

13. Nicolò GANDOLFO. — **Ricerca e determinazione dell'arsenico. - Distruzione della materia organica, separazione dell'elemento e sua valutazione analitica.**

Riassunto. — Vengono passati in rassegna ed esaminati dal punto di vista analitico i numerosi metodi fin'oggi proposti per la ricerca e la determinazione dell'arsenico, nonché quelli inerenti ai metodi di separazione dell'elemento e di distruzione dei prodotti organici che lo contengono.

Résumé. — On passe en revue et l'on examine à un point de vue analytique les nombreuses méthodes qui ont été proposées jusqu'ici pour la recherche et le dosage de l'arsenic, ainsi que celles inhérentes aux méthodes de séparation de cet élément et de destruction des produits organiques qui le contiennent.

Summary. — A review has been made, together with an examination from an analytical standpoint, of the numerous methods which up to the present have been proposed for the detection and determination of arsenic, as well as of those connected with the methods of separation of this element and destruction of organic products containing the same.

Zusammenfassung. — Es werden zahlreiche Methoden aufgezählt und geprüft, welche bisher vorgeschlagen wurden, um die organischen Produkte, welche Arsen enthalten, zu veraschen, dieses Element zu trennen, nachzuweisen und zu bestimmen.

In considerazione della sempre crescente letteratura riguardante i vari metodi di ricerca e di dosaggio dell'arsenico, delle numerose modifiche apportate ad essi col tempo e dell'importanza che presenta la sua ricerca in tossicologia, in metallurgia, nei preparati farmaceutici, nei materiali biologici e fisiologici, ecc., ho creduto utile riunire i principali metodi esistenti a tutt'oggi, trascurando quei procedimenti che non danno garanzia di precisione e sensibilità. Ad essi farò seguire una critica tendente soprattutto a facilitare all'analizzatore la scelta del metodo che più si può prestare al proprio caso. Intendendo svolgere l'argomento brevemente

e nel modo più completo ,mi limiterò talvolta al semplice accenno bibliografico (*).

Per la ricerca dell'arsenico, operazione importante è la sua completa mineralizzazione, cioè la totale distruzione della materia organica con la quale l'elemento può talvolta trovarsi anche in diretta combinazione (composti arseno-organici definiti). Se essa non è condotta con la massima accuratezza e con mezzi di attacco idonei, qualsiasi metodo darà dei risultati non corrispondenti al reale contenuto dell'elemento nel campione in esame; la causa va ricercata principalmente nella facilità che ha l'arsenico a volatilizzarsi, specie in ambiente acido.

D'altro canto, i composti arseno-organici e molti dei preparati farmaceutici in cui la ricerca ha spesso lo scopo di svelarne la presenza in tracce (quale impurezza), sono molto resistenti all'azione degli ossidanti e reagenti chimici più energici. L'acido cacodilico ad esempio, secondo La Coste resiste anche all'azione dell'acido nitrico fumante, dell'acqua regia e dell'acido cromico. Per taluni di essi non risponde neppure il classico metodo di combustione in tubo Carius con acido nitrico concentrato.

Quando non ci si trova di fronte a tali composti organici tanto resistenti all'attacco distruttivo, è buona norma evitare mezzi molto energici o per lo meno ridurli al minimo per diminuire le cause di errori dovute sia a volatilizzazione dell'arsenico sia alla eventuale immissione di esso nel campione, mediante l'ossidante scelto che non sempre è possibile avere dal commercio perfettamente puro (esente da arsenico).

Dell'importante operazione di mineralizzazione dell'elemento mi occuperò nella prima parte di questa mia nota; nella seconda tratterò delle varie forme di isolamento e dei mezzi atti allo scopo, quindi passerò alla citazione dei più importanti metodi di valutazione analitica considerandone le modifiche apportate dai vari autori, agli effetti della loro maggiore sensibilità e più facile esecuzione.

I. - DISTRUZIONE DELLA MATERIA ORGANICA

Viene effettuata in genere mediante l'attacco con acidi singoli o in miscela tra di loro e con sostanze solide ossidanti, con peridrolo, per fusione con ossidi e sali per via secca, mediante combustione o l'attacco di gas.

(*) Per facilità di stampa, le citazioni bibliografiche non sono numerate comparando esse in fondo al lavoro secondo l'ordine alfabetico degli autori.

1) *Mediante combustione.* — Questi procedimenti sono da preferirsi agli altri, perchè per la loro esecuzione, vengono adoperati gas o sostanze che è facile procurarsi esenti da arsenico ed inoltre l'operazione è condotta o in tubi saldati alla fiamma oppure in adatte bombe, che evitano qualsiasi perdita per volatilizzazione dell'elemento. Essi si presentano però di non sempre facile esecuzione per l'attrezzatura occorrente (forno, tubi Carius, ossigeno, bombe, ecc.) che può talvolta mancare all'analizzatore ed inoltre non si prestano per analisi in serie.

Nel 1854, Landolt per primo, trovandosi nella necessità di dosare l'arsenico nell'arsenolite, eseguì il riscaldamento della sostanza mescolata con ossido di zinco in tubo di combustione; dopo soluzione dell'ossido di zinco in acido cloridrico e trattamento con acqua regia, dosava quindi l'arsenico; lo stesso procedimento venne più tardi usato da Palmer-Dehn per le arsine. Loewig-Schweizer invece, ricorrevano al riscaldamento in tubo di combustione con quarzo per cui l'arsenico si depositava sotto forma di specchio metallico nella parte del tubo esterna al forno e lo dosava dopo sua dissoluzione in acqua regia.

La combustione, in tubo chiuso, a 180-200° con bromo, viene eseguita da Michaelis-Paetow per l'analisi della tribenzilarsina; il Partheil fa la combustione con miscela di ossido di mercurio e carbonato sodico. Il noto metodo di distruzione Carius in tubo chiuso con acido nitrico concentrato viene adoperato pure con buoni risultati da Vinograd. Prunier fa avvenire la combustione (sempre in tubo chiuso) con permanganato potassico mentre Délephine preferisce ridurlo prima a manganito.

Degno di particolare interesse è il metodo di combustione in bomba con ossigeno puro, ideato per primo dal Berthelot, con bomba di platino, ed applicato in seguito dal Bertrand, che potè in tal modo confermare definitivamente la presenza dell'arsenico nell'organismo e nei tessuti cheratinici, quindi da Carey-Blodgett-Satterlee che ne perfezionarono il procedimento. Garelli-Carli lo applicano con successo, usando una bomba in acciaio, per l'analisi di composti arsenicali puri e ben definiti (acido cacodilico, atoxil, jacol, ecc.), importanti per la loro applicazione in terapia.

Parr fa avvenire l'esplosione in bomba con perossido di sodio, Bea-misch-Collins con perossido e zucchero in microbomba di nickel, per la analisi della trifenilarsina e degli acidi fenilarsonico, butilarsonico e cacodilico.

2) *Mediante fusione.* — Tale procedimento conduce ad una totale mineralizzazione dell'arsenico, ma non si presta ad analisi in serie.

Dovendo eseguire il dosaggio dell'arsenico nel bisolfuro di dimetilarsina, fu Meyer che nel 1883 pensò di ricorrere alla fusione con una miscela di nitrato sodico e carbonato sodico-potassico, onde evitare gli inconvenienti dell'attacco per via umida. Il Pringsheim trovò conveniente fare la fusione con miscela di perossido di sodio e carbonato sodico (scaldando al rosso); Little-Cohen-Morgan lo applicano con successo mentre Fedorkin adopera uguale miscela ma crogiuolo di ferro. Perossido mescolato a nitrato sodico viene invece adoperato da Warmis che esegue la fusione in crogiuolo di nickel; solo perossido di sodio e perossido di ferro da Von Konek, da Erdheim-Zagaria e da Weihrich-Hoas, per l'analisi dei minerali.

Monforte, dosa agevolmente l'elemento nei cacodilati, metilarseniati, atoxil e derivati, mediante semplice fusione, in crogiolo di argento, con carbonato sodico. Escolar trasforma invece l'arsenico in arseniato mediante fusione con oxilite (miscuglio di perossido di sodio e di potassio) trovando il procedimento utile per l'analisi dei medicamenti.

Particolarmente idoneo per una completa mineralizzazione dell'arsenico è secondo Feigl-Schorr il miscuglio permanganato potassico-carbonato sodico; Opotzky opera in tubo di ferro con carbonato sodico, aggiunto di idrato sodico, allo scopo di abbassare il punto di fusione; Termeylen-Hesliger ricorrono alla fusione con carbonato sodico in corrente di idrogeno ed in tubo di quarzo ricoperto di alluminio e amianto.

Notevoli vantaggi presentano però i metodi di fusione con miscuglio di ossido e nitrato di magnesio usato da Kohn-Abrest e quindi da Isnard per l'analisi del cacodilato di uranio.

Recentemente Bellucci è giunto agevolmente ad ottimi risultati analitici, ricorrendo ad ossido di magnesio ed acqua ossigenata; quest'ultima agevola anche l'intima mescolanza con la sostanza in esame formando una poltiglia; mediante blando riscaldamento elimina il vapor d'acqua dal miscuglio e quindi opera la fusione della massa, elevando gradatamente la temperatura. Per il dosaggio dell'arsenico nei carboni Hertzog aggiunge all'ossido di magnesio carbonato sodico e nitrato potassico. Perossido di magnesio è consigliato invece da Rupp-Poggendorf per l'analisi del cacodilato sodico.

Lassaigne adopera metalli alcalini a temperatura elevata, così come fecero in seguito Kehler e Castellana. Con buoni risultati Fleuret ricorre invece al nitrato di argento fuso; l'ossidazione della materia organica ha il vantaggio in tal caso di avvenire a bassa temperatura ed inoltre la ionizzazione del sale alla temperatura di fusione accelera la fissazione dell'arsenico oltre a quella degli alogeni e dello zolfo. Contrariamente a quello Carius tale metodo può effettuarsi senza pressione.

3) *Mediante azione di acidi e miscugli.* — Questi procedimenti si prestano bene ad analisi in serie, ma hanno lo svantaggio dell'uso di soluzioni acide che è difficile avere esenti da arsenico e quello dell'eventuale perdita dell'elemento per volatilizzazione. E' in particolare da consigliare l'attacco in ambiente acido con persali che mentre realizzano energetiche ossidazioni mantengono una reazione chimica blanda e moderata.

a) *Attacco con acido solforico.* — Nel 1878 fu il Selmi che a scopo di indagine tossicologica pensò di eseguire la mineralizzazione dell'arsenico con acido solforico; egli lavora alla temperatura di 130° e mediante una corrente di acido cloridrico gassoso asporta come triclورو (AsCl_3) l'arsenico. Analogo procedimento di distruzione della sostanza organica e distillazione dell'elemento viene seguito da Binder per l'analisi di leghe; Ogliastro-Forte fecero però osservare che seguendo tale metodo di separazione dell'elemento assieme al triclورو di arsenico può essere trascinato anche il triclورو di antimonio (SbCl_3).

Il semplice procedimento Kjeldhal viene adottato da Northon-Koch i quali titolano poi iodometricamente (dopo neutralizzazione con idrato sodico ed aggiunta di bicarbonato sodico). Barthe, invece, trova conveniente arrestare l'operazione allo stadio di imbrunimento del liquido e precipitare quindi l'arsenico come solfuro ancora in parte in combinazione organica. Un buon contributo allo studio dei cacodilati alcalino-terrosi è stato apportato da Tiollais che effettua l'operazione in Kjeldhal in presenza di ossalato potassico quale catalizzatore. L'attacco con acido cloridrico è poco consigliabile, per le maggiori possibilità di perdita per volatilizzazione.

b) *Attacco con acido perclorico.* — Per la natura fortemente ossidante dell'acido, la distruzione della sostanza organica è rapida e completa. Alcuni autori quali Noyes-Bray e Kahane hanno infatti riscontrato risultati soddisfacenti; il Kahane, in collaborazione con Pourtois,

ha avuto in seguito risultati uguali aggiungendo all'acido perclorico gli acidi solforico e nitrico. Uguale miscuglio viene adoperato da Hinsberg-Kiese, da Leulier-Dryfuss e da Hubbard; Allcroft-Green vi aggiungono invece solo acido nitrico.

c) *Attacco con peridrolo ed acqua regia.* — Vengono adoperati da Ruszkowski, per l'analisi dei derivati arsenobenzenici e da Poliakov-Kolokolow, per indagini biologiche.

d) *Attacco con persolfati.* — Per indagini chimico-legali e chimico-fisiologiche Tarugi esegue l'ossidazione, lasciando dapprima in riposo per 12 ore il materiale in esame con percarbonato potassico, quindi fa bollire, decanta ed al residuo aggiunge acido solforico concentrato e persolfato di ammonio per completare la distruzione delle sostanze organiche, effettuata in parte dal percarbonato potassico. L'A. afferma che l'acido che si mette in libertà (acido di Caro) ha un ottimo potere distruttore.

Debourdeau invece opera dapprima in mezzo alcalino e poi acido per acido persolforico, agevolando la reazione con argento (quale catalizzatore) l'operazione è anch'essa lunga ma ha il vantaggio di avvenire in soluzione diluita.

Acido nitrico e persolfato di ammonio vengono usati da Rogers mentre acido solforico e persolfato di potassio da Brandt-Rosenkrang e da Pozzi-Polverini per l'analisi dell'acido cacodilico; solo persolfato di potassio da Newberry e di ammonio da Maillard.

e) *Attacco con acido solforico ed acido nitrico.* — La digestione è in genere eseguita a temperature piuttosto elevate ed il dosaggio dell'arsenico effettuato dopo eliminazione dei composti nitrosi. Tra i vari autori degni di citazione vi è prima di ogni altro, il Gautier. Sebbene Todeschini abbia criticato il procedimento di questo autore, altri hanno trovato utile l'impiego di tale miscela; fra essi Robertson, Sloviter-Mac Nabb-Wagner, Milton-Duffield, Baldeshwieler e Sultzberger. Anche Barnes e Deckert per la ricerca dell'elemento nelle mele e nei materiali fisiologici e Lynch nei tessuti.

Interessante è il procedimento di Berat che per la ricerca in materiali biologici, preferisce riscaldare alla semplice temperatura di un bagno-maria; alla miscela solfo-nitrica fa però seguire l'aggiunta di permanganato potassico e peridrolo.

f) *Attacco con acido solforico e peridrola*. — Negli arsobenzoli, Myttenaere opera con tale miscela in modo soddisfacente; Utz, Stettbacher, Lieb-Wintersteiner, Schulek-Villecz, Taber-Shelberg, Fellenberg e Bleyer-Thies in materiali organici diversi; Sandahl-Ewin per la difenilcloroarsina. Per la ricerca dell'elemento nelle piante il procedimento è trovato particolarmente adatto da Paskuj e da Truffert per l'analisi dei vini. Leulier-Fouillonze sostituiscono all'acido solforico il nitrico per l'analisi del novarsenobenzolo e dello stovarsolo; Paulsen-Lò vi aggiungono anche acido nitrico, nel caso del tabacco.

g) *Attacco con miscele varie*. — Del miscuglio solfo-permanganico si servono Rupp-Lehmann sebbene Ewins affermi che non si raggiunge una distruzione completa e preferisca il semplice Kjeldahl consigliato da Norton-Koch. Inoltre, è da tener presente, che la presenza del manganese può essere di ostacolo per l'applicazione di alcuni metodi volumetrici di valutazione analitica. Fargher lo trova adatto per l'analisi degli acidi fenilarsenici e derivati, mentre Frerichs per il cacodilato di sodio e Cazzani per il salvarsan argenteo, con aggiunta di peridrola.

