

14. Nicolò GANDOLFO. — Sulla riduzione degli arseniati.

Riassunto. — Ricordata in breve l'importanza della riduzione degli arseniati per l'applicazione dei diversi metodi di ricerca e di dosaggio dell'arsenico, l'A. fa uno studio sperimentale dei principali riducenti comunemente adoperati a tale scopo. Rileva l'influenza esercitata per ciascuno di essi dall'acidità nonchè dai nitriti, nitrati e solfati e ne fissa i limiti di tollerabilità.

Résumé. — Après avoir brièvement rappelé l'importance de la réduction des arseniates pour l'application des diverses méthodes de recherche et de dosage de l'arsenic, l'A. fait une étude expérimentale des principaux réducteurs usuellement employés à cet effet. Il signale d'influence exercée pour chaque réducteur, par l'acidité, ainsi que par les nitrites, nitrates et sulfates, et il établit les limites, dans lesquelles ceux-ci peuvent être tolérés.

Summary. — After briefly recalling the importance of the reduction of arsenates for the application of the various methods used for the detection and quantitative determination of arsenic, the A. investigates experimentally the principal reducers used for that purpose. He calls attention to the influence exerted, for each reducer, by acidity and, moreover, by nitrites, nitrates and sulfates, establishing the limits within which the same can be tolerated.

Zusammenfassung. — Nach einem kurzen Hinweis auf die Bedeutung der Reduktion der Arseniate bei Anwendung der verschiedenen Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Arsenik, unternimmt der Verfasser ein experimentelles Studium über die wichtigsten zu diesem Zwecke verwendeten Reduktionsmittel. Er untersucht den Einfluss, der für einen jeden der oben angedeuteten Reduktionsmittel von der Acidität, ferner von Nitriten, Nitraten und Sulfaten ausgeübt wird, wobei er betimmt, innerhalb welcher Grenzen deren Anwesenheit zugelassen werden kann.

In considerazione della poca reagibilità dei composti arsenici sia di fronte all'idrogeno nascente che all'acido cloridrico, operazione importante ed indispensabile è la riduzione dell'elemento nella forma di valenza inferiore (trivalente). Essa, in generale, è necessaria anche quando l'elemento si trova presente nel campione in esame sotto tale forma, poichè spesso è combinato od associato a sostanze organiche la cui distruzione, mediante soluzioni ossidanti, è necessaria prima di applicare qualsiasi metodi di dosaggio dell'elemento. Per effetto di essa, l'arsenico viene portato infatti nella forma pentavalente.

Secondo Norton-Koch ⁽¹⁾ e Tiollais e Perdereau ⁽²⁾ lo stesso acido solforico adoperato per la distruzione della sostanza organica porterebbe alla trasformazione dell'elemento, presente allo stato pentavalente, in anidride arseniosa, ad opera dell'anidride solforosa che si genera per azione del carbone derivante dalla scomposizione della sostanza organica sull'acido. Questa eventualità è in ogni caso da non tenere in considerazione poichè di solito si usano miscele ossidanti e non solo acido solforico, il quale, specie in presenza di cloruri, potrebbe causare anche la perdita parziale o totale dell'arsenico, per volatilizzazione.

Diversi sono i riducenti adoperati dai vari autori (solfato di idrazina, solfato e cloruro ferroso, solfato stannoso e rameoso, anidride solforosa, ecc.) e contrastanti talvolta i risultati analitici che ne derivano dal loro rispettivo uso.

Ho creduto quì utile fare uno studio sperimentale sistematico delle principali sostanze riduttrici, fissandone per ognuna di esse le migliori condizioni di impiego, e nello stesso tempo i limiti di tollerabilità di altri composti (nitrici, nitrosi, dello zolfo, ecc.) nonchè dell'acidità della soluzione, fattori che possono portare a dati analitici di poca attendibilità. In base ai risultati ottenuti si potrà quindi giungere e delle conclusioni che permetteranno di definire la convenienza dell'uso di una o piuttosto di un'altra sostanza riducente, a seconda della natura del campione in esame.

L'utilità della presente nota mi si è presentata in seguito ad alcuni laori eseguiti riguardo la ricerca dell'arsenico; due, in collaborazione con

⁽¹⁾ J. Am. Chem. Soc., 27, 1247 (1905).

⁽²⁾ J. P. C., 1, 91 (1940).

