16,2	0,1532
2,3	0,3182	5,8	0,2400	9,3	0,2000	12,8	0,1728	16,3	0,1526
2,4	0,3148	5,9	0,2386	9,4	0,1990	12,9	0,1722	16,4	0,1520
3,5	0,3110	6,0	0,2372	9,5	0,1980	13,0	0,1716	16,5	0,1516
2,6	0,3080	6,1	0,2356	9,6	0,1970	13,1	0,1712	16,6	0,1510
2,7	0,3050	6,2	0,2340	9,7	0,1960	13,2	0,1703	16,7	0,1504
2,8	0,3004	6,3	0,2328	9,8	0,1952	13,3	0,1700	16,8	0,1500
2,9	0,2966	6,4	0,2314	9,9	0,1944	13,4	0,1694	16,9	0,1494
3,0	0,2958	6,5	0,2300	10,0	0,1936	13,5	0,1688	17,0	0,1490
3,1	0,2930	6,6	0,2288	10,1	0,1928	13,6	0,1682	17,1	0,1484
3,2	0,2904	6,7	0,2276	10,2	0,1920	13,7	0,1674	17,2	0,1480
3,3	0,2878	6,8	0,2264	10,3	0,1912	13,8	0,1666	17,3	0,1474
3,4	0,2852	6,9	0,2250	10,4	0,1904	13,9	0,1660	17,4	0,1470
3,5	0,2828	7,0	0,2238	10,5	0,1896	14,0	0,1654	17,5	0,1464
3,6	0,2804	7,1	0,2226	10,6	0,1888	14,1	0,1648	17,6	0,1460
3,7	0,2780	7,2	0,2216	10,7	0,1880	14,2	0,1642	17,7	0,1454
3,8	0,2758	7,3	0,2204	10,8	0,1872	14,3	0,1636	17,8	0,1450
3,9	0,2736	7,4	0,2192	10,9	0,1864	14,4	0,1630	17,9	0,1446
4,0	0,2714	7,5	0,2180	11,0	0,1856	14,5	0,1624	18,0	0,1442
4,1	0,2690	7,6	0,2168	11,1	0,1848	14,6	0,1620	18,1	0,1436
4,2	0,2670	7,7	0,2158	11,2	0,1842	14,7	0,1614	18,2	0,1432
4,3	0,2654	7,8	0,2146	11,3	0,1834	14,8	0,1608	18,3	0,1428
4,4	0,2634	7,9	0,2134	11,4	0,1826	14,9	0,1602	18,4	0,1424
4,5	0,2614	8,0	0,2124	11,5	0,1820	15,0	0,1596	18,5	0,1420
4,6	0,2594	8,1	0,2114	11,6	0,1812	15,1	0,1590	18,6	0,1416
4,7	0,2576	8,2	0,2102	11,7	0,1804	15,2	0,1584	18,7	0,1410
4,8	0,2560	8,3	0,2092	11,8	0,1796	15,3	0,1578	18,8	0,1406
4,9	0,2540	8,4	0,2082	11,9	0,1790	15,4	0,1574	18,9	0,1402
5,0	0,2520	8,5	0,2072	12,0	0,1784	15,5	0,1568	19,0	0,1398
5,1	0,2504	8,6	0,2062	12,1	0,1776	15,6	0,1564	19,1	0,1392
5,2	0,2488	8,7	0,2052	12,2	0,1770	15,7	0,1558	19,2	0,1388
5,3	0,2474	8,8	0,2042	12,3	0,1762	15,8	0,1552	19,3	0,1382
5,4	0,2460	8,9	0,2034	12,4	0,1756	15,9	0,1548	19,4	0,1378

Segue: TABELLA IV.