Acido solforico e solfato di potassio viene consigliato da Kircher-Ruffert per il salvarsan e derivati e da Cislak-Hamilton i quali dosano poi l'arsenico con bromato potassico. Glycart e Robertson trovano conveniente aggiungervi anche acido nitrico. Levine-McNabb sostituiscono il solfato, con bisolfato di potassio, per aggredire alcune sostanze molto resistenti alle comuni miscele quali l'acido cacodilico ed il cacodilato di sodio.

Stollè-Fechtig aggiungono all'acido solforico nitrato potassico, Ishewsky-Nikitin ossido di rame, mentre Breteau trova utile l'uso di solfato acido di nitrosile che è altamente ossidante per i vapori nitrosi che si svolgono. La miscela solfo-nitro-perclorica viene preferita da Levvy per microdeterminazioni in materiali biologici.

In considerazione della forte resistenza agli agenti ossidanti dei derivati alifatici dell'arsenico, il Messinger consiglia il miscuglio acido solforico-anidride cromica, Hasselskoy quello acido cloridrico-anidride cromica, per l'attacco dell'urina.

Degno di citazione è un lavoro di Sensi che fa uno studio dei principali metodi usati per l'attacco degli arsobenzoli, concludendo con un elogio a quello di Bressanin, basato sulla precipitazione diretta dell'arse-

nico con joduro potassico in ambiente fortemente solforico. Il Monthulé usa infine un reattivo preparato con magnesia ed acido nitrico concentrato.

h) *Mediante elettrolisi.* — Può essere applicato agevolmente il ben noto procedimento di Gasparini basato sulla separazione dell'arsenico mediante elettrolisi in ambiente acido per acido nitrico. Interessante è in proposito l'applicazione di Heller, Ammonier e Bergamini.

4) *Mediante azione di gas.* — Più importante fra gli altri è il noto metodo Fresenius-Babo basato sul potere ossidante del cloro nascente, generato dall'azione dell'acido cloridrico sul clorato di potassio, modificato da Ogier nel 1889 e recentemente da Bellucci che adopera nel modo più completo il cloro prodotto. Nel 1911 aveva anche ricevuto applicazione da parte di Gaebel e nel 1927 da Grzenkowski per l'attacco del liquido cefalo-rachidiano; in merito al suddetto metodo anche il Fresenius fa delle considerazioni interessanti.

Altro procedimento degno di nota è quello di Breteau basato sull'azione ossidante dei vapori nitrosi.

II. - SEPARAZIONE DELL'ARSENICO

Questa seconda operazione, ha lo scopo di allontanare l'arsenico dalla massa che contiene ormai l'elemento in forma ossidata e non più in combinazione organica, onde facilitarne la valutazione analitica.

Le forme di isolamento fondamentali su cui si basano i numerosi metodi analitici sono tre: idrogeno arsenicale (AsH_3), tricloruro di arsenico (AsCl_3) ed arsenico elementare (As^0).

Mi occuperò di esse, rilevando i procedimenti più adatti e le possibili interferenze nella loro formazione.

1) *Come idrogeno arsenicale.* — Il suo sviluppo è dovuto all'azione di idrogeno nascente che in presenza di arsenico genera arsina facilmente volatile. L'idrogeno può essere sviluppato mediante azione di metalli su acidi o su alcali, o mediante elettrolisi.

a) *Mediante azione dello zinco sugli acidi solforico e cloridrico.* — Il primo stadio del ben noto procedimento di Marsh è appunto basato su tale reazione, l'arsina viene quindi scomposta, mediante azione del calore, ad arsenico elementare che si deposita a forma anulare nelle pareti interne di un adatto tubo capillare di vetro. Parlerò in breve di tale impor-

tante metodo al quale malgrado ogni critica si ricorre spesso, specie per indagini chimico-legali. Darò di esso quei dati bibliografici che possono agevolare la ricerca dei numerosi lavori esistenti in letteratura al suo riguardo. Le osservazioni che saranno fatte in questo capitolo, potranno estendersi anche al metodo di Gutzeit, il cui primo stadio è basato anche sulla produzione del gas arsenicale.

La valutazione analitica del gas può essere eseguita per titolazione diretta o dopo sua ossidazione; per assorbimento da parte di soluzioni titolate e riduzioni di esse; per dosaggio cromatico delle colorazioni che si ottengono inviandolo su cartine imbevute di nitrato di argento, cloruro e bromuro mercurico, ecc. Riferendomi a tali metodi, di cui parlerò esaurientemente nella terza parte di questa nota, prenderò adesso in considerazione esclusivamente il procedimento di produzione del gas, gli inconvenienti che possono verificarsi per l'eventuale presenza di altri elementi ed i sistemi atti ad evitarli.

Fra gli elementi che più influiscono in tal senso sono da prendere in particolare considerazione l'antimonio, il fosforo e lo zolfo che in presenza di idrogeno nascente possono dar luogo rispettivamente ad idrogeno antimoniale (SbH_3), idrogeno solforato (H_2S) e fosfina (PH_3), i quali provocano reazioni di riconoscimento e di dosaggio identiche a quelle comunemente adoperate per l'arsenico. A tale scopo, secondo Truffert è sufficiente purificare il gas mediante suo gorgogliamento in soluzione di potassa; Lachele obbliga il suo passaggio attraverso cotone imbevuto di cloruro rameoso.

Il Gutzeit stesso, noto per il suo metodo basato appunto sullo sviluppo dell'idrogeno arsenicale e successiva valutazione cromatica della colorazione ottenuta convogliando il gas su cartine al nitrato di argento, lo purifica prima attraverso cartine e cotone imbevuti di soluzione di acetato di piombo per trattenere principalmente l'idrogeno solforato.

Oltre all'antimonio, fosforo e zolfo, numerosi altri elementi quali il ferro, il rame, il cadmio, il platino, l'argento, l'oro, il palladio, il nickel, il piombo, lo stagno, il cobalto, il bismuto ed in particolare il mercurio influiscono anche sfavorevolmente sui due metodi citati, perchè ostacolano il regolare sviluppo di idrogeno, portando a risultati più bassi; Bruckl li prende in considerazione in una sua interessante nota. Per ovviare agli inconvenienti considerati, è utile attivare lo zinco; Allen consiglia infatti

minime quantità di ferro, Headden-Sadler, Harkins e Chapman di stagno, bismuto oppure cadmio; Mai-Hurt e Zoltan de Varnossy di rame sebbene il Gautier sconsigli la presenza di questo metallo per l'eventuale formazione di arseniuro di rame e dia la preferenza al platino; King-Brown attiva invece con cloruro mercurico. Taylor-Hamence, facendo lo studio dell'azione del rame quale attivatore, riscontrarono che lo zinco in lega con il 0,3% di rame aumenta la capacità di liberare AsH_3 ma le macchie sulle cartine al cloruro mercurico sono in tal caso più deboli che nel caso di zinco puro; il fenomeno è di minore intensità usando cartine al bromuro mercurico.

Il ferro è anche tra i metalli più nocivi, di esso si sono infatti occupati Wöhler, Termeyer, Thiele e Parson-Steward. Gross infine, applicando il Gutzeit per la ricerca dell'arsenico nel tabacco, riscontrò che anche i derivati piridinici intralciano il regolare sviluppo dell'idrogeno. Secondo Satterlee-Blodgett lo sviluppo dell'arsina può essere anche agevolato conducendo l'operazione nel vuoto a 0,25-0,30 atmosfere. Degno di citazione è un lavoro di Nikolaev, il quale, studiando l'interferenza di alcuni cationi, ne fissa i limiti di tollerabilità. Schoofs, avendo notato una esplosione nel dispositivo Marsh che non poteva essere attribuita al miscuglio aria-idrogeno, riscontrò che la causa era dovuta alla presenza di forti quantità di anidride nitrosa il cui ossido (NO) liberato, formava un miscuglio detonante con l'idrogeno, nel tubo March.

Altro fattore importante agli effetti del regolare sviluppo del gas è l'acidità del liquido generatore di idrogeno; Calley-Lockwood consigliano infatti di agire in soluzione di acido cloridrico circa 5 normale, principalmente per evitare che parte dell'arsenico si depositi sullo zinco così come avevano riscontrato anche Kuhn-Saeger nel corso di loro esperienze con l'apparecchio di Marsh.

Davis-Maltby, constatato che l'arsenico allo stato di arseniato dà risultati più bassi sia con il Marsh che con il Gutzeit e che lo zinco porta ad una riduzione incompleta, consigliano di adoperare quale mezzo riducente l'anidride solforosa, generata da bisolfito ed acido cloridrico. Gros è dello stesso parere e ne studia le condizioni di esperienza. Bellucci-Casini danno la preferenza all'acido jodidrico che agisce secondo la reazione



così come consigliato anche da Vavilov, per la determinazione dell'arsenico nel tiosolfato.

Fattore importante per l'operazione di sviluppo è inoltre, secondo il Gautier, l'assenza di ossigeno dall'apparecchio generatore.

Per l'analisi dell'arsenico nei gas, Vinograd-Tikvinskaia provocano il loro assorbimento da parte di una soluzione di idrato sodico al 10-30%, e da questa fanno svolgere arsina mediante idrogeno, generato per aggiunta alla soluzione di alluminio in trucioli. Allo scopo di evitare sviluppo di stibina, Bodnar-Szep sostituiscono lo zinco con stagno. Diemar-Fox adoperano invece, come catalizzatore di reazione, il cloruro di platino.

Oltre ai tre gas considerati (SbH_3 — PH_3 — H_2S), parecchi altri possono svilupparsi dalla soluzione per azione dell'idrogeno nascente (SO_2 — SeH_2 — TeH_2 — B_4H_{10} — B_2H_6 — SiH_4); Saeger li considera agli effetti del loro assorbimento mediante una soluzione di potassa diluita.

In merito al procedimento di Marsh, il di cui primo lavoro risale al 1836, degni di particolare interesse sono quelli di Lockemann, il quale fa una esauriente storia del metodo e può servire quindi di guida per la ricerca della vasta letteratura. Il procedimento ha subito nel tempo parecchie modifiche; nel 1837 il Berzelius ne ha messo a punto ogni particolare operativo per cui il suo nome è spesso associato a quello del Marsh. Nel 1877 fu studiato dal Selmi e quindi dal Billiter che ne aumentò la sensibilità conducendo l'operazione con un apparecchio generatore del gas di più piccole dimensioni. Come potrà notarsi nel lavoro citato, ogni particolare operativo è minuziosamente curato, dalla purezza dei reattivi alla qualità del vetro del tubo capillare.

Altri autori che si sono anche occupati del metodo Marsh, sono For-dyce, Hackford-Sand, Monier-Williams, Trotmann, Curtmann e Lunge-Keane. Il procedimento del Marsh, per quanto dia la possibilità di raggiungere una elevata sensibilità, non dà però in genere la certezza che tutto l'arsenico si sia svolto dal campione in esame, sotto forma di idrogeno arsenicale. Le cause vanno ricercate nell'ostacolo allo sviluppo del gas da parte di elementi estranei, di composti nitrici, solforici, ecc. E' quindi, in ogni caso, consigliabile applicarlo dopo l'isolamento dell'elemento, mediante distillazione.

Oltre allo zinco, altri metalli possono essere adoperati per lo sviluppo di idrogeno; Mayrand ad esempio preferisce usare alluminio in presenza di cloruro stannoso, ma i risultati non sono migliori.

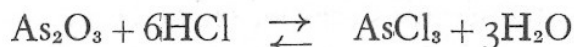
b) *Mediante elettrolisi.* — Tali procedimenti sono basati sulla elettrolisi delle soluzioni contenenti l'arsenico da ricercare, essa avviene in soluzione acida, l'idrogeno provoca la riduzione al catodo dei composti di arsenico ad arsina, che mediante speciali dispositivi viene convogliata all'esterno, per la sua valutazione.

L'elettrolita adoperato è in genere l'acido solforico, Russo dà la preferenza al solfato acido di sodio, onde evitare l'eventuale introduzione di arsenico mediante l'acido, che lo contiene quasi sempre come impurezza; il catodo è invece in genere di mercurio.

Krylova, Moerk, Gaultier de Claubury, Bloxam-Fink, Chakravarti, Lawson-Scott, Quinke-Schnetka, Klein, Osterberg, Rawlison e Jadin-Astruc hanno applicato tale metodo di produzione di idrogeno; gli ultimi autori hanno inoltre congegnato uno speciale dispositivo atto ad eliminare durante l'operazione di sviluppo del gas arsenicale, qualsiasi traccia di ossigeno che come già sostenuto dal Gautier è di ostacolo.

Provocando la generazione di idrogeno nascente mediante azione di metalli su liquidi alcalini (ad esempio alluminio e potassa), si verifica che soltanto i composti di arsenico trivalente vengono ridotti e che l'antimonio viene ridotto fino allo stato elementare; l'alluminio deve essere in pezzi per ostacolare lo sviluppo di idrogeno antimoniale. Rosenthaler riscontrò però che il cacodilato sodico, l'atoxil, l'arsacetina e l'acido acetilamino-p-ossifenilarsinico non danno luogo in tali condizioni a sviluppo di arsina.

2) *Come tricloruro di arsenico.* — La separazione viene effettuata in genere mediante distillazione con acido cloridrico concentrato, direttamente, se il campione in esame contiene l'arsenico allo stato trivalente, previa sua opportuna riduzione, se allo stato pentavalente. Data la reversibilità della reazione tra anidride arseniosa ed acido cloridrico



è indispensabile operare in eccesso di acido cloridrico per attuare il completo sviluppo del tricloruro di arsenico.

Tale operazione di isolamento dell'elemento, è da consigliarsi, perchè con essa vengono ridotte le azioni perturbatrici dei vari elementi prima considerati i cui cloruri non sono volatili e non impediscono il quantitativo svolgimento dei vapori. Per questa ragione l'apparecchio di distillazione deve rispondere ad alcuni requisiti, per evitare che gli stessi vapori possano trascinare anche altri elementi. Particolarmente adatto allo scopo è risultato il semplice dispositivo consigliato da Visintin-Gandolfo; la lunghezza del collo del pallone di distillazione e l'accentuata inclinazione verso l'alto del tubo di collegamento con il refrigerante, sono sufficienti ad evitare l'inconveniente considerato. Un apparecchio che permette di raccogliere il triclورو per raffreddamento mediante refrigerante a ricadere, è stato ideato da Chaney-Magnuson.

L'arsenico nel distillato, potrà determinarsi volumetricamente ossidandolo ad anidride arsenica mediante soluzioni titolate (jodio, permanganato potassico, solfato di cerio, ecc.); per quantità piccole, rispondono bene i metodi colorimetrici in genere ed in particolare quelli basati sulla ceruleo-molibdometria.

Nell'intento di trattenere il triclورو di antimonio, eventualmente presente, ed i getti di liquido dal pallone di distillazione, Hollard-Bertiaux fanno passare i vapori attraverso delle palline di vetro contenute in un tubo di vetro a foggia di U, che trovasi immerso in bagno di olio caldo; il dispositivo è stato adoperato con alcune modifiche da Azzarello per la determinazione dell'elemento nel rame.

Il Billiter adopera un dispositivo costituito da un semplice pallone per distillazione frazionata e da due boccette particolarmente adatte ad evitare il ritorno nel pallone del liquido assorbente in esse contenuto.

Secondo Fischer, la distillazione viene effettuata con migliori risultati in corrente di acido cloridrico secco, prodotto da cloruro sodico ed acido solforico, in un pallone separato.

Per indagini tossicologiche tale procedimento di separazione viene anche consigliato da Selmi e da Sultzabergher. Moser-Erich affermano inoltre che la distillazione viene agevolata da una corrente di aria, Hubbard, da una corrente di anidride carbonica.