Visintin ⁽³⁻⁴⁾ in merito alla determinazione fotometrica dell'elemento dopo sua distillazione come tricloruro; un'altro ⁽⁵⁾, riguardante la successiva trasformazione del tricloruro in idrogeno arsenicale; ed in particolare un ultimo, in corso di pubblicazione in questi Rendiconti, di natura compilativa, comprendente lo studio analitico dei numerosi metodi di determinazione dell'elemento esistenti in letteratura.

Due distinte parti costituiranno il contenuto della presente nota: la prima si occuperà dei metodi in cui la riduzione ha lo scopo di portare l'elemento nella forma di valenza più idonea alla sua trasformazione in arsina e quindi al dosaggio ossidimetrico diretto; la seconda sarà invece dedicata a quelli eseguiti per effettuare la trasformazione dell'elemento in tricloruro, mediante distillazione.

RIDUZIONE DELL'ARSENICO E SUO DOSAGGIO OSSIDIMETRICO

Come solamente accennato prima, in questo primo capitolo farò lo studio sperimentale dei diversi riducenti adoperati per effettuare il dosaggio diretto dell'elemento per via ossidimetrica nonchè dopo trasformazione di essi in gas arsenicale; in questo secondo caso potrà naturalmente essere seguita la via colorimetrica.

Particolare rilievo darò all'influenza esercitata dai composti nitrici, nitrosi e dello zolfo su ogni singola sostanza riducente; metterò anche in rilievo l'importanza dell'acidità della soluzione agli effetti della esattezza dei risultati analitici.

A tale scopo mi sono servito di una serie di soluzioni a concentrazione nota i cui titoli sono stati controllati scrupolosamente secondo i metodi consueti riportati nei testi di chimica analitica.

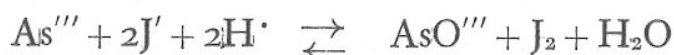
Riduzione con joduro potassico. — Diversi autori consigliano tale metodo di riduzione. Molti di essi si trovano già citati nell'ultimo mio lavoro; per brevità rimando alla sua consultazione i lettori a cui ciò dovesse interessare. Per le mie prove, mi sono servito della tecnica consi-

⁽³⁾ Ann. chim. appl. 33, 111 (1943).

⁽⁴⁾ Ann. chim. appl., 33, 117 (1943).

⁽⁵⁾ Questi Rendiconti, 8, 989 (1946).

gliata da Bellucci e Casini ⁽⁶⁾ nel loro lavoro. Per meglio chiarire la riduzione riproduco anche la reazione ionica



Influenza del tempo e dell'acidità. — Cm^3 5 di una soluzione decinormale di arseniato bisodico contenente quindi g 3,747 di arsenico ‰, vengono posti in un piccolo beker della capacità di cm^3 50, ad essi vengono aggiunti cm^3 10 di acqua, g 0,5 di joduro potassico e dopo sua solu-

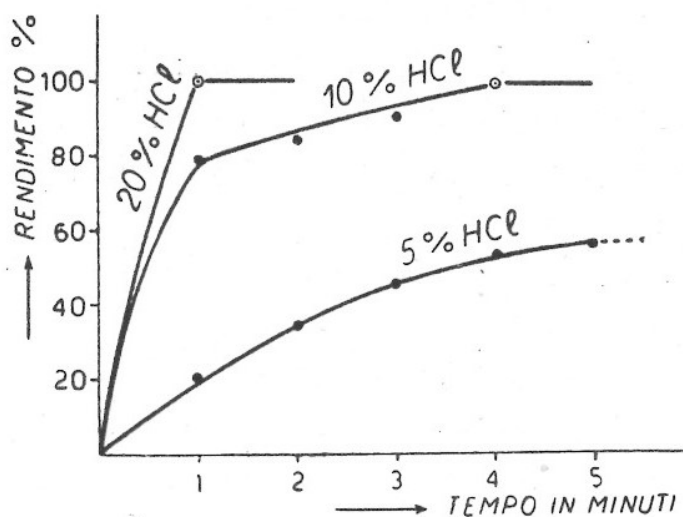


FIG. 1.

zione cm^3 5 di acido cloridrico concentrato. Il volume di cm^3 20 che ne risulta viene mantenuto anche per le prove in cui si aggiungono cm^3 2,5 oppure cm^3 10 per osservare l'influenza dell'acidità; il volume di acqua sarà in tal caso aumentato o diminuito. Lo jodio che si libera è titolato con soluzione decinormale di iposolfito sodico, dopo tempi diversi.