D	A	D	A	D	A	D	A	D	A
19,5	0,1374	26,6	0,1110	34,2	0,0802	44,5	0,0680	67,0	0,0338
19,6	0,1370	26,8	0,1104	34,4	0,0896	45,0	0,0672	68,0	0,0326
19,7	0,1366	27,0	0,1100	34,6	0,0892	45,5	0,0660	69,0	0,0312
19,8	0,1360	27,2	0,1094	34,8	0,0886	46,0	0,0650	70,0	0,0300
19,9	0,1356	27,4	0,1086	35,0	0,0882	46,5	0,0642	71,0	0,0288
20,0	0,1352	27,6	0,1080	35,2	0,0878	47,0	0,0632	72,0	0,0276
20,2	0,1346	27,8	0,1074	35,4	0,0872	47,5	0,0622	73,0	0,0264
20,4	0,1338	28,0	0,1068	35,6	0,0868	48,0	0,0614	74,0	0,0252
20,6	0,1328	28,2	0,1062	35,8	0,0862	48,5	0,0608	75,0	0,0240
20,8	0,1320	28,4	0,1056	36,0	0,0858	49,0	0,0600	76,0	0,0228
21,0	0,1312	28,6	0,1050	36,2	0,0852	49,5	0,0590	77,0	0,0220
21,2	0,1304	28,8	0,1044	36,4	0,0848	50,0	0,0582	78,0	0,0210
21,4	0,1298	29,0	0,1040	36,6	0,0844	50,5	0,0574	79,0	0,0196
21,6	0,1290	29,2	0,1034	36,8	0,0838	51,0	0,0564	80,0	0,0186
21,8	0,1280	29,4	0,1028	37,0	0,0834	51,5	0,0556	81,0	0,0176
22,0	0,1274	29,6	0,1022	37,2	0,0830	52,0	0,0548	82,0	0,0166
22,2	0,1266	29,8	0,1018	37,4	0,0826	52,5	0,0540	83,0	0,0156
22,4	0,1258	30,0	0,1012	37,6	0,0820	53,0	0,0532	84,0	0,0148
22,6	0,1250	30,2	0,1009	37,8	0,0816	53,5	0,0526	85,0	0,0138
22,8	0,1244	30,4	0,1002	38,0	0,0812	54,0	0,0520	86,0	0,0128
23,0	0,1236	30,6	0,0996	38,2	0,0808	54,5	0,0512	87,0	0,0118
23,2	0,1230	30,8	0,0990	38,4	0,0802	55,0	0,0502	88,0	0,0110
23,4	0,1222	31,0	0,0986	38,6	0,0798	55,5	0,0496	89,0	0,0100
23,6	0,1214	31,2	0,0980	38,8	0,0794	56,0	0,0488	90,0	0,0090
23,8	0,1203	31,4	0,0974	39,0	0,0790	56,5	0,0480	91,0	0,0080
24,0	0,1200	31,6	0,0963	39,2	0,0786	57,0	0,0472	92,0	0,0070
24,2	0,1192	31,8	0,0964	39,4	0,0782	57,5	0,0464	93,0	0,0060
24,4	0,1186	32,0	0,0958	39,6	0,0778	58,0	0,0456	94,0	0,0050
24,6	0,1178	32,2	0,0952	39,8	0,0774	58,5	0,0448	95,0	0,0040
24,8	0,1172	32,4	0,0948	40,0	0,0770	59,0	0,0442	96,0	0,0030
25,0	0,1164	32,6	0,0942	40,5	0,0760	59,5	0,0436	97,0	0,0026
25,2	0,1158	32,8	0,0936	41,0	0,0750	60,0	0,0430	98,0	0,0016
25,4	0,1150	33,0	0,0932	41,5	0,0740	61,0	0,0416	99,0	0,0008
25,6	0,1144	33,2	0,0928	42,0	0,0730	62,0	0,0402	100,0	0,0000
25,8	0,1136	33,4	0,0924	42,5	0,0720	63,0	0,0390		
26,0	0,1130	33,6	0,0918	43,0	0,0710	64,0	0,0376		
26,2	0,1124	33,8	0,0912	43,5	0,0700	65,0	0,0362		
26,4	0,1118	34,0	0,0908	44,0	0,0690	66,0	0,0350		

RIASSUNTO

Gli A.A., in seguito ad alcune inesattezze riscontrate nello sperimentare il metodo di Urbach, hanno precisato il rapporto esistente tra estinzione della soluzione colorata e concentrazione in SiO_2 ed hanno fissato le condizioni più idonee per la determinazione dell'acido silicico, tenendo particolarmente conto di quello allo stato colloidale.

RESUMÉ

A la suite de quelques inexactitudes trouvées en utilisant la méthode de Urbach, les A.A., ont précisé le rapport existant entre l'extinction de la solution colorée et la concentration en SiO_2 et ils ont fixé les conditions plus convenables pour la détermination de l'acide silicique en tenant particulièrement compte de son état colloidal.

SUMMARY

The authors, following to some inexactnesses which they have found while experiencing Urbach's method, have ascertained the ratio between the extinction of the colored solution and the concentration in SiO_2 , and have fixed the most suitable conditions for the determination of silicic acid, with particular reference to silicic acid at the colloidal state.

ZUSAMMENFASSUNG

Infolge einiger bei Versuchen mit dem Urbach Verfahren aufgedeckten Ungenauigkeiten, haben die Verfasser das zwischen dem Erlöschen der farbigen Lösung und der SiO_2 Konzentration bestehende Verhältnis festgestellt und haben die vorteilhaftesten Bedingungen zur Bestimmung der Kieselsäure, vorzugsweise im Kolloidzustand, festgesetzt.