In considerazione dell'irregolare sviluppo dell'idrogeno arsenicale a causa della eventuale presenza di altri elementi (metalli) nel campione in esame e della maggiore possibilità di microdeterminazioni che presenta

l'arsina rispetto al tricloruro, in una recente nota ho presentato un dispositivo di apparecchio, particolarmente idoneo alla distillazione dell'arsenico, come tricloruro, ed alla sua immediata trasformazione in idrogeno arsenicale. La riduzione del tricloruro ad arsina avviene man mano che esso distilla, evitando la dispersione di tempo che si avrebbe se le due operazioni venissero eseguite separatamente. Inoltre, la manovra di un rubinetto a tre vie dà la possibilità di seguire a volontà il metodo cromatico, quello volumetrico o lo stesso Marsh per la successiva valutazione analitica, riuscendo facile di escludere l'afflusso del gas verso una o l'altra parte del dispositivo di analisi.

Riduzione degli arseniati. — Come già detto in precedenza, quando la soluzione in esame contiene l'arsenico nella sua forma più ossidata (arsenico pentavalente), è indispensabile procedere alla sua riduzione ad arsenico trivalente, prima di procedere alla distillazione. I riducenti comunemente usati sono il cloruro rameoso, il solfato ferroso ed il solfato di idrazina.

Cloruro rameoso viene usato da Deemer-Schricker, da Visintin-Gandolfo e da Cameron; allo scopo di rendere più rapida la riduzione, e quindi la distillazione del tricloruro, è consigliabile l'aggiunta di bromuro sodico o potassico che sembra espliciti un'azione puramente catalitica.

Solfato ferroso viene adoperato invece da Paskuj per la ricerca dell'elemento nelle piante, da Archbutt-Jack'son per la ricerca nel carbone ed infine da Taber.

Dovendo titolare, con soluzione di jodio, il tricloruro distillato, Graham-Smith hanno riscontrato che l'uso di riducenti quali il cloruro rameoso ed il solfato ferroso, porta a risultati più bassi se il campione in esame contiene nitrati e nitriti, perchè si forma del cloruro di nitrosile che riossida il tricloruro ad anidride arsenica. Con l'uso di un riducente più energico quale il solfato di idrazina ciò non si verifica più, in quanto nitrati e nitriti vengono anch'essi ridotti fino ad azoto. Schaaf ha osservato che il solfato ferroso presenta anche l'inconveniente di produrre anidride solforosa qualora la distillazione viene prolungata, causando errori nella titolazione jodometrica del tricloruro di arsenico.

Fu Jannash, per primo, che nel 1908 pensò di adoperare il solfato di idrazina unito a bromuro potassico, in seguito Ney e Bulyghin; il Rohmer invece preferisce distillare in corrente gassosa di acido cloridrico

ed anidride solforosa, anche in questo caso però è necessaria l'aggiunta di acido bromidrico, quale catalizzatore di reazione.

In merito all'uso del solfato di idrazina, Kubina fa osservare che se la riduzione degli arseniati è condotta in soluzione debolmente acida, può verificarsi una separazione dell'arsenico allo stato elementare; attribuisce la causa alla formazione intermedia di arsina, che agendo sui composti arsenicali trivalenti provocherebbe la formazione di sublimati o specchi di arsenico. Secondo Magnuson-Watson infine, è anche possibile distillare l'arsenico pentavalente da una soluzione solforica aggiunta di bromuro potassico.

3) *Come arsenico elementare.* — La separazione viene operata, in ambiente acido, per mezzo di adatti riducenti quali il cloruro stannoso, l'acido ipofosforoso, il cloruro mercurioso, il tricloruro di titanio ed il rame; inoltre, arsenico allo stato elementare si ha per scomposizione del tricloruro e dell'arsina (metodo Marsh). Per deposito, può anche ottenersi seguendo la via elettrolitica.

I metodi comunemente usati, specie per ricerche in serie, sono quelli di Bettendorf e di Bougault-Thiele i quali adoperano rispettivamente quale mezzo riducente cloruro stannoso ed acido ipofosforoso.

Talvolta si può dare la preferenza al metodo elettrolitico od a quello di Reinsh basato sulla proprietà che ha l'arsenico di depositarsi su di una lamina di rame in ambiente acido; portando in soluzione l'arsenico depositato mediante soluzioni ossidanti a titolo noto oppure nefelometricamente, potrà quindi eseguirsi la valutazione analitica.

Riduzione con cloruro stannoso (reazione di Bettendorf). — La reazione deve avvenire in ambiente cloridrico ed a caldo. La soluzione comunemente usata viene preparata nel modo seguente: si satura con acido cloridrico gassoso un miscuglio di 5 parti di cloruro stannoso cristallizzato con una parte di acido cloridrico concentrato; il sale si va man mano sciogliendo ed il volume della soluzione aumentata. La saturazione è completa quando non vi è più aumento di volume. Si lascia riposare e si filtra per lana di vetro.

Per alcuni composti arsenicali (neosalvarsan ed acidi cacodilico e metilarsinico), il Ganassin sostiene che è preferibile ricorrere a tale reazione di riduzione, anzichè applicare il metodo di Marsh, con il quale non si evita la formazione di anelli colorati in giallo.

Fattore importante per la completa precipitazione è l'acidità della soluzione, che come confermato anche da Zwicknagl deve essere elevata.

Vari autori applicarono tale reazione di riduzione, fra essi ricordo quì Ramberg, Van Itallie e Keilholz; Andraws-Farr, che aggiungono al reattivo acido tartarico, per evitare che lo stagno possa precipitare con l'arsenico e presentano un metodo di dosaggio, basato sulla dissoluzione dell'arsenico in soluzione titolata di jodio e determinazione dell'eccesso con iposolfito sodico; Ageno-Guicciardini che seguono analogo procedimento per il dosaggio dell'elemento nelle acque minerali, Mazzetti-Agostini negli acciai e Ryzhikov-Palacheva nel tiosolfato, nello zolfo e nelle paste allo zolfo.

Il reattivo di Bettendorf non è però un reattivo specifico in quanto altri cationi vengono da essi precipitati; gli ossidanti ed in generale joni al massimo di valenza ne ostacolano l'azione riducente. Il mercurio per esempio disturba la reazione; King-Brown però, hanno dimostrato, che entro determinati limiti l'aggiunta di cloruro mercurico (in concentrazione 0.00001 M), prima di quella del cloruro stannoso, non solo non intralcia la reazione, ma esercita un'azione catalitica tale da aumentare la sensibilità del metodo. Evans e Kurtenacker consigliano invece rispettivamente l'uso di rame e di jodio, quali agenti catalitici.

L'uso della reazione di Bettendorf, che in verità era stata già ideata nel 1869 da Kessler, è stato molto diffuso ad opera di vari autori e fra essi ricordo ancora Scheffler, Lobello, Ferraro-Carrobio, Covelli, Vitali, Fridli, Ibbotson-Aitchison, Miloslawski, Lombardo, ecc. Secondo Winkler la reazione può avvenire anche in ambiente acido per acido solforico, purchè si operi a freddo per evitare la formazione di cloruro di stagno.

Riduzione con acido ipofosforoso (reazione di Bougault). — Anche in questo caso è necessario procedere a caldo ed in ambiente acido. La soluzione comunemente adoperata va preparata nel modo seguente: 20 parti di ipofosfito sodico si sciolgono in 40 parti di acqua e la soluzione si diluisce con 180 parti di acido cloridrico fumante. Dopo riposo si filtra attraverso cotone, fino a soluzione limpida ed incolore. Thiele prepara il reattivo nello stesso modo consigliando inoltre l'aggiunta di jodio per aumentarne la sensibilità; in riconoscimento delle importanti modifiche apportate da questo autore, la reazione è conosciuta anche come reazione di

Bougault-Thiele, però va ricordato che già nel 1883 era stata preconizzata da Engel.

La lacca ottenuta dalla riduzione dell'elemento allo stato elementare manca in genere di stabilità e floccula rapidamente impedendone la esatta valutazione nefelometrica; il Thuret rimediò all'inconveniente aggiungendo subito dopo la riduzione ed il raffreddamento della soluzione, 10 gocce di una soluzione al 20% di gomma arabica che agisce da colloide protettore. La lacca mantiene in tal modo la sua intensità per circa sei ore per quantità di arsenico inferiori a mg 0,005; per due ore per quantità superiori (fino a mg 0,01). Usando la cellula fotoelettrica a comparatore differenziale (a luce monocromatica verde) potè quindi spingere la sensibilità del metodo fino a mg 0,0001 di arsenico con un errore medio di $\pm 2^0/_{00}$.

Così come per il cloruro stannoso, anche in questo caso, adatti catalizzatori accelerano ed aumentano la sensibilità della reazione. Il Loof ad esempio, dà la preferenza al cloruro di zinco che il Banse trova particolarmente adatto per le determinazioni dell'arsenico nel ferro porfirizzato, in quello ridotto e nel liquore al sesquicloruro di ferro. In genere, e specie per determinati prodotti arsenicali, il Bougault è da preferirsi al Bettendorf; per la ricerca dell'arsenico nel sottonitrato di bismuto Rollin dice infatti che riducendo con acido ipofosforoso non si hanno reazioni di colorazione false, come nel caso del cloruro stannoso. Interessante è un lavoro di Grippa che fa uno studio comparativo dei due metodi, rilevando che il Bougault dà maggiori garanzie di sensibilità; mentre il Bettendorf si spinge fino a mg 0,02 di arsenico il Bougault fino a mg 0,01.

Tra gli elementi che più intralciano la reazione, sono da prendere in particolare considerazione il ferro ed il selenio. Wallrobe trovò che è sufficiente aggiungere alla soluzione, dello joduro potassico per evitare l'azione nociva del ferro, riscontrata anche da Branse; per il selenio, Guérin consiglia invece la sua eliminazione con nitrato mercurico. Dietzel-Sieger trovarono che anche l'acido lattico intralcia la reazione producendo una colorazione intensa del liquido a causa dell'acido cloridrico presente, e consiglia di agire in presenza di acido nitrico.

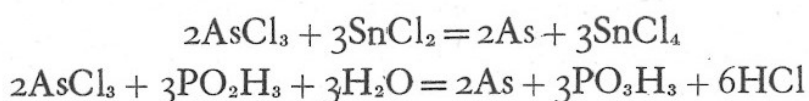
Brandt, Evans, Sloviter-Mac Nabb, Fainberg-Taratarin, Snyder-Mac Nabb, Tsyvina-Dobkina, determinano facilmente l'arsenico precipitato, con soluzione a titolo noto di jodio il cui eccesso titolano con soluzione

di iposolfito; Challis fa osservare in merito, che sia il selenio che il tellurio, si comportano in modo analogo all'arsenico, sia nella precipitazione che nella successiva reazione con soluzione di jodio; Kohltoff-Amdur ed Anderson preferiscono la soluzione di solfato di cerio che titolano per ritorno con soluzione di anidride arseniosa; Agnew adopera invece come ossidante una soluzione di bicromato potassico.

Per quantità piccole dell'elemento è preferibile però ricorrere alla via nefelometrica; Delaville-Belin per esempio spingono in tal modo la sensibilità a mg 0,0005 di arsenico per cm³ con un errore massimo del 6%. Amati fino a mg 0,01 segue la via colorimetrica e per quantità minori quella nefelometrica.

Secondo Jochinoglu-Zeltner è da tener presente che l'amido, gli zuccheri ed altre sostanze organiche, danno colorazioni più o meno intense che ostacolano la reazione e consigliano quindi di usare iposolfito anziché ipofosfito.

Il Bougault, è preferito al Bettendorf dalla farmacopea italiana ultima edizione, sebbene le precedenti e quelle delle altre nazioni abbiano adottato il secondo. Casini, in una nota apparsa recentemente fa alcuni rilievi sperimentali sui due reattivi considerati e dopo aver ricordato che non hanno potere riduttore specifico dimostra che, nelle stesse condizioni di esperienza, il Bettendorf è più energico riduttore (3 volte di più) non solo a parità di volume ma anche se preparato in modo da contenere quantità di cloruro stannoso equivalenti a quelle dell'acido ipofosforoso, dal lato ossidimetrico. L'A. giustifica ciò con la reazione più complessa e quindi con la minore velocità di reazione con cui il Bougault agisce rispetto al Bettendorf.



Specialmente nel caso degli arseniti, Delaby-Ferrand avevano trovato che la velocità di reazione dell'ipofosfito è però di molto accelerata se si aggiunge dello joduro potassico (una goccia di una soluzione 0,5 M); pur non raggiungendo la prontezza di reazione del cloruro stannoso, in tali condizioni, il termine finale di riduzione è raggiunto nello stesso periodo di tempo. Fanno pertanto osservare la maggiore stabilità dell'ipofosfito e la maggiore specificità del cloruro stannoso che non agisce sui

composti di antimonio. Sull'azione catalitica dello joduro potassico nella reazione si erano in precedenza occupati anche Langlois-Morin.

In merito agli altri riducenti adoperati, ricordo quì il cloruro titanoso, usato da Zintl-Wattembreg, Olivergo e Kneckt-Hibbert; il cloruro mercurioso, adoperato da Pierson ed il solfato cromoso, consigliato da Shat'ko. Per la ricerca dell'arsenico nei medicamenti, Deussen ritiene conveniente adoperare ipofosfito di calcio anzichè di sodio.

Riduzione con lamina di rame (reazione di Reinsh). — Il procedimento si presenta di facile esecuzione e si presta a determinazioni in serie dell'arsenico specie in bevande alcoliche. Immergendo nel liquido da analizzare, leggermente acidificato, una lamina di rame, l'arsenico vi si deposita, facendo assumere alla lamina un aspetto grigio scuro brillante; l'elemento si deposita allo stato elementare e nello stesso tempo, come dimostrato da Lippert, come arseniuro di rame (As_2Cu_5). Si ottengono buoni risultati anche per quantità di arsenico inferiori al mg sebbene Leffmann-Trumper siano di parere contrario.

Particolarmente interessanti sono due note di Intonti il quale, dopo aver fatto uno studio sistematico della tecnica del Reinsh ed aver elaborato le migliori condizioni di esecuzione, in relazione alla sensibilità e quindi alla possibile applicazione quantitativa del metodo (anche in rapporto all'influenza di alcuni metalli e dell'anidride solforosa) applica il procedimento al glucosio, alla birra ed al vino, trovandolo particolarmente adatto; egli asporta dapprima il deposito di arsenico ed arseniuro dal rame con soluzione di acido nitrico e quindi applica la reazione di Bougault che trova più sensibile del Bettendorf e più specifica del Denigès.

Anche per la reazione di Reinsh, bisogna prendere in considerazione l'azione sfavorevole esercitata da alcuni elementi, il Drinkwater ad esempio considera il selenio, il Macallan l'acido solforico, adoperato per la distruzione delle sostanze organiche. Evans, nel corso di sue ricerche tendenti a rendere possibile l'applicazione dello stesso procedimento per la ricerca dell'antimonio e del bismuto riscontrò che i cloruri esercitano una eccellente azione catalitica.

Interessanti sono in merito a tale reazione anche i lavori di Pribyl e di Howe-Mertins; questi ultimi, oltre a dimostrare che i composti organici ostacolano i risultati finali, osservano che tutti i composti di arse-

nico solubili in acido cloridrico danno a caldo immediatamente il deposito sul rame; che l'arsenico metallico del commercio, anche, al contrario dei cristalli di arsenico sublimato di fresco; che gli arseniati producono deposito solo dopo parecchi minuti di riscaldamento, ed infine che l'acido nitrico ed i clorati sciolgono il rame, impedendo la deposizione dell'arsenico.