La figura 1 rappresenta l'andamento della curva effettuando la titolazione di minuto in minuto nelle tre serie di campioni ad acidità differente e corrispondente rispettivamente al 5, 10 e 20% di acido cloridrico.

Si nota in essa che l'acidità ha notevole importanza agli effetti della più pronta reazione di riduzione; mentre con un'acidità del liquido corrispondente al 5% circa di acido cloridrico (cm^3 2,5 di acido cloridrico concentrato in cm^3 20) occorrono 25 minuti per avere un rendimento teorico, portando l'acidità al 10% sono sufficienti solo 4 minuti e spingendola ancora oltre (il 20%) già dopo 1 minuto la riduzione è completa. Verificandosi la reazione in questi due ultimi casi entro il limite di 5 minuti, la curva ottenuta nelle prove con acidità 5% è limitata al rendimento avuto dopo tale tempo, e cioè 56%. Il rendimento di ogni singolo campione è ricavato facilmente tenendo conto del consumo di soluzione di iposolfito sodico decinormale che deve essere di cm^3 5 nel caso della com-

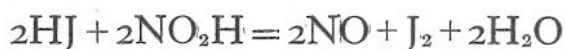
⁽⁶⁾ Gazz. chim. ital., 72, 389 (1942).

pleta riduzione. Dell'eventuale minima quantità di jodio che si libera per azione dell'acido sullo joduro viene naturalmente tenuto conto nei calcoli.

Da queste prime prove risulta chiaro che si può operare indifferentemente con un'acidità pari al 10 o al 20% di acido cloridrico, avvenendo la riduzione in ambedue i casi in un tempo brevissimo. Specie quando si ricorre a tale riduzione per il dosaggio dell'anidride arsenica nel liquido è consigliabile operare con un liquido meno acido anche per evitare che nella prova in bianco si abbia un certo consumo di soluzione di iposolfito sodico a causa dello jodio spostato dallo joduro potassico dall'acido cloridrico.

Come già riscontrato da Bellucci e Casini (⁷), anche nel caso della determinazione ossidimetrica con soluzione jodio-jodurata dell'idrogeno arsenicale (prodotto per azione dell'idrogeno nascente sui composti arseniosi), lo jodio che si libera durante il processo di riduzione dell'elemento non esercita alcuna influenza sul regolare andamento del procedimento. Non è invece possibile ricorrere allo stesso riducente nel caso in cui si effettua la trasformazione dell'arsenico in tricloruro, mediante distillazione; in tal caso, lo jodio si deposita lungo il serpentino del refrigerante e riossida facilmente il tricloruro in anidride arsenica.

Influenza dell'acido nitroso. — Specialmente nel caso in cui si segua il procedimento quale metodo di dosaggio dell'anidride arsenica, bisogna aver cura che esso non contenga altri riducenti che si comportino in quelle stesse condizioni di operazione, in modo identico. L'acido nitroso infatti metterebbe in libertà lo jodio dallo joduro secondo



Da una serie di prove eseguite titolando dopo 4 minuti con iposolfito sodico, lo jodio eventualmente liberato da campioni contenenti diversi volumi di una soluzione di nitrito sodico (corrispondente al titolo di 0,1534 di acido nitroso), ho potuto constatare che il limite massimo tollerabile, nelle condizioni di operazione scelte (con il 10% di acido cloridrico), è di mg 0,01.

Soltanto un decimo di mg di acido nitroso provoca infatti un consumo di cm³ 0,3 di soluzione di jodio decinormale pari a mg 1 circa di arsenico. E' evidente quindi, specie nel caso di microdeterminazione del-

(⁷) Loco citato.

l'elemento, che l'errore che ne può derivare può essere notevole. Nitrati e solfati non hanno alcuna influenza.

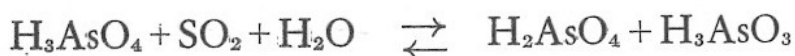
Riassumendo il presente capitolo riguardante lo studio dell'uso dello joduro potassico quale riducente ne deriva che è indispensabile osservare scrupolosamente le seguenti condizioni, nel caso di un dosaggio ossidimetrico:

che si operi ad una concentrazione in acido cloridrico pari al 10% e si titoli dopo 4-5 minuti;

che l'acido nitroso, eventualmente presente nel campione in esame, non superi il centesimo di mg.

Tenendo conto di tali osservazioni, e prendendo in considerazione quelle derivanti dall'uso dell'anidride solforosa (qui appresso riportate) il metodo allo joduro potassico si presenta di più facile e rapida esecuzione e di più sicura precisione.

Riduzione con anidride solforosa. — Molto discussi sono i risultati che si hanno adoperando questo gas per gli scopi anzi detti. Moltissimi gli autori che ne hanno studiato le reazioni, e come da me stesso constatato, incostanti i risultati finali. La riduzione dell'arsenico pentavalente ad arsenico trivalente, la cui reazione avviene secondo



fu segnalata per la prima volta da Wöhler ⁽⁸⁾ nel 1839 e quindi adottata dai vari testi di chimica analitica. Rimando anche in questo caso al mio lavoro prima citato per la letteratura esistente in merito. Recentemente Gros ⁽⁹⁾ si è occupato a fondo dell'argomento trovando il metodo pratico e soprattutto meno costoso in confronto allo joduro potassico; ne studia le condizioni migliori di esperienza preferendolo specialmente nel caso della determinazione dell'arsenico nell'arseniuro di alluminio. Anch'egli sostiene che i risultati sono molto incostanti se il gas viene prodotto all'esterno della soluzione mentre raggiunge una buona precisione facendo svolgere l'anidride solforosa direttamente nella soluzione in esame, mediante azione dell'acido sul bisolfito di sodio.

Le esperienze fatte confermano le sue osservazioni e soltanto se si rispettano scrupolosamente due condizioni: la concentrazione in anidride

⁽⁸⁾ Ann., 23, 217 (1837).

⁽⁹⁾ Bull. soc. chim., 8, 520 (1941).

solforosa del liquido e l'acidità di essa. Mi sono servito all'uopo di una soluzione di bisolfito sodico al 28,2% di SO_2 tenendo conto che per ogni cm^3 di essa occorrono cm^3 4,4 di acido solforico normale per lo spostamento totale dell'anidride solforosa, secondo i rispettivi rapporti stechiometrici. Come vedremo fra poco tali calcoli sono indispensabili per una determinazione analitica che possa garantire una buona precisione.

Influenza del tempo, dell'acidità e della concentrazione in anidride solforosa. — Anche in questo caso le diverse prove sono state fatte calcolando il rendimento avuto titolando dopo diversi minuti numerosi campioni preparati in modo da corrispondere a concentrazioni differenti di anidride solforosa, mantenendo il volume costante, cioè cm^3 15. La tecnica seguita e che corrisponde a quella adottata dal Gros, è la seguente: in pallone da cm^3 150 con tappo a smeriglio vengono introdotti dapprima cm^3 5 di soluzione decinormale di arseniato bisodico quindi il volume di soluzione di bisolfito sodico utile ad avere la concentrazione voluta, la quantità di acqua distillata calcolata per raggiungere il volume di cm^3 15 assieme a quella di soluzione di acido solforico che viene aggiunto per ultimo. Si chiude il palloncino e dopo tempi diversi di contatto alla temperatura ambiente, si versano cm^3 0,5 di acido solforico concentrato, 3-4 grani di pomice e si scalda all'ebollizione fino ad eliminazione dell'anidride solforosa (3-4 minuti). Si raffredda quindi il liquido sotto il getto d'acqua fredda di un rubinetto, si aggiungono 2 gocce di rosso di metile e si neutralizza con soluzione di carbonato sodico cercando di mantenere acido il P_H aggiungendo una goccia di acido solforico, a neutralizzazione raggiunta. Infine si aggiungono alla soluzione 2 g di bicarbonato sodico, si porta il volume a cm^3 100 e si titola con soluzione decinormale di jodio l'anidride arseniosa, aggiungendo verso la fine della reazione di ossidazione un piccolo volume di salda d'amido. Dell'assorbimento di jodio verificatosi nelle rispettive prove in bianco si è tenuto naturalmente conto nei calcoli del rendimento.