Un'esauriente studio sperimentale agli effetti della sensibilità e dell'applicazione ai prodotti alimentari di tale reazione è stato eseguito recentemente da Fokina anche in rapporto alle cause che possono produrre colorazioni non specifiche sulla lamina di rame. Lührig applica agevolmente il metodo per la ricerca dell'arsenico nel cacao. Allo stesso sistema di riduzione ricorrono Kayl e Griffiths.

Riduzione mediante idrogeno elettrolitico. — Questi procedimenti hanno trovato anche larga applicazione e consistono nel provocare mediante elettrolisi la separazione dell'arsenico, che si deposita sul catodo. I diversi metodi studiati in letteratura, hanno avuto principalmente lo scopo di migliorare la sensibilità usando catodi diversi dal platino. Monnier-Williams danno la preferenza al piombo ed al mercurio; Evers e Calain-Barry semplificarono in seguito tale catodo rendendo il metodo della massima utilità. Torrance, Bloxam, Thorpe, Sand e Wilkie preferiscono il mercurio, mentre Lockwood il cadmio. Per separare l'arsenico dal rame, tale metodo di separazione viene seguito da Park e da Bortolow-Park i quali si basano sulla proprietà che ha l'elemento allo stato trivalente di depositarsi in soluzione fortemente acida ed in presenza di cloruri e di acido tartarico (il quale forma un complesso con l'arsenico allo stato di valenza minima).

III. - VALUTAZIONE ANALITICA

Questa ultima parte del lavoro prenderà in considerazione i vari metodi (volumetrici, colorimetrici, nefelometrici, ecc.) che possono essere seguiti per la determinazione analitica dell'arsenico, isolato secondo il procedimento più idoneo.

Trascurerò la citazione dei metodi ponderali i quali oltre che esulare dal campo delle semimicro e micro-determinazioni sono riportati in qualsiasi testo di chimica analitica; farò invece rilevare l'importanza di alcuni procedimenti poco adottati in pratica e che danno pertanto ottime garan-

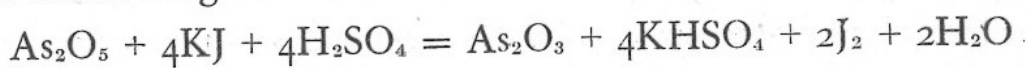
zie di precisione e sensibilità. Naturalmente sarà poi compito dell'analizzatore di scegliere quello che meglio risponde al caso in esame.

Metodi volumetrici. — Nel campione in esame l'arsenico può trovarsi già nella forma pentavalente oppure in quella trivalente od ancora allo stato elementare. Nel secondo caso si adoperano soluzioni ossidanti di nota concentrazione (solfato di cerio, jodio e monocluro di jodio, jodato, bromato, permanganato, antogenato, ipoclorito, ipobromito, perjodato, perclorato, ferricianuro e bicromato alcalini, ecc.) che portano alla forma di valenza massima l'elemento; il punto finale della reazione si determina mediante speciali indicatori oppure titolando l'eccesso della soluzione ossidante, mediante soluzioni di eguale normalità.

Tratterò separatamente i singoli casi, descrivendone le reazioni chimiche e le condizioni di dosaggio.

A) *Determinazione dell'arsenico pentavalente (As^v).* — I metodi di titolazione volumetrica sono basati sulla proprietà che hanno le soluzioni di joduro alcalino e di sali di uranio di ridurre l'arsenico pentavalente a trivalente; mentre nel caso dello joduro si titola con soluzione di iposolfito di nota normalità lo jodio che l'arsenico ha liberato, nel caso dei sali di uranio o si titola l'eccesso del reattivo oppure si ricorre a speciali indicatori che determinano il punto finale della reazione di riduzione.

Mediante soluzione di joduro alcalino. — Per meglio chiarire la reazione ed apprezzare la sensibilità del metodo riporto le equazioni chimiche che hanno luogo

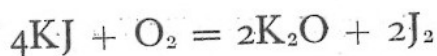


per una molecola di anidride arsenica ne sono cioè necessarie quattro di joduro potassico. Allo scopo di mettere meglio in evidenza il rapporto tra le molecole nella reazione di ossido-riduzione descrivo anche le reazioni intermedie

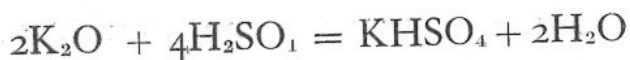
l'anidride arsenica si scompone in anidride arseniosa ed ossigeno



l'ossigeno agisce sullo joduro potassico mettendo in libertà l'equivalente quantità di jodio



e



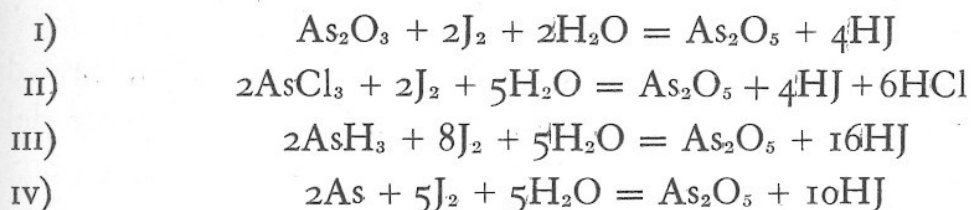
Secondo Resenmund la reazione viene catalizzata in modo sensibile dalla presenza di ioduro rameoso.

Vari autori hanno applicato tale metodo di titolazione, tra essi Falliers, Stortenbeker, Nihoul, Moody, Carcano-Namias, Gooch-Browning, Gooch-Morris, Kolthoff, Rosenthaler e Ormont; Cazzani ricorre anche alla via iodometrica, per la determinazione dell'elemento nel salvarsan argentario, Isnard nel cacodilato di uranio, Pringsheim e Newberry in sostanze organiche varie; Aisenstein nello zolfo e paste allo zolfo, Pieters-Monniers nell'acido solforico.

Mediante soluzioni di sali di uranio. — Il procedimento è preferito da Brugelmann, Millot-Maquenne e Leulier-Fouillonze; questi ultimi autori vi ricorrono per determinazioni di arsenico nel novarseno-benzolo e nello stovarsolo, il Millot, per il dosaggio del gas arsenicale che ossida prima ad acido arsenico mediante suo assorbimento da parte di una soluzione di acido nitrico fumante. Lewis-Dawis precipitano invece l'elemento sotto forma di arseniato di uranile e ammonio, in ambiente acetico, e titolano l'eccesso di uranio con permanganato.

B) *Determinazione dell'arsenico trivalente ed elementare.* — L'elemento può trovarsi in tal caso come acido (As_2O_3) o come tricloruro (AsCl_3) o come gas (AsH_3) a seconda se l'arsenico è stato allontanato dalla soluzione in esame, mediante distillazione in ambiente cloridrico, o di idrogeno nascente. Per evitare inoltre una ripetizione di quanto dirò in questi casi, comprenderò in questa parte anche le determinazioni volumetriche dell'arsenico separato allo stato elementare.

Mediante soluzione di jodio. — Anche in questo caso riporto le equazioni chimiche sulle quali è basato il metodo di ossidazione nel caso in cui l'elemento si trovi come As_2O_3 , come AsCl_3 , come AsH_3 oppure come As^0 :



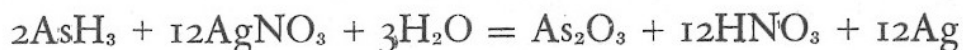
In tali titolazioni è da tener presente che è indispensabile operare in presenza di bicarbonato di sodio, e non in ambiente acido, se si vuole che l'ossidazione avvenga in modo quantitativo; il bicarbonato neutralizza l'acido

arsenico e l'acido jodidrico che altrimenti farebbe decorrere la reazione in maniera incompleta data la reversibilità dell'equazione

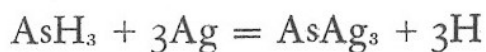


La tecnica della titolazione è quindi la seguente: la soluzione acida per acido cloridrico contenente l'arsenico allo stato trivalente viene dapprima neutralizzata con idrato sodico quindi riacidificata leggermente con acido cloridrico, e dopo aggiunta di bicarbonato sodico in eccesso (2-4 g) titolata con soluzione decinormale di jodio fino a colorazione leggermente gialla, od azzurra se si è aggiunta della salda d'amido quale indicatore.

In merito alla determinazione jodometrica dell'acido arsenioso (reazione 1) tra i primi autori che elaborarono con ogni particolare il metodo ricordo quì Washburn e Thiel-Meyer; Robertson e Norton-Koch che la applicano con risultati sodisfacenti anche per la determinazione dell'elemento nei composti organici; Avery-Beans ed Avery nel verde Parigi ed Alcroft-Green che raggiungono una sensibilità di 0,005 mg di anidride arseniosa titolando con soluzione di jodio, l'acido corrispondente all'anidride presente, che si forma facendo gorgogliare l'idrogeno arsenicale, (prodotto da una corrente di idrogeno gorgogliante nel liquido dove è stata distrutta la materia biologica, mediante miscela nitro-perclorica), in soluzione di nitrato di argento. Uguale procedimento adottano Houzeau e Utz; secondo il primo l'arsina è prodotta dall'apparecchio generatore del dispositivo March, mentre per l'Utz mediante elettrolisi. Più tardi, Krepelka-Fanta, facendo uno studio particolareggiato della reazione di assorbimento del gas da parte della soluzione di nitrato di argento, ideata nel 1904 da Mai-Hurt ed applicata da Pozzi



osservarono che essa può essere influenzata dalla riduzione del nitrato di argento ad opera dell'idrogeno, e dall'occlusione di arsenico da parte dell'argento precipitato

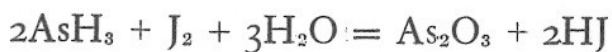


Per tale ragione Alcroft-Green aggiungono alla soluzione joduro di potassio che forma con l'argento un catione complesso solubile $[\text{Ag}_3\text{J}]''$.

Cassil-Wickmann preferiscono invece fare assorbire l'idrogeno arsenicale da una soluzione di cloruro mercurico e quindi titolano jodometricamente, come il Mai-Hurt; Vinograd-Tiskhvinskaia ritengono più utile titolare direttamente l'eccesso di soluzione di nitrato di argento, con soluzione di solfocianuro potassico.

Sulla determinazione jodometrica dell'arsenico presente allo stato di tricloruro (reazione II), Hollard-Bertiaux presentano un procedimento, che più tardi Azzarello modificò agevolmente, trovandosi nella necessità di applicare un metodo che desse buoni risultati nel caso della determinazione dell'elemento nel rame. Nel caso della ricerca nei carboni con quantità di arsenico superiori a g 0,0005%, Arschbutt-Jackson lo applicano anche con successo; preferiscono il Gutzeit per quantità di arsenico inferiori al mg.

Per indagini tossicologiche, il metodo è seguito anche da Ney, da Bang, da Milbauer e da Cameron per la ricerca negli acciai. Come reazione di Hefti, è conosciuta in letteratura invece quella riguardante l'ossidazione jodometrica dell'idrogeno arsenicale (reazione III), prodotto per azione dell'idrogeno nascente (generato da zinco ed acido solforico o cloridrico, oppure mediante elettrolisi). Essa ha una maggiore sensibilità rispetto alle altre tre, occorrendo per una grammomolecola di arsina ben otto grammi equivalenti di jodio; tra i diversi autori che hanno seguito il metodo ricordo Gaultier de Caulbury, Bloxam-Fink, Koslowski e Russo; quest'ultimo autore asserisce però erroneamente che l'ossidazione giunge soltanto al tipo arsenioso



Degno di particolare rilievo è il procedimento adottato da Wiley-Bewley-Irely e da Bellucci-Casini; questi ultimi AA. spingono la sensibilità fino ai centesimi di mg di arsenico, curando in ogni particolare il procedimento analitico ed il dispositivo di produzione ed assorbimento del gas. Esso consiste nella formazione dell'idrogeno arsenicale (mediante la nota azione dello zinco sull'acido cloridrico), e nel successivo assorbimento di esso, da parte di una soluzione jodo-jodurata di piccola normalità, il cui eccesso viene infine titolato con soluzione di arsenito sodico. Il Wiley e compagni usano invece una soluzione di iposolfito sodico che ha lo svantaggio di una minore stabilità.

Il procedimento consigliato da Bellucci-Casini, è stato adoperato dalla sola Casini per la ricerca dell'arsenico in vari prodotti farmaceutici. Aizenshtein segue analogo procedimento per la ricerca dell'elemento nello zolfo fuso e nelle paste allo zolfo.

Ripeto quì che il procedimento basato sull'ossidazione jodometrica dell'arsenico sotto forma di idrogeno arsenicale, è da preferirsi per l'elevato rapporto tra le molecole reagenti, però è da tener presente l'azione nociva che possono esercitare altri elementi, agli effetti del quantitativo sviluppo del gas.

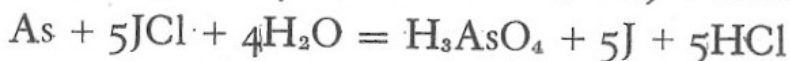
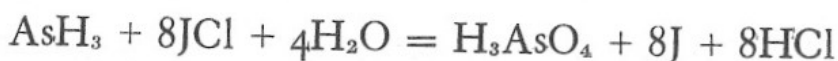
Ad Andrews-Farr si deve l'elaborazione del procedimento di ossidazione jodometrica dell'arsenico, separato allo stato elementare, o mediante una soluzione riducente (cloruro stannoso, acido ipofosforoso, ecc.) oppure mediante il procedimento Marsh. Essi una volta precipitato l'arsenico con il reattivo di Bettendorf, lo portano in soluzione con jodio, il cui eccesso titolano poi con soluzione di acido arsenioso di uguale normalità. Nello stesso lavoro gli A.A. prospettano la possibilità di dare applicazione al metodo anche nel caso dell'arsenico separato mediante il Marsh sotto forma di specchio, metodo che venne più tardi elaborato nei particolari da Billiter-Marfurt.

Contemporaneamente ad Andrews-Farr, Engel-Bernard pensarono alla stessa reazione adoperando però il reattivo di Bougault per la riduzione dell'elemento, così come preferirono in seguito Evans, Tsyvina-Dobkina e Lespagnol-Merville. Il Bettendorf viene invece adoperato anche da Ageno-Guicciardini e Mazzetti-Agostini per la rispettiva determinazione dell'arsenico in acque minerali ed in acciai; Olivergo dà la preferenza al tricloruro di titanio, quale riducente.

Ricordo qui Wikander, Fouchon-Vignoli, Zuccàri e Blattner-Brasseur che hanno trovato utile applicare il metodo di Bressanin basato sulla proprietà che ha lo joduro potassico, in presenza di acido solforico concentrato, di precipitare l'arsenico sotto forma di joduro. Il precipitato costituito da joduro di arsenico e di rame, dopo lavaggio su filtro di carta di amianto con acido solforico contenente il 5% di soluzione di joduro di potassio al 30%, viene trattato con soluzione di acido solforoso che scioglie lo joduro di arsenico; dopo neutralizzazione dell'anidride solforosa presente nel liquido filtrato, con soluzione di jodio, si alcalinizza

con bicarbonato sodico e si titola l'arsenico mediante soluzione di jodio di nota concentrazione.