Nella figura 2 sono rappresentate le curve che si ottengono titolando dopo 1, 10 e 15 minuti vari campioni a concentrazioni differenti di anidride solforosa e di acido solforico. Dalle curve non tratteggiate si nota chiaramente l'importanza che ha la concentrazione in anidride solforosa del liquido in esame. Infatti, mentre con il 2% (cm^3 5 di soluzione di arsenito sodico, cm^3 1,06 di soluzione di bisolfito sodico, cm^3 2,34 di

acido solforico normale e cm^3 6,6 di acqua) dopo ben 15 minuti di contatto alla temperatura ambiente si ottiene un rendimento di appena il 46%, esso viene elevato al teorico, nello stesso tempo di contatto, portando la concentrazione all'8%; infine, che se la concentrazione dell'anidride solforosa è del 13,5% un solo minuto è sufficiente per raggiungere il consumo teorico del volume della soluzione normaldecima di jodio (cioè

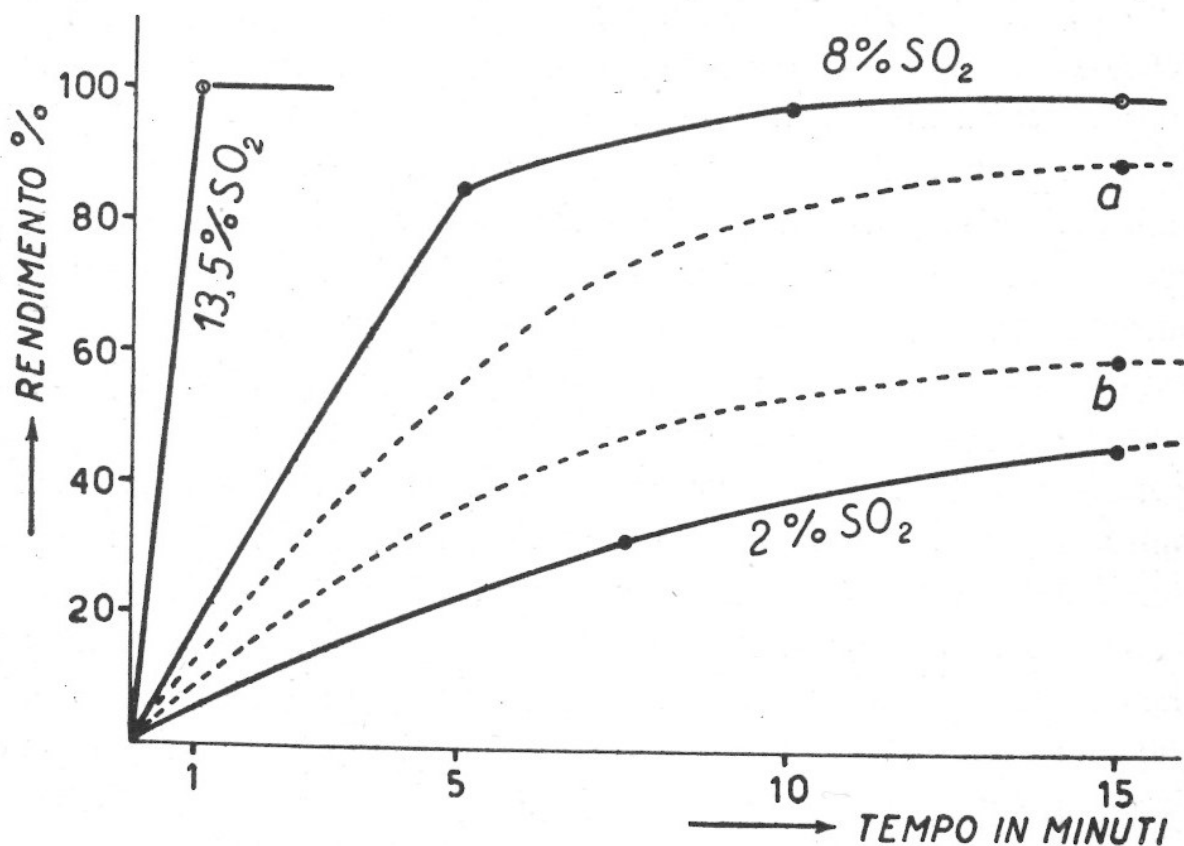


FIG. 2.

cm^3 5 corrispondenti all'egual volume della soluzione di arseniato di eguale normalità). E' chiaro quindi che la velocità di reazione viene notevolmente accelerata se si opera ad una concentrazione in anidride solforosa pari al 13,5% che secondo Schoenfeld ⁽¹⁰⁾ e Roozboom ⁽¹¹⁾ è quella di saturazione della soluzione. Che poi sia necessario aggiungere la quantità di acido solforico stechiometricamente richiesta dalla quantità di soluzione di bisolfito aggiunto è dimostrato dalle due curve tratteggiate: dalla curva a) si nota come il rendimento (con l'8% di SO_2) dopo lo stesso tempo di contatto si abbassa al 90% con una quantità di acido solforico

⁽¹⁰⁾ Ann., 1, 95 (1855).