Mediante soluzione di monocloruro di jodio. — Anche in questo caso avviene l'ossidazione ad acido arsenico dell'arsenico separato dal campione in esame, principalmente come idrogeno arsenicale oppure allo stato elementare



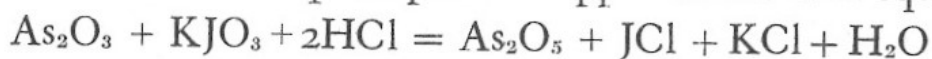
lo jodio che si libera nella reazione può essere quindi determinato volumetricamente, in soluzione cloridrica ed in presenza di acido cianidrico, mediante una soluzione di jodato potassico a titolo noto



Il procedimento basato sulla seconda reazione (ossidazione dello specchio di arsenico separato secondo il procedimento di Marsh) è attribuito in letteratura a Gangl-Sanchez; Bodnar-Szèp lo applicarono in seguito con risultati eccellenti.

Mediante soluzione di jodato potassico. — Questa reazione attribuita invece ad Andrews' è basata sulla proprietà che ha lo jodato potassico di trasformare nella forma di valenza superiore l'arsenico trivalente; adoperando quindi una soluzione di jodato a titolo noto, si può valutare con esattezza la quantità di arsenico in esame.

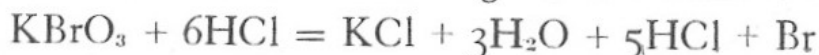
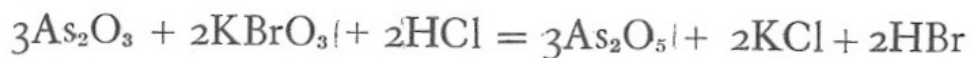
La reazione chimica principale è rappresentata dall'equazione



il punto finale della reazione viene colto facilmente basandosi sulla colorazione impartita dal cloruro di jodio che si mette in libertà.

Il procedimento è stato studiato da Jamieson, Müller-Junk; Mutschin e Korenmann-Ambroch, che ne hanno curato i particolari. Wilson lo segue per la determinazione nell'arsenico nel vetro.

Mediante soluzione di bromato potassico. — Anche in questo caso la determinazione volumetrica è basata sulla proprietà ossidante del bromato il quale, appena in eccesso, libera in ambiente cloridrico bromo che esercita un'azione decolorante su alcuni indicatori



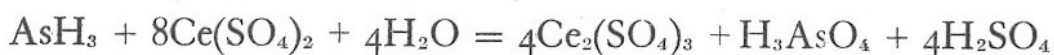
la reazione è nota come reazione di Györy.

In merito è necessario considerare nella titolazione, l'azione nociva del mercurio; la sua presenza provoca infatti la formazione di complessi che secondo Smith non permettono il suo regolare andamento.

Hanno dato applicazione al procedimento Fedorkin e Kircher-Ruffert nel caso della determinazione dell'arsenico nel Salvarsan e derivati; Cislak-Hamilton e Zintl-Wattenberg, che preferiscono però seguire la via potenziometrica per la titolazione (dopo distruzione della materia organica mediante acido solforico e solfato potassico); Paskui, Anderson, Bleyer-Thies e Luke e Weichrich-Hoas, per la rispettiva ricerca dell'elemento nelle piante, nei metalli, in materiali organici e leghe di antimoniostagno-piombo e ferrose (ferro-tungsteno).

Importante, in queste titolazioni, è l'uso appropriato degli indicatori; Smith-Bliss ne fanno uno studio particolareggiato. In seguito, uno dei due autori (Smith), in collaborazione con il May, consiglia di preferire al metilarancio o all'indacosolfonato usati dal Györy (e per i quali è necessario operare ad una temperatura di 80-90 gradi in mezzo cloridrico molto concentrato), alcuni indicatori quali il Bordeaux B.C.I. n. 88, il Brillant Ponceaux 5 RB.C.I. n. 185 ed bleu-nero naftolo B.C.I. n. 246 che si lasciano decolorare molto facilmente dal bromo, che libera nella reazione, la prima goccia in eccesso di soluzione di bromato potassico. Recentemente lo stesso Smith ritorna sull'argomento.

Mediante soluzione di solfato di cerio. — Questa soluzione, presenta il vantaggio, rispetto alle altre già considerate, di essere molto più stabile ed inoltre, come si nota nell'equazione chimica nel caso dell'arsenico presente come idrogeno arsenicale, di possedere un elevato rapporto tra le molecole reagenti che ne aumenta la sensibilità



Secondo Villard-Philena-Young e Mannelli la reazione di ossidazione viene accelerata notevolmente adoperando quale catalizzatore rispettivamente il monoclورو di jodio e lo jodio. Il Mannelli applica il procedimento per il dosaggio dell'arsina nei miscugli gassosi, facendoli assorbire da una soluzione titolata di solfato di cerio, il cui eccesso titola poi con soluzione di sale di Mohr, indicatore la ferro-fenantrolina.

Mehling-Johnson ricorrono alla stessa soluzione ossidante per determinare l'arsenico distillato come triclورو; Kolthoff-Amdur giungono

al decimo di mg ossidando l'arsenico, prima separato allo stato elementare mediante soluzione di ipofosfito sodico e titola l'eccesso della soluzione cerica mediante quella di anidride arseniosa.

Altre soluzioni ossidanti quali quelle di permanganato, ipoclorito, ipobromito, perjodato, perclorato, ferricianuro, bicromato, xantogenato, ecc. possono essere ugualmente adoperate, determinandone poi l'eccesso per ritorno; il loro uso, risulta però assai limitato, e ritengo qui sufficiente limitarmi alla citazione del lavoro di Reckleben-Lockmann che tratta di essi esaurientemente; di quelli di Germuth e Moser-Perjatel riguardo l'ossidazione con permanganato potassico; di quelli di Sloviter-Mac Nabb-Vagner, Tarugi-Serbini, rispettivamente per il bromuro e lo xantogenato potassico, ed infine di quelli di Pound e di Lecoq-Ulrix per il bicromato potassico.

METODI COLORIMETRICI, NEFELOMETRICI, BIOLOGICI, ECC.

In confronto a quelli volumetrici, questi metodi presentano il vantaggio di permettere la determinazione di quantità di arsenico molto inferiori, in un tempo più breve e con maggiore esattezza. E da prendere anche in considerazione la possibilità di dosare l'elemento senza ricorrere al suo isolamento allo stato puro; naturalmente bisogna tener conto di qualche altra sostanza che può portare a colorazioni analoghe. Per tale ragione è quindi buona norma procedere, anche in questo caso, all'isolamento dell'elemento.

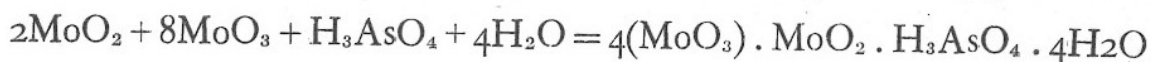
Questi vantaggi, rendono di minore importanza quegli errori soggettivi che si possono commettere nella valutazione del colore, considerato che l'uguaglianza cromatica non è uguale nei diversi individui; eseguendo la valutazione con scale standard, tali errori vengono d'altronde in buona parte ridotti.

In questo capitolo, oltre che dei metodi basati sulla valutazione dell'intensità della colorazione mediante i comuni colorimetri (di Hehner, Autenrieth, Dubosq, Lyser, ecc) o quelli di Pulfrich della Casa Zeiss e del comparatore cromatico Rojahn-Heinrich, e della valutazione, per confronto, delle colorazioni ottenute su carta imbevuta di speciali soluzioni, parlerò anche dei metodi nefelometrici e delle misure di fluorecenza. Infine, darò cenno dei procedimenti basati sull'esame polarogra-

fico, ottico, biologico, spettrografico e dei raggi ultravioletti preferiti in alcuni casi da vari autori e che possono in realtà raggiungere anche dosaggi di estrema sensibilità.

Metodi colorimetrici e nefelometrici. — I primi si basano sulla valutazione della colorazione ottenuta aggiungendo al campione contenente l'arsenico speciali reattivi. In generale, vengono usate delle soluzioni contenenti acido molibdico le quali hanno la capacità di dare origine, in presenza di arsenico (così come di fosforo e di silice) ai rispettivi eteri-acidi complessi, suscettibili di dare soluzioni colorate in azzurro allorchè vengano trattate con adatte sostanze riducenti (idrochinone, sali stannosi, ferrosi, rameosi, ecc.).

Per primi Dénigès e Feigl-Neuber si occuparono dell'argomento; più tardi lo stesso Dénigès fece un'importante esposizione sulle reazioni che portano a tali complessi colorati, concludendo trattarsi di composti stabili di bleu di molibdeno. La formazione del composto ceruleo, in ambiente acido, avviene in due tempi successivi: riduzione dell'acido molibdico e formazione del complesso che risponderebbe alla seguente composizione



Come anche sostenuto da Pincussen, la composizione è diversa se si opera in ambiente alcalino, ma ne risulta una maggiore stabilità.

Talvolta può accadere che la sostanza riducente in eccesso determini sull'ossido $4(\text{MoO}_3) \cdot \text{MoO}_2$ una ulteriore riduzione che porta alla formazione di composti gialli o incolori ed in tal caso Zinzade consiglia l'uso del bleu di molibdeno.

Il procedimento di Dénigès è applicato da vari autori con ottimi risultati; fra essi Feigl-Poliakow, Atkins-Wilson, Maechling-Flinn, Youngburg-Farber, Snell, Kuttner-Kohen, Schriker-Dawson ed infine Piutti-Boggio-Lera ed Escolar per la ricerca dell'arsenico nei cadaveri e nei medicamenti.

Di un particolare interesse è il procedimento di Morris-Calvery applicato in seguito da Chaney-Mugnison per la ricerca dell'elemento in sostanze biologiche, fondato sull'uso di uno speciale apparecchio di distillazione, che permette di raccogliere per raffreddamento a ricadere il triclورو che va distillando.

Oltre ad Hubbard, Rodden, Sultzberger, Sandell, Magnuson-Watson e Maren, Visintin-Gandolfo hanno elaborato un procedimento basato sulla distillazione del tricloruro di arsenico e sulla successiva valutazione della colorazione azzurra che si ottiene adoperando quale riducente l'idrochinone, per mezzo del fotometro graduale di Pulfrich, raggiungendo la esatta determinazione di quantità di arsenico aggirantesi sul centesimo di mg. Detti autori, allo scopo di ridurre l'uso delle sostanze e reattivi, hanno avuto uguali risultati in assenza di bromuro potassico, la cui aggiunta è indubbiamente ovvia per accelerare la distillazione del tricloruro. Anche recente è un lavoro di Cordebard-Luis che si presenta di estremo sensibilità.

Anzichè molibdato di ammonio, Neulen preferisce molibdato sodico in ambiente acido, ottenendo una colorazione verdastra che vira facilmente al bleu intenso per aggiunta di fluoruro alcalino. Il procedimento Zinzade al bleu di molibdeno è invece preferito da Deemer-Schricker, Taubmann, Janke-Garzuly, Jacobs-Nayler, Schapiro e Milton-Duffield.

I metodi nefelometrici, si basano invece sulla valutazione, per confronto, delle lacche o intorbidamenti delle soluzioni che si formano, quando mediante adatti riducenti, si provoca la dispersione nel liquido dell'arsenico allo stato elementare, oppure della torbidità dovuta ad altri metalli o metalloidi liberati anch'essi allo stato elementare da composti arsenicali (AsH_3).

Pierson ricorre all'azione riducente del cloruro mercurioso, Vallery, Delaville-Belin, Thuret e Amati a quella dell'acido ipofosforoso e Schefler del cloruro stannoso.

Gandy-Antola e Mertens fondono le loro ricerche sulla valutazione della colorazione gialla prodotta dal trisolfuro di arsenico allo stato colloidale. Hinsberg-Kiese, Winkler e Krèpelka-Fanta inviano rispettivamente l'arsenico, sotto forma di dirogeno arsenicale, in soluzioni di sali di cloruro d'oro e di argento, valutando infine la torbidità generata dai due metalli, ridotti dal gas, allo stato di dispersione nel liquido. Un recente lavoro di Bertiaux, basa la valutazione sul paragone della torbidità che la soluzione di tricloruro di arsenico provoca, se aggiunta di joduro potassico e solfito sodico.

Wegner-Duckert fanno uno studio delle colorazioni e dei precipitati che si ottengono tra alcuni reattivi organici (pirocatecolo, guaiacolo, idro-

chinone, pirogallolo, ecc) e l'arsenico pentavalente, apprezzandone le singole sensibilità.

Sensibilità più elevate si ottengono invece con altre soluzioni reattive quali quelle al molibdato di cocaina, chinina e stricnina, che vengono facilmente ridotte a delle dispersioni colloidali, dall'arsenico pentavalente.

Nell'intento di dosare l'elemento nei vini e nei materiali organici, Chouchak raggiunge infatti una sensibilità di due centesimi di micron di arsenico, mediante molibdato di chinina; Belladen-Scazzola ricorrono invece al reattivo stricno-molibdico mentre Kleimann-Pangritz ad una soluzione contenente molibdato di potassio e cloridrato di cocaina, raggiungendo anch'essi una elevata sensibilità.

Metodi cromatici. — Questi si basano sulla valutazione per confronto della intensità e della lunghezza delle colorazioni prodotte dall'idrogeno arsenicale su strisce o dischi di carta imbevute di speciali soluzioni reattive (nitrato di argento, cloruro bromuro ed ioduro mercurico, ecc.) che si lasciano ridurre dal gas, con la conseguente formazione di prodotti colorati più o meno intensamente, a seconda della quantità di idrogeno arsenicale che le investe.

Ricordo qui ancora il metodo March che valuta per confronto con una scala standard la lunghezza dello specchio di arsenico ottenuto per scomposizione pirogenica dell'arsina, le cui modalità sono descritte con ogni particolare da Sanger e Lockemann.

L'idrogeno arsenicale viene generato per azione dell'idrogeno nascente, sviluppato dall'azione dello zinco sull'acido solforico o cloridrico, oppure elettroliticamente, sul liquido in esame. Parlerò brevemente dei metodi più comunemente usati e delle modifiche apportate ad essi col tempo, allo scopo di aumentarne la sensibilità.

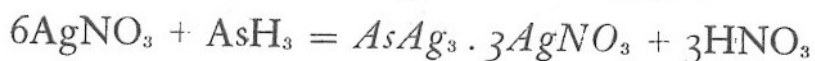
Per ridurre le cause di errori che possono rendere i procedimenti inesatti bisogna principalmente curare il quantitativo sviluppo dell'idrogeno arsenicale, l'eventuale fissazione delle colorazioni delle cartine e l'assorbimento di altri gas che potrebbero svolgersi in quelle stesse condizioni di esperienza (e che altrimenti impartirebbero alle strisce ed ai dischi di carta reattiva colorazioni analoghe o differenti); inoltre, è necessario prendere ogni precauzione per evitare l'eventuale diffusione del gas attraverso le cartine imbevute della soluzione fissatrice, e l'azione dell'umidità e della luce sulle colorazioni in formazione o già formate, sulle

quali esplicano un'azione nociva che porta ad alterazione delle colorazioni medesime. Di tali accorgimenti parlerò durante la citazione dei diversi autori che hanno dedicato ad essi particolare attenzione.

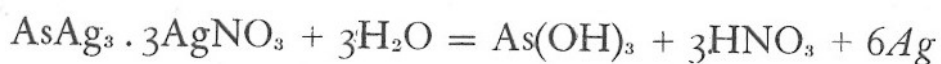
Ricorderò prima il procedimento che usa cartine imbevute di soluzione di nitrato di argento, noto in letteratura come « procedimento Gutzeit » e con il quale si può raggiungere una sensibilità di mg 0,001 di anidride arseniosa con macchie lunghe cm 0.3, e quindi quello di Treadwell-Comment che differisce dal precedente soltanto sulla forma della carta reattiva che è a forma di disco.

Lockmann-Buelov riuscirono in seguito ad aumentare la sensibilità riducendo la superficie di reazione, fissando cioè la cartina al nitrato di argento su di un foro di un tubo, di piccolo diametro, collegato all'apparecchio a sviluppo dell'arsina. Waismann, per le determinazioni di arsenico nei preparati farmaceutici, preferisce convogliare il gas arsenicale non su strisce di carta o dischi imbevuti della soluzione di nitrato di argento, ma su cristalli del sale, asserendo di poter in tal modo agire favorevolmente sulla sensibilità del procedimento. Gli stessi vantaggi erano stati riscontrati da Pleshko.

La colorazione sembra dovuta alla formazione del composto AsAg_3 3AgNO_3 , giallo; si verificano le seguenti reazioni:



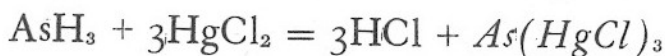
che si scompone in eccesso di idrogeno arsenicale con separazione di argento metallico



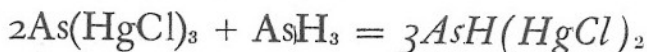
Originale è un lavoro di Truffert il quale, nell'intento di un rapido ed esatto dosaggio dell'elemento nel vino, invia l'idrogeno arsenicale, purificato attraverso potassa, su cartine imbevute di citrato di argento che sono più stabili data la minore azione corrosiva di tale sale, permettendo quindi la preparazione di una scala standard di maggiore durata. Il metodo Gutzeit è stato adottato per determinazioni in serie da Martien-Pien con cartine al nitrato di argento, nei vini da Bertin, e nel tabacco da Paulsen-Lio.

I procedimenti basati sulla valutazione per confronto dell'intensità e della lunghezza delle colorazioni che l'idrogeno arsenicale produce su carta da filtro imbevuta di cloruro mercurico, portano il nome in lettera-

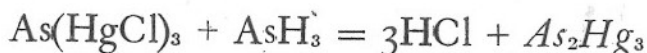
tura di Hefti e di Sanger-Black; il primo preferisce convogliare il gas su carta a forma di disco, il secondo sulle cartine. La colorazione che si ottiene sembra sia dovuta alla formazione del composto $\text{As}(\text{HgCl})_3$.



il quale, in presenza di altro gas arsenicale



e forse anche



Per evitare che aliquote del gas arsenicale vengano sottratte alla fissazione da parte delle cartine reattive, è certamente più conveniente usare la carta a forma di disco che chiuda perfettamente il foro di uscita del gas che si produce. In verità, già nel 1874 Mayencon-Bergeret erano ricorsi all'uso delle cartine al cloruro mercurico. Raichinstein lo applica in seguito per il dosaggio dell'arsenico nell'acido solforico e Grzenkowski nel liquido cerebro-spinale. Uno studio riguardante la sensibilità delle cartine al cloruro mercurico è stato eseguito recentemente da Netto. Per quantità di arsenico inferiori al mg Cahill-Walters trovano più conveniente adoperare fili di cotone imbevuti della soluzione di cloruro mercurico, anzichè carta.

Interessante ai fini della maggiore sensibilità è il metodo Cribier il quale ha osservato che se le cartine al sublimato vengono immerse, immediatamente dopo l'operazione, in una soluzione di joduro potassico al 10%, la colorazione viene fissata e si altera difficilmente, avendo nello stesso tempo il viraggio dal giallo al bruno intenso che rende più evidenti le colorazioni di tenue intensità; oltre alla sua stabilità alla luce ed alla umidità, lo joduro di potassio ha anche il vantaggio di non fissare le colorazioni dovute ad altri gas che si possono sviluppare durante la reazione di riduzione con idrogeno nascente (H_2S — PH_3 — SbH_3), e che non siano state fissate completamente prima di raggiungere le cartine. L'apparecchio usato da detto A., è molto semplice ed evita bene il trascinamento dell'acqua verso la carta reattiva; a tal fine, il gas arsenicale penetra nel tubo contenente la carta reattiva da un piccolo foro laterale del diametro di circa 3 mm mentre le goccioline di acqua trascinate dalla corrente gassosa ricadono nel liquido dalla punta del tubo a forma di contagocce. Griffon-Buisson fanno uno studio critico pratico-teorico del procedimento,

giungendo alla conclusione che si hanno ottimi risultati purchè esso venga seguito in ogni minimo dettaglio. Berton modifica il dispositivo includendo un rubinetto per l'apporto dell'acido solforico, in modo da regolare meglio lo sviluppo gassoso dell'arsina.

Anche i raggi ultravioletti, secondo King avrebbero la proprietà di rendere più visibili le colorazioni di tenue intensità delle cartine.

Adoperando cartine imbevute di bromuro mercurico, che presentano indubbiamente maggiore stabilità delle precedenti, Snyder-Drift riscontrarono che anche una soluzione di joduro di cadmio al 20% possiede proprietà fissatrici delle colorazioni ottenute dopo l'azione del gas arsenicale.

Interessante è un lavoro di Vita apparso recentemente, il quale, usando anche cartine al bromuro mercurico, consiglia di usare un'accorgimento atto ad evitare l'azione della luce sulle colorazioni formate ed in formazione: protegge le cartine durante la esecuzione dell'esperienza con una adatta guaina di carta nera; sconsiglia inoltre l'uso di catalizzatori di reazione diversi, limitandosi alla semplice platinatura dello zinco.

Fra i diversi autori che giustamente consigliano l'uso del bromuro mercurico a quello del cloruro e del nitrato di argento, oltre a Deckert, Moshel-Bergmann, Rawlinson, Beck-Merres, Fischer, Klein ed Hertzog, molto citato è il procedimento di Lachele che si differenzia dal Gutzeit soltanto sulla forma della cartina reattiva che deve assorbire il gas arsenicale; egli dà la preferenza ai dischi di carta che risultano perfettamente chiusi tra due piastre circolari di vetro; le colorazioni dei dischi vengono quindi sviluppati in soluzione di joduro di cadmio, ed infine confrontati a quelli standard.

Originale è anche il procedimento di Satterlee-Blodgett che permette l'apprezzamento di quantità di arsenico vicine a mg 0,00004, particolarmente utile in biologia dove occorre una ultramicrodeterminazione; gli AA. adottano il noto processo di riduzione Gutzeit però nel vuoto a 0,25-0,50 atmosfere, ed il gas viene fissato da dischi al bromuro mercurico. La valutazione cromatica viene eseguita in seguito per confronto con una scala standard calibrata fotometricamente e fotografata. Il vuoto facilita talmente lo sviluppo di arsina che in genere sono sufficienti quindici minuti per l'operazione; la scala standard fotografata evita infine il suo frequente rinnovo.

Il procedimento Gutzeit è stato anche applicato con risultati soddisfacenti da Flückiger, Busquets, Karanovich, Kasarnowski, Barnes-Murray, Neller, Clarke, Muhlstep, Mehrin, Dowzard, Bord, Barnes, Bagchi-Gauguly, Wilkinson-Greenham e How i quali hanno potuto apportare alcune modifiche al dispositivo di produzione del gas arsenicale e di fissaggio di esso, raggiungendo sensibilità maggiori.

Interessante è il dispositivo di Linsey atto ad evitare perdite di idrogeno arsenicale per diffusione attraverso la carta da filtro imbevuta della soluzione reattiva (cloruro mercurico) che a forma di disco trovasi chiusa tra due piastre di vetro.

Dénigès, parlando delle varie soluzioni reattive (cloruro, bromuro mercurico e nitrato di argento) ottenne più tardi risultati analitici altrettanto buoni usando cartine allo joduro-mercurico-potassico.

Come già detto, l'idrogeno necessario alla riduzione ad arsina dei composti arsenicali può essere prodotto anche elettroliticamente (idrogeno catodico); vari autori quali Thorpe, Osterberg, Moerk, Osterberg-Green, preferirono seguire tale via, presentando dei dispositivi particolarmente idonei.

Credo opportuno ricordare qui la reazione di Reppmann, che per la sua spiccata sensibilità potrebbe ricevere applicazione pratica: l'arsenico allo stato trivalente produce una colorazione bruno-rossiccia se trattato con N-etil-o-ossitetrachinolina (Kairina), in ambiente cloridrico ed in presenza di cloruro ferrico; l'A. afferma inoltre che la colorazione è prodotta da quantità di arsenico vicine a 0,0006 micron.

Come ho già accennato prima, per completare il mio lavoro ritengo utile intrattenermi brevemente su altri procedimenti di ricerca e di dosaggio dell'arsenico che esulano dal campo puramente chimico e che portano ugualmente a risultati soddisfacenti nel campo micro-analitico.

Dò la precedenza ai metodi basati sulla « *ricerca microbiologica* ». Essa consiste nel far sviluppare, in presenza di arsenico ed in adatti terreni di coltura, speciali muffe: la "Scopulariopsis brevicaulis" ed il "Penicillium brevicaulis", le quali liberano arsenico allo stato gassoso di caratteristico odore. Secondo Biginelli si tratta di dietilarsina $(C_2H_5)_2AsH$ e secondo Klason di ossido di dietilarsina $(C_2H_5)_2As-O-As(C_2H_5)_2$.

La scoperta di composti arsenicali in tali muffe fu fatta nel 1892 dal Gosio; egli trovò che oltre al Penicillium brevicaulis anche ifomiceti in

grado minore possono servire allo scopo, ad esempio l'*Aspergillum Clavatus*, L'A. *fumigatus*, L'A. *glaucus*, L'A. *virens*, L'A. *candidus*, ecc. In seguito, altri autori definirono dei procedimenti atti alla ricerca analitica dell'arsenico, specie negli alimenti dove trovasi in quantità minime. Tra di essi ricordo Abba, Abel-Bettenberg, Morpurgo-Brunner, Thom-Raper, Schneider, Tamer ed infine Smith-Cameron i quali riscontrarono ancora il caratteristico odore agliaceo con quantità di arsenico vicine al mezzo micron.

Altri autori ricorrono invece alla « *ricerca polarografica* » che consiste nella polarizzazione di una soluzione contenente solamente arsenico in ambiente cloridrico; fra essi Lingane, Bayerle, Kacirkowa, Krykowa e Bambach; quest'ultimo raggiunge il dosaggio di 1 micron dell'elemento nei materiali biologici e descrive un procedimento atto ad isolare nel modo più completo l'arsenico dal campione, prima di sottoporlo a polarizzazione.

Alla ricerca « *spettrografica* » ricorrono invece Riedel, Azrielyan e Schleicher-Wunderlich, mentre Faber preferisce la « *ricerca ottica* » per determinare l'arsenico nell'aria: egli esamina fotograficamente, prima e dopo il riscaldamento a 250°, il campione, attribuendo il numero delle particelle mancanti all'inidride arseniosa che a tale temperatura ha sublimato.

Cito anche Martin-Berisso e Berisso i quali presentano un metodo basato sulla « *ricerca microscopica* » dei cristalli che si formano trattando l'arsenico in esame con soluzioni di joduro sodico-chinoleina, fosfato sodico-cloruro di cesio-piridina, joduro sodico-urotropina-acido cloridrico.

Infine ricordo Goto e Kühl-Cgyzewski i quali basano rispettivamente le loro ricerche sulle colorazioni che l'arsenico produce sotto l'azione del « *nitrato di uranile* » e dei « *raggi ultravioletti* »; mentre nel primo caso si verifica una fluorescenza giallo-verde; la luce dei raggi ultravioletti ha la proprietà di colorare l'arsenico in rosso cinabro.

Recentemente Henriques-Marznetti hanno presentato un procedimento basato sulla « *ricerca radioattiva* » dell'arsenico.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica. 27 dicembre 1946.

BIBLIOGRAFIA.

ABBA C., Chem. Zentr., 11, 1281 (1898).

ABEL e BUTTENBERG, Chem. Zentr., 1, 418 (1900).

AGENO F. e GUICCIARDINI N., Gazz. chim. ital., 41, 473 (1911).

- AGNEW W. J., *Analyst*, 68, 171 (1943).
- AIZENSHTEIN L. S., *Zavodskaja Lab.*, 9, 1326 (1940).
- ALLCROFT R. e GREEN H.H., *Biochem. J.*, 29, 824 (1935).
- ALLEN A. H., *J. Chem. Soc.*, 20, 194 (1911).
- AMATI A., *Chimie et Industrie*, 31, 1053 (1934).
- AMMONIER F. S., *J. Soc. Chem. Ind.*, 46, 341 (1927).
- ANDERSON C. W., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 9, 596 (1937).
- ANDREW'S L. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 25, 756 (1903).
- ANDREW'S W. e FARR V., *Z. angew. Chem.*, 62, 123 (1909).
- ARCHBUTT L. e JACK'SON P., *J. Soc. Chem. Ind.*, 20, 448 (1901).
- ATKINS e WILSON, *Bioch. J.*, 20, 1223 (1926).
- AVERY S., *J. Am. Chem. Soc.*, 25, 1096 (1903).
- AVERY S. e BEANS T., *J. Am. Chem. Soc.*, 23, 485 (1901).
- AZRIELIAN O. P., *Am. Chem. Abstr.*, 35, 1343 (1941).
- AZZARELLO E., *Gazz. chim. ital.*, 34, 450 (1909).
- BABCHI K. N. e GANGULY H. D., *Indian Med. Gaz.*, 76, 720 (1941).
- BALDESHWIELER E. L., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 4, 101 (1932).
- BAMBACH K., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 265 (1942).
- BANG I., *Biochem. Z.*, 161, 195 (1925).
- BANSE G., *Pharm. Zentr.*, 71, 1398 (1926).
- BARNES J. W., *Ind. Eng. Chem.*, 21, 172 (1929).
- BARNES J. e MURRAY, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 2, 29 (1930).
- BARTHE, *Bull. soc. chim. Bord.*, 54, 340 (1914).
- BARTOLOW e PARK, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 97 (1940).
- BAYERLE V., *Rec. trav. chim.*, 44, 514 (1925).
- BEAMISH F. E. e COLLINS H. L., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6, 379 (1934).
- BECK K. e MERRES, *U.S.D.A.*, 102, 5 (0000).
- BELLADEN L. e SCAZZOLA V., *Am. chim. anal. chim. appl.*, 23, 517 (1933).
- BELLUCCI I., *Ann. chim. applicata*, 34, 31, 175 (1944).
- BELLUCCI I., *Ann. chim. applicata*, 35, 3 (1945).
- BELLUCCI I. e CASINI A., *Gazz. chim. ital.*, 72, 389 (1942).
- BERAT A., *J. pharm. chim.*, 10, 49 (1929).
- BERGAMINI C., *Atti X Congr. Naz. Chim.*, 3, 401 (1938).
- BERISSO B., *Pub. invest. microchim.*, 4, 45 (1940).
- BERTHELOT M., *Compt. rend.*, 129, 1002 (1899).
- BERTIN M. CH., *Ann. fals.*, 31, 215 (1938).
- BERTIAUX L., *Bull. soc. chim.*, 11, 547 (1944).
- BERTON A., *Bull. soc. chim.*, 12, 296 (1945).
- BERTRAND M., *Bull. soc. chim.*, 27, 851, 854 (1902).
- BERTRAND M., *Compt. rend.*, 137, 266 (1903).
- BETTENDORF, *Z. Chem.*, 5, 492 (1870).