⁽¹¹⁾ Rec. Trav. Chim., 3, 29 (1884).

doppia, ed al 60% se l'acido è tre volte quello richiesto: Ciò si spiega d'altronde facilmente poichè per la legge di azione di massa la solubilità dell'anidride solforosa diminuisce e la riduzione si compie quindi più lentamente.

I risultati da me avuti concordano abbastanza bene con quelli riportati dal Gros e si può quindi concludere che le condizioni essenziali da rispettare quando si usi l'anidride solforosa quale riducente sono:

che la concentrazione dell'anidride solforosa nella soluzione sia vicina a quella di saturazione (13,5%);

che l'anidride solforosa venga generata nella stessa soluzione in esame mediante l'azione dell'acido solforico sul bisolfito sodico;

che la quantità di acido solforico aggiunta non superi quella stechiometricamente richiesta dal bisolfito presente.

Nitrati e nitriti non esercitano nessuna azione.

Non prendo quì in considerazione i metodi in cui vengono adoperati i sali di uranio per la determinazione diretta dell'arsenico poichè il loro uso è poco consigliabile per la poca praticità del procedimento.

Dal confronto dei due riducenti prima considerati, acido jodidrico e anidride solforosa, risulta in ogni modo evidente che in ogni caso è preferibile il primo sia per la semplicità del procedimento che per la costanza nei risultati.

II. RIDUZIONE DELL'ARSENICO E SUA DISTILLAZIONE COME TRICLORURO

Tratterò quì brevemente dei principali riducenti usati per portare l'elemento nella forma di valenza trivalente, che come è noto, permette di realizzare più facilmente la sua trasformazione in tricloruro di arsenico in ambiente fortemente acido.

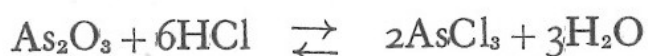
L'uso di sostanze riducenti quali il solfato ferroso, il cloruro ferroso ed il cloruro stannoso non vengono presi in considerazione in questa nota perchè il loro uso è poco consigliabile; il primo (il solfato ferroso) può dare facilmente l'inconveniente dello sviluppo di anidride solforosa, nelle condizioni di acidità e di riscaldamento necessarie per la completa distillazione del tricloruro, portando a risultati inesatti. Infatti, l'anidride solforosa consumerebbe anch'essa dello jodio sia nel caso che si titoli il tricloruro stesso o l'idrogeno arenicale derivato da esso; anche nel caso di un riconoscimento colorimetrico del tricloruro la sua presenza è dannosa.

In quanto al cloruro stannoso ed al cloruro ferroso, essi si dimostrano ad azione lenta e talvolta la riduzione è anche incompleta. Per tali ragioni, limiterò le mie esperienze all'uso del solfato di idrazina e del cloruro rameoso che presentano dei vantaggi indiscutibili sui precedenti e nello stesso tempo presentano potere riducente diverso.

Riduzione con cloruro rameoso. — E' stato adoperato da vari autori e fra essi Cameron ⁽¹²⁾, Deemer e Schricker ⁽¹³⁾, Visintin e Gandolfo ⁽¹⁴⁻¹⁵⁾. Talvolta è da preferire al solfato di idrazina che come vedremo in seguito può anche presentare degli inconvenienti a causa del suo potere riducente più energico.

Prenderò in considerazione i diversi fattori che possono influire negativamente sui risultati.

Per quanto riguarda l'acidità è noto che la distillazione del triclورو di arsenico avviene solamente in ambiente fortemente acido per acido cloridrico data la reversibilità della reazione



e ciò spiega anche perchè alcuni autori quali il Taber ⁽¹⁶⁾ preferiscano far avvenire la distillazione in corrente di acido cloridrico gassoso prodotto da acido solforico e cloruro sodico nello stesso pallone contenente la soluzione arsenicale, ed altri quale il Fischer ⁽¹⁷⁾ prodotto all'esterno e quindi convogliato nella soluzione.