- BIGINELLI E., Gazz. chim. ital., 31, 58 (1901).
BILLITER O., Helvetica chim. Acta, 1, 475 (1918).
BILLITER O., Helvetica chim. Acta, 6, 258 (1923).
BILLITER O. e MARFURT E., Helvetica chim. Acta, 6, 771 (1923).
BINDER O., Chem. Ztg., 42, 619 (1918).
BIRD F. C. J., Analyst, 26, 181 (1901).
BLATTNER N. G. e BRASSEUR J., Chem. Zentr., 1, 1173 (1904).
BLEYER B. e THIES H., Chem. Zentr., 1, 1343 (1939).
BLOXAM e FINK, J. Chem. Soc., 115, 412 (1934).
BODNAR J. e SZEP E., Z. anal. Chem., 115, 412 (1934).
BOUGAULT e THIELE, J. pharm. chim., 15, 527 (1902).
BRANDT L., Chem. Ztg., 37, 1445, 1471, 1496 (1913).
BRANDT L., Chem. Ztg., 38, 461 (1914).
BRANSE G., Pharm. Ztg., pag. 1392 (1926).
BRESSANIN G., Boll. chim. farm., 50, 727 (1911).
BRESSANIN G., Gazz. chim. ital., 42, 97 (1912).
BRETEAU P., J. pharm. chim., 5, 521 (1927).
BRUCKL, Z. anorg. allgem. chem., 36, 1147 (1924).
BRUGELMAN G., Z. anal. chim., 16, 16 (1877).
BULYGHIN L., Chem Zentr., 1, 1341 (1915).
BUSQUETS, Ann. Soc. espan. fis. quim., 34, 557 (1936).
CAHILL S. E. e WALTERS S. L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 90 (1942).
CALAIN T. e PARRY R. T., Analyst, 55, 90 (1930).
CALLEY A. T. e LOCKWOOD H. C., J. Soc. Chem. Ind., 48, 226 (1929).
CAMERON A. E., Ind. Eng. Chem., 17, 965 (1925).
CARCANO L. e NAMIAS R., Z. anal. chem., 47, 315 (1908).
CAREY F. P., BLODGETT G. e SATTERLEE H. S., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6, 327 (1934).
CASINI A., Gazz. chim. ital., 74, 3 (1944).
CASINI A., Ann. chim. applicata, 36, 215 (1946).
CASSIL C. C. e WICKMANN H. J., J. Ass. Off. Agr. Chem., 22, 447 (1939).
CASTELLANA V., Gazz. chim. ital., 34, 357 (1904).
CAZZANI U., Boll. chim. farm., 64, 513 (1925).
CHAKRAVARTI S. N., Indian Med. Gaz., 76, 722 (1941).
CHALLIS H. J. G., Analyst, 66, 58 (1941).
CHANAY A. L. e MAGNUSON H. J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12, 691 (1940).
CHAPMAN A. C., Analyst, 32, 247 (1907).
CHOUCHAK D., Ann. chim. anal. chim. appl., 4, 131, 138 (1922).
CISLAK F. E. e HAMILTON C. S., J. Am. Chem. Soc., 52, 638 (1930).
CLARKE, J. Ass. Off. Agr. Chem., 11, 438 (1928).
CORDEBARD H. e LOUIS L., Ann. chim. anal. chim. appl., 4, 131, 138 (1922).

- COVELLI E., *Boll. Chim. farm.*, 47, 635 (1908).
CRIBIER M. G., *J. pharm. chim.*, 24, 241 (1921).
CURTMANN, *Analyst*, 16, 237 (1891).
DAVIS W. A. e MALTBY J. G., *Analyst*, 61, 96 (1936).
DÉBOURDEAUX L., *Bull. sci. pharmacol.*, 28, 289 (1921).
DECKERT W., *Z. anal. chem.*, 88, 7 (1932).
DEEMER R. B. e SCHRICKER J. A., *J. Ass. Off. Agr. chem.*, 16, 226 (1933).
DELABY R. e FERRAND P., *Bull. soc. chim.*, 12, 142 (1942).
DELAVILLE M. e BELIN J., *Bull. soc. chim. biol.*, 9, 91 (1927).
DELÉPHINE M., *Bull. soc. chim.*, 8, 685 (1941).
DÉNIGES G., *Pregl. Festschrift*, 27 (1929).
DÉNIGES G., *Mikrochemie*, 16, 27 (1929).
DÉNIGES G., *Ann.*, 13, 492 (1930).
DÉNIGES G., *Bull. soc. chim. Bord.*, 3, 157 (1931).
DEUSSEN E., *Pharm. Ztg.*, 71, 890 (1926).
DIEMAIR W. e SIEGERT M., *Apoth. Ztg.*, 70, 1046 (1929).
DIEMAIR W. e FOX H., *Mikrochemie*, 26, 343 (1939).
DOWZARD E., *J. Chem. Soc.*, 79, 716 (1901).
DRINKWATER, *Analyst*, 8, 241 (1883).
ENGEL E., *Compt. rend.*, 96, 497 (1873).
ENGEL e BERNARD, *Z. anal. chem.*, 48, 123 (1909).
ERDHEIM E. e ZAHARIA N., *Chimie et Industrie*, 41, 655 (1939).
ESCOLAR G. C., *Chimie et Industrie*, 24, 124 (1939).
ESCOLAR G. C., *Chimie et Industrie*, 25, 1187 (1931).
EVANS B. S., *Analyst*, 45, 8 (1920).
EVANS B. S., *Analyst*, 54, 523 (1929).
EVANS B. S., *Analyst*, 57, 494 (1932).
EVERS N., *Analyst*, 51, 526 (1926).
EWINS A. G., *J. Chem. Soc.*, 109, 1355 (1916).
FABER O. M., *Chimie et Industrie*, 29, 1082 (1933).
FAINBERG S. e TARATARIN G. A., *Zavodskaya Lab.*, 9, 1223 (1940).
FALLIÈRES E., *Z. Anal. Chem.*, 25, 554 (1886).
FARGHER R. G., *J. Chem. Soc.*, 115, 982 (1919).
FEDORKIN T. A., *Zavodskaya Lab.*, 9, 1324 (1940).
FEIGL F. e NEUBER F., *Z. anal. chem.*, 62, 380 (1923).
FEIGL F. e POLIAKOW, *Bioch. Z.*, 213, 375 (1929).
FEIGL F. e SCHORR R., *Z. anal. chem.*, 63, 10 (1924).
FELLENBERG TH., *Chem. Zentr.*, 1, 1239 (1930).
FELLENBERG TH., *Biochem. Ztg.*, 218, 283 (1930).
FERRARO e CARROBIO, *Boll. chim. farm.*, 44, 805 (1905).
FISHER J., *Chem. Fabrik*, 11, 406 (1938).

- FISHER J., *Ann.*, 208, 182 (1881).
- FLEURET A. M., *Bull. soc. chim.*, 12, 133 (1945).
- FLÜCKIGER, *Arch. Pharm.*, 227, 1 (1889).
- FOKINA M. K., *Lab. Prakt.*, 5, 22 (1941).
- FORDYCE e ROSEN, *Am. J. Med. Sci.*, 164, 492 (1922).
- FOUCHON M. M. e VIGNOLI L., *J. Pharm. Chem.*, 26, 337 (1937).
- FRERICHS G., *Chem. Zentr.*, 11, 1741 (1930).
- FRESENIUS W., *Z. anal. chem.*, 20, 522 (1881).
- FRESENIUS e BABO, *Z. anal. chem.*, 20, 522 (1881).
- FRIDLI R., *Chem. Zentr.*, 1, 1561 (1928).
- GAEBEL O., *Arch. Pharm.*, 249, 49 (1911).
- GANASSIN D., *Boll. chim. farm.*, 58, 385 (1919).
- GANDOLFO N., *Ann. chim. applicata*, 37, 384 (1947).
- GANGL J. e SANCHEZ V. *Analyst*, 39, 716 (1934).
- GARELLI F. e CARIU B., *Ann. chim. applicata*, 23, 129 (1933).
- GASPARINI O., *Gazz. chim. ital.*, 37, 426 (1907).
- GANDY F. e ANTOLA M. P., *Chimie et Industrie*, 40, 236 (1938).
- GAULTIER DE CLAUBURY, *J. pharm. chim.*, 17, 125 (1933).
- GAUTIER M. A., *Ann. Chim. Phys.*, 8 (1876).
- GAUTIER M. A., *Compt. rend.*, 129, 929 (1899).
- GAUTIER M. A., *Compt. rend.* 130, 1284 (1890).
- GERMUTH F. G., *Am. J. Pharm.*, 99, 751 (1927).
- GLYCART C. K., *J. Ass. Off. Agr. Chem.*, 8, 509 (1925).
- GOOCH F. A. e BROWNING, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1478 (1909).
- GOOCH F. A. e MORRIS J. C., *Z. anorg. chem.*, 25, 227 (1900).
- GOSIO, *Riv. Igiene e Sanità Pubblica*, 111, 201, 261 (1892).
- GOTO H., *Chem. Zentr.*, 1, 1068 (1941).
- GRAHAM J. J. e SMITH C. M., *Ind. Eng. Chem.*, 14, 207 (1922).
- GRIFFITHS J. G. A., *Analyst*, 66, 491 (1941).
- GRIFFON H. e BUISSON M., *Bull. soc. chim.*, 53, (1933).
- GRIPPA R., *Ann. chim. applicata*, 20, 249 (1930).
- GROS R., *Bull. soc. chim.*, 8, 52 (1941).
- GROSS C. R., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5, 58 (1933).
- GRZENKOWSKI M., *Chem. Zentr.*, 1, 1193 (1927).
- GUERIN E., *Bull. soc. chim. Bord.*, 65, 152 (1927).
- GUTZEIT, *Pharm. Ztg.*, 18, 263 (1879).
- GYÖRY S., *Z. Anal. chem.*, 32, 415 (1893).
- HACKFORD e SAND, *Trans. chem. soc.*, 85, 1018 (1904).
- HARKINS W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 32, 518 (1910).
- HASSELSKOY S., *Pharm. Weekbl.*, pag. 341 (1923).
- HEADDEN e SADDLER, *Am. Chem. J.*, 7, 341 (1885).

- HEFTI, Treadwell-Miolati, 2^a ed. ital. 11, 184.
- HELLER K., Mikrochemie, 7, 208 (1929).
- HENRIQUES F. C. e MARZNETTI C., Ind. Eng. Chem. Anal. Edit., 18, 415 (1946).
- HERTZOG E. S., Ind. Eng. Chem. anal. Edit., 7, 163 (1937).
- HINSBERG K. e KIESE M., Biochem. Z., 290, 39 (1937).
- HOLLARD A. e BERTIAUX L., Bull. soc. chim., 23, 300 (1900).
- HOUSSEAU H., Compt. rend., 75, 1823 (1902).
- HOW A. E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10, 226 (1938).
- HOWE J. e MERTINS P. S., J. Am. Chem. Soc., 18, 953 (1896).
- HUBBARD D. M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13, 915 (1941).
- IBBOTSON e AITCHISON, Analysis of Non-Ferrous Alloys, London, pag. 124 (1915).
- INTONTI R., Atti Congr. Naz. Chimic. pura ed applicata, pag. 732, 738 (1933).
- ISEWSKY e NIKITIN, Pharm. Ztg., 34, 580 (1895).
- ISNARD E., Chem. Zentr., 1, 2498 (1925).
- JACOBS M. B. e NAGLER J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 442 (1942).
- JADIN F. e ASTRUK A., J. pharm. chim., 5, 233 (1912).
- JAMIESON G. S., Ind. Eng. Chim., 10, 29 (1918).
- JANKE A. e GARZULY R., Chem. Zentr., 1, 390 (1912).
- JANNAS P., Chem. Zentr., 1, 410 (1908).
- JOACHINOGLU G. e ZELTNER J., Chem. Zentr., 1, 2278 (1928).
- KARCIKOWA K., Collect. Czechoslow. Chem., 1, 477 (1929).
- KAHANE E., Compt. rend., 195, 48 (1932).
- KAHANE E., Bull. soc. chim., 1, 90 (1934).
- KAHANE E. e POURTOIS M., J. pharm. chim., 23, 5 (1936).
- KAYL S., Am. J. Clin. Phath. Tec. Sect., 8, 36 (1944).
- KARANOVICH, Trans. Inst. Pure Chem., 14, 93 (1935).
- KASARNOWSKI H., Chem. Ztg., 34, 299 (1910).
- KEHRER, Ber., 35, 2523 (1902).
- KEILHOLZ, Chem. Zentr., 111, 112 (1922).
- KING A. A., J. Soc. Chem. Ind., 47, 301 (1928).
- KING W. B. e BROWN F. E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 5, 168 (1933).
- KING W. B. e BROWN F. E., J. Am. Chem. Soc., 61, 968 (1939).
- KIRCHER A. e RUFFERT F., Arch. Pharm., 262, 613 (1924).
- KLAIMEN e PANGRITZ, Biochem. Z., 185, 14, 44 (1927).
- KLASON P., Ber., 47, 2734 (1914).
- KLEIN, J. Ass. Off. Agr. Chem., 3, 512 (1920).
- KNECHT e HIBBERT, New Reduct. Meyhods in Volum. Analysis, 2^a edit., 6 (1925).
- KOHN e ABREST, Compt. rend., 171, 1179 (1920).
- KOHLTHOFF J. M., Z. anal. chem., 60, 400 (1921).
- KOHLTHOFF J. M. e AMDUR E., Ind. Eng. Chem. Analit. Ed., 12, 177 (1940).
- KORENHAM I. M. e AMBROCH Z. A., Mikrochemie, 21, 60 (1936).

- KREPELKA J. H. e FANTA J., Chem. Zentr., 1, 738 (1939).
KOSLOWSKI M. T., Chem. Zentr., 1, 1706 (1941).
KRIJUKOWA T. A., Chem. Zentr., 1, 434 (1940).
KRYLOWA M. J., Zavodskaya Lab., 8, 1043 (1939).
KUBINA H., Z. anal. chem., 68, 1 (1929).
KÜHL H. e CZYZEWSKY D., Chimie et Industrie, 30, 689 (1933).
HÜHN e SAEGER, Ber., 23, 1798 (1890).
KÜRTEMAKER e FURSTENAN, Z. anorg. allgem. chem., 212, 289 (1933).
KUTTNER e KOHEN, J. Biol. Chem., 75, 517 (1927).
LACHELE C. E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6, 256 (1934).
LA COSTE W., Ann., 208, 4, 28 (1881).
LANDOLT H., Ann., 89, 304 (1854).
LANGLOIS D. e MORIN CH., Bull. sciences pharmac., 12, (1938).
LANGLOIS D. e MORIN CH., J. pharm. Belg., 21, 267 (1929).
LASSAIGNE, Compt. rend., 16, 387 (1843).
LAWSON e SCOTT, J. biol. chem., 64, 23 (1919).
LECOQ H. e ULRICH F., Bull. soc. roy. sci. Liège, 11, 386 (1942).
LEFFMANN H. e TRUMPER M., Chem. Zentr., 1, 233 (1928).
LEHMANN, Aphoth Ztg., 27, 545 (1911).
LESPAGNOL A. e MERVILLE R., Bull. soc. chim., 10, 378 (1943).
LEULIER A. e DREYFUSS, J. Pharm. chim., 10, 446 (1929).
LEULIER A. e FOUILLONZE, Bull. Sci. Pharmacol., 32, 129
LEVINE V. e MC NABB W. M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 76 (1943).
LEVY G. A., Biochem. J., 37, 598 (1943).
LEWIS D. T. e DAVIS E., J. Chem. Soc., 41, 284 (1939).
LIEB H. e WINTERSTEINER O., Mikrochemie, 2, 78 (1924).
LINGANE J. J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 76 (1943).
LINSEY A. J., Analyst, 55, 502 (1930).
LIPPERT, J. prakt. chem., 81, 168 (1898).
LITTLE H., COHEN E. e MORGAN G., J. Chem. Soc., 95, 1477 (1885).
LOBELLO, Boll. chim. farm., 44, 445 (1905).
LOCKMANN G., Z. angew. chem., 18, 416 (1905).
LOCKMANN G., Z. angew. chem., 39, 1177 (1926).
LOCKMANN G., Biochem. Z., 35, 478 (1911).
LOCKMANN G., Z. angew. chem., 48, 199 (1935).
LOCKMANN G. e BELOW G. F., Z. anal. chem., 94, 322 (1933).
LOCKWOOD H. C., Analyst, 64, 657 (1939).
LOEWIG e SCHWEIGER, Ann., 75, 320 (1850).
LOMBARDO, Met. ital., 29, 1 (1937).
LOOF, Pharm. Zentr., pag. 690 (1890).
LUKE C. L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 626 (1943).

- LUNGE e KEANE, Thecnical Methods of Chemical Analysis, New York (1924).
LÜRING H., Apoth. Ztg., 68, 194 (1927).
LYNCH G. R., Analyst, 47, 535 (1922).
MACALLAN, Analyst, 8, 46 (1883).
MAECHLING e FLINN, J. Lab. Clin. Med., 15, 779 (1930).
MAGNUSON H. G. e WATSON E. B., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 339 (1941).
MAI C. e HURT H., Z. anal. chem., 43, 557 (1904).
MAILLARD L. C., Bull. soc. chim., 25, 192 (1919).
MANNELLI G., Ann. chim. apppl., 29, 534 (1939).
MAREN T. H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 521 (1946).
MARSH J., Ann., 23, 207 (1837).
MARTIN A. e BERISSO B., Mikrochemie, 19, 181 (1936).
MARTIN F. e PIEN J., Bull. soc. chim., 47, 646 (1930).
MAZZETTI C. e AGOSTINI P., Gazz. chim. ital. 53, 257 (1923).
MAYENCON e BERGERET, Compt. rend., 78, 118 (1874).
MAYRAND L. P., J. pharm. chim., 17, 343 (1933).
MEHURIN R. M., Ind. Eng. Chem., 15, 942 (1923).
MELING L. P. e JONSON K. R., Chem. Zentr., 1, 738 (1939).
MERTENS J., J. pharm. Belg., 23, 497 (1941).
MESSINGER, Ber., 21, 2916 (1888).
MEULEN J. H., Analyst, 64, 846 (1939).
MEYER G., Ber., 16, 1441 (1883).
MICHAELIS e POETOW, Ann., 223, 68, 84 (1880).
MILBAUER J., Chem. Zentr., 11, 1176 (1941).
MILLOT e MAQUENNE, Compt rend., 86, 1404 (1893).
MILOSLAWKI, Zavodskaya Lab., 6, 1184 (1937).
MILTON R. e DUFFIELD W. D., Analyst, 67, 279 (1942).
MOERK F. N., Chimie et Industrie, 31, 1053 (1934).
MONFORTE F., Ann. chim. applicata, 24, 105 (1934).
MONIER G. e WILLIAMS W., Analyst, 48, 113, 262 (1923).
MONTULÉ, Ann. chim. anal. chim. appl., 9, 308 (1904).
MOODY S. E., Z. anal. chem., 46, 247 (1907).
MORPURGO G. e BRUNER A., Chem. Zentr., 11, 505 (1898).
MORRIS H. J. e CALVERY H. O., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9, 447 (1937).
MOSER L. e HERLICH J., Ber., 55, 437 (1922).
MOSER e PERJATEL, Z. angew chem., 26, 4 (1913).
MOSHEL A. I. e BERGMANN R. I., Lab. Prakt., 16, 23 (1941).
MÜHLSTEPH W., Z. anal. chem., 104, 333 (1936).
MÜLLER E. e JUNK D., Z. Elektrochem., 31, 200 (1925).
MUTSCHINN A., Z. anal. chem., 106, 1 (1938).
MYTTENAERE F., Chimie et Industrie, 10, 403 (1923).

- NELLER, J. Ass. Off. Agr. Chem., 12, 332 (1929).
NETTO R. F., Arquiv. biol., Sao Paulo, 27, 10 (1943).
NEWBERRY G., J. chem. soc., 127, 1751 (1925).
NEY W., Pharm. Ztg., 56, 615 (1911).
NIKOUL E., Chem. News, 67, 196 (1893).
NIKOLAEV A. V., Lab. Pract., 16, 19 (1941).
NITSCHKE P., Chem. Zentr., 1, 1395 (1940).
NORTON F. A. e KOCH A. E., J. Am. Chem. Soc., 27, 1247 (1905).
NOYES A. A. e BRAY W. C., Qual. Anal. Research,, pag. 285 (1927).
OESTERBERG A. E., J. Biol. Chem., 76, 19 (1928).
OESTERBERG A. E. e GREEN S., J. Biol. Chem., 115, 513 (1944).
OGIER, Traité Chim. Toxicol., pag. 260 (1889).
OGLIALORO e FORTE, Rend. Acc. Sci. Fis. (1896).
OLIVERGO A., Ann. chim. applicata, 21, 211 (1931).
OPOTZKY V. F., Chimie et Industrie, 23, 44 (1930).
ORMONT B., Z. anal. chem., 28, 260 (1889).
PALMER e DEHN, Ber., 34, 3594 (1901).
PARK B., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12, 97 (1940).
PARR E., J. Am. Chem. Soc., 30, 1746 (1908).
PARSON C. L. e STEWART M. A., J. Am. Chem. Soc., 24, 1005 (1902).
PARTHEIL, Arch. Pharm., 237, 135 (1899).
PA'SKUJ J., Chem. Zentr., 11, 1905 (1930).
PAULSEN E. F. e LIO E. S., Anales ess. quim. argentina, 31, 68 (1943).
PIERSON G. G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11, 86 (1939).
PIETERS H. A. e MANNERSM. J., Chem. Zentr., 1, 864 (1930).
PINCUSSEN, Bioch. Z., 213, 375 (1929).
PIUTTI A., BOGGIO e LERA A., Gazz. chim. ital. 52, 48 (1922).
PLESHKO V. A., Lab. Prakt., 15, 26 (1940).
POLIAKOW A. e KOLOKOLOW, Biochem Z., 213, 375 (1929).
POUND I. R., Chem. Eng. Mining. Rev., 38, 87 (1945).
POZZI R., Industria Chimica, 6, 144 (1904).
POZZI R. e POLVERINI A., Atti Accademia Lincei, 4, 315 (1926).
PRIBYL, Biochem. Z., 159, 276 (1925).
PRINGSHEIM, Am. Chem. J., 31, 386 (1904).
PRUNIER, Compt. rend., 109, 904 (1889).
QUINCKE e SCHNETKA, Z. Untrs. Lebenssen., 66, 581 (1933).
RAICHNINSTEIN, Chem. Zentr., 1, 2128 (1930).
RAMBERG, Ber. Schwed. Arsen. Commiss., (1919).
RAWLISON W. A., Austr. J. Exp. Biol. Med. Sci, 20, 97 (1942).
RECKLEBEN H. e LOCKMAN G., Z. anal. chem., 47, 105 (1908).
REINSH, J, prakt. chem., 24, 244 (1841).

- REINSH, Neuer Jahres Ber. Pharm., 16, 135 (1841).
- REPPMANN W., Z. anal. chem., 99, 180 (1934).
- RIEDL E., Z. anorg. allgem. chem., 209, 356 (1932).
- ROBERTSON M. G. R., J. Am. Chem. Soc., 43, 182 (1921).
- ROBERTSON M. G. R., Ann. fals., 24, 273, 393 (1921).
- RODDEN C. J., Chem. Zentr., 11, 1907 (1940).
- ROGERS L. J., Am. Chem. Abstracts, 14, 389 (1920).
- ROHMER M., Ber., 43, 33, 2262 (1901).
- ROLLIN M. G., J. Pharm. Chim., 3, 509 (1926).
- ROSNMUND K. W., Apoth. Ztg., 67, 695 (1926).
- ROSENTHALER L., Pharm. Acta Helv., 13, 2 (1939).
- ROSENTHALER L., Analyst, 47, 367 (1922).
- RUPP E. e LEHMANN A., Apoth. Ztg., 26, 203 (1910).
- RUPP E. e POGGENDORF A., Apoth. Ztg., 16 (1933).
- RUSO C., Gazz. chim. ital., 31, 195 (1904).
- RUSZKOWSKI M., Chimie et Industrie, 9, 491 (1923).
- RUZHIKOV G. A. e POLACHEVA V., Zavodskaya Lab., 9, 97 (1940).
- SAEGER, Ber., 25, 1798 (1890).
- SAND, J. Chem. Soc., 85, 1018 (1940).
- SANDAHN B. EDWIN T., Medd. Norsk. Farm. Selsk., 4, 109 (1942).
- SANDELL E. B., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 82 (1942).
- SANGER C. R., Am. Chem. J., 13, 431 (1891).
- SANGER C. R., Z. anal. chem., 38, 137, 377 (1899).
- SANGER e BLACK, J. chem. soc., 26, 1115 (1917).
- SATTERLEE H. S. e BLODGETT G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 400 (1944).
- SCHAAF E., Z. anal. chem., 126, 298 (1943).
- SCHIEFFLER K., Z. angew. chem., 34, 5 (1921).
- SCHLEICHER A. e WUNDERLICH H., Chem. Zentr., 1, 4368 (1939).
- SCHNEIDER A. J., J. Am. Pharm. Assoc., 4, 1307 (1915).
- SCHOOPS F., Bull. soc. chim. Belg., pag. 121 (1926).
- SCHRICKE e DAWSON, J. Ass. Off. Agr. Chem., 22, 167 (1939).
- SCHULEK E. e VILLECZ P., Z. anal. chem., 76, 81 (1929).
- SELM I F., Atti Acc. Lincei (1878).
- SENSI G., Ann. chim. applicata, 16, 491 (1906).
- SHAPIRO M. Y., J. Applied Chem., 16, 330 (1945).
- SHAT'KÖ, Zavodskaya Lab., 7, 412 (1938).
- SLOVITER H. A., Mc NABB W. M. e WAGNER E. C., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 516 (1942).
- SMITH G. F., J. Am. Chem. Soc., 45, 1417 (1923).
- SMITH G. F., J. Am. Ceram. Soc., 29, 143 (1946).
- SMITH G. F., e BLISS H. H., J. Am. Chem. Soc., 53, 2091 (1931).

- SMITH H. R., e CAMERON E. J., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5, 400 (1933).
- SMITH F. G. e MAY R., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13, 460 (1941).
- SNYDER M. D. e MC NABB W. M., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 414 (1944).
- SNYDER M. D. e DRIFT A. J. W., *Chimie et Industrie*, 37, 39 (1937).
- SNELL, *Color. Methods of Analysis*, New York (1936).
- STETTBACHER L. C., *Chem. Ztg.*, 48, 242 (1924).
- STOLLÉ R. e FECHTIG, *Z. angew. chem.*, 36, 16 (1923).
- STORTENBECKER W., *Z. anal. chem.*, 29, 272 (1890).
- SULTZABERGER J. A., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15, 406 (1943).
- TABER W. C., *J. Ass. Off. Agr. Chem.*, 14, 432 (1931).
- TABER D. L. e SCALBERG E. F., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 4, 401 (1932).
- TANNER F. W., *Microbiology of Foods*, pag. 661 (1932).
- TARUGI N., *Gazz. chim. ital.*, 32, 380 (1902).
- TARUGI N. e SORBINI F., *Boll. chim. farm.*, 31, 361 (1912).
- TAUBMANN, *Arch. Exptl. Pathol. Pharmacol.*, 176, 751 (1904).
- TAYLOR G. e HAMENCE J. H., *Analyst*, 67, 12 (1942).
- TERMEYER, *Chem. Ztg.*, 15, 1021 (1891).
- TERMEYLEN H. e HESLINGER, *Chimie et Industrie*, 17, 567 (1927).
- THIELE J., *Ann.*, 265, 55 (1891).
- THIEL A. e MEYER E., *Z. anal. chem.*, 55, 177 (1916).
- THOM C. e RAPER K. B., *Science*, 76, 548 (1932).
- THORPE, *J. Chem. Soc.*, 83, 974 (1905).
- THURET M., *J. Pharm. Chem.*, 26, 18 (1937).
- TIOLLAIS R., *Contribution à l'étude des Cacodylates alcalino-terreux*, Paris (1933).
- TODESCHINI G., *Boll. chim. farm.*, 21, 185 (1902).
- TORRANCE S., *Analyst*, 63, 104 (1938).
- TORRANCE S., *Analyst*, 64, 263 (1939).
- TREADWELL F. P. e COMMENT, *Trattato di chimica analitica*, 4^a ediz., vol. II (1929).
- TROTMANN, *J. Soc. Chim. Ind.*, 23, 177 (1904).
- TRUFFERT M. L., *Ann. fals.*, 31, 4 (1938).
- TRUFFERT M. L., *Analyst*, 63, 528 (1938).
- TSYVINA B. e DOBKINA B. M., *Chimie et Industrie*, 42, 244 (1939).
- UTZ F., *Chem. Zentr.*, 2, 297 (1923).
- UTZ F., *Chem. Zentr.*, 4, 1153 (1921).
- VALLERY L., *Compt. rend.*, 169, 1400 (1919).
- VAN ITALLIE L., *Chem. Zentr.*, 4, 5 (1921).
- VAVILOV N. V., *Chem. Zentr.*, 1, 763 (1940).
- VILLARD A. V., PHILENA e YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1372 (1928).
- VINOGRAD M., *J. Am. Chem. Soc.*, 36, 1548 (1914).
- VINOGRAD A. V. e TIKVINSKAYA, *J. Chimie et Industrie*, 25, 1101 (1933).
- VISINTIN B. e GANDOLFO N., *Ann. chim. applicata*, 33, 111, 117 (1943).

- VITA D., *Ann. chim. applicata*, 35, 223 (1945).
VITALI D., *Boll. chim. farm.*, 46, 89 (1907).
VON KONEK F., *Z. angew. chem.*, 17, 888 (1904).
WAISSMANN G., *Chem. Zentr.*, 1, 898 (1942).
WALLROBE G., *Chem. Zentr.*, 1, 1309 (1928).
WARMISS ST., *Chem. Ztg.*, 36, 1205 (1912).
WASHBURN E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 30, 31 (1908).
WEGNER P. e DUCKERT R., *Helvetica Chim. Acta*, 28, 1479 (1945).
WEIHRICH R. HOAS J., *Arch. Eisen Hüttenw.*, 16, 129 (1942).
WIKANDER S., *Chem. Zentr.*, 1, 493 (1902).
WILEY R. O., BEWLEY e IREY, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 4, 396 (1932).
WILKIE J. M., *Analyst*, 48, 63 (1923).
WILKINSON e GREENHAM, *Austr. J. Exptl. Biol. Med. Sci.*, 18, 3554 (1941).
WILSON H. N., *Analyst*, 48, 63 (1923).
WINKLER L. W., *Z. angew. allgem. chem.*, 26, 143 (1913).
WINKLER L. W., *Z. angew. allgem. chem.*, 30, 113 (1917).
WÖHLER L., *Ann.*, 23, 217 (1837).
YOUNGBURG e FARBER, *J. Lab. Clin. Med.*, 17, 363 (1932).
ZINTL e WATTEMBERG, *Ber.* 56, 473 (1923).
ZINZADE CH., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 7, 230 (1935).
ZOLTAN DE VARNOSSY M., *Bull. Soc. Chim.*, 35, 24 (1906).
ZUCCARI G., *Gazz. chim. ital.*, 42, 633 (1912).
ZWUCKNAGL K., *Z. anorg. allgem. chem.*, 151, 41 (1926).
-