Il primo caso non è da consigliare per gli inconvenienti che dà l'acido solforico e di cui si è prima parlato, ed inoltre per la maggiore resistenza opposta dal cloruro sodico alla distillazione del triclورو. Più adatto è invece il secondo caso sebbene richieda un dispositivo di apparecchio più complicato.

Tengo quì a ricordare l'importanza che ha l'uso del bromuro potassico nella distillazione. Esso infatti esercita un notevole potere catalitico dovuto molto probabilmente alla formazione intermedia di pentabromuro

⁽¹²⁾ Ind. Eng. Chem., 17, 965 (1925).

⁽¹³⁾ J. Ass. Off. Agr. Chem., 16, 226 (1933)

⁽¹⁴⁾ Loco citato.

⁽¹⁵⁾ Loco citato.

⁽¹⁶⁾ J. Ass. Off. Agr. Chem., 14, 432 (1931).

⁽¹⁷⁾ Ann., 208, 182.

di arsenico, più facilmente attaccabile dall'acido cloridrico. Per quanto riguarda la concentrazione del cloruro rameoso essa deve essere notevole.

Esaminerò quindi adesso l'influenza che esercitano i nitrati, nitriti e composti dello zolfo. Specie nel caso di un dosaggio fotocolorimetrico basato sulla ceruleomolibdometria sarà anche necessario considerare l'influenza dell'acido fosforico e del ferro. In tal caso, come già notato in uno dei due lavori eseguiti in collaborazione con Visintin, per prolungata distillazione, sia l'acido fosforico che il ferro possono trovarsi nel distillato perchè trascinati dai vapori e soltanto se presenti rispettivamente in quantità superiori a mg 5 e mg 1.

I solfati non esercitano alcuna influenza trovandosi in genere nel campione in esame in quantità minime.

Influenza dei nitriti e dei nitrati. — Dalle prove da me eseguite è risultato che si possono realmente creare condizioni sfavorevoli per la completa riduzione dei composti arsenici. Già Graham e Smith ⁽¹⁸⁾ avevano riscontrato anche risultati bassi usando il solfato ferroso quale riducente. La causa è da attribuirsi alla formazione di cloruro di nitrosile che riossida il tricloruro ad anidride arsenica.

D'altronde il potere riducente del cloruro rameoso non è molto energico e non può verificarsi la riduzione dei nitrati e dei nitriti sino ad azoto.

Ho fatto una serie di distillazioni, sempre nelle condizioni prima riferite, con quantità diverse di acido nitroso, versando nel pallone volumi differenti di loro soluzioni a titolo noto. Da esse ho potuto constatare che l'inconveniente sù accennato incomincia a verificarsi con quantità di acido nitrico o nitroso anche minime (mg 0,1).

Il seguente capitolo può quindi concludersi dicendo che l'uso del cloruro rameoso è conveniente quando si preferisce un riducente non energico e se:

nel campione in esame non vi sono quantità di acido nitroso e nitrico superiori a mg 0,1.

Riduzione con solfato di idrazina. — L'uso di questo riducente è molto raccomandabile quando si preferisce una sostanza ad alto potere riducente. Con esso si elimina facilmente l'inconveniente dato dai nitriti e nitrati nel caso dell'uso del cloruro rameoso poichè essi vengono ridotti

(18) Ind. Eng. Chem., 14, 107 (1922).

facilmente in tal caso fino ad azoto. Unica accortezza da usare è di condurre la riduzione in soluzione non molto acida poiché potrebbe verificarsi altrimenti una separazione dell'arsenico allo stato elementare nello stesso pallone da distillazione. Kubina ⁽¹⁹⁾ ne attribuisce la causa alla formazione intermedia di idrogeno arsenicale che agendo sui composti arseniosi provocherebbe la formazione di sublimati o specchi di arsenico.

I solfati non esercitano influenza degna di particolare attenzione se presenti in quantità non molto elevate. Per altre informazioni sul metodo da seguirsi, sul dispositivo di apparecchio ecc. rimando alla consultazione dei vari autori che ne hanno studiato il procedimetro nei minimi particolari citati nel lavoro di compilazione prima ricordato.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità- Laboratorio di chimica. 20 agosto 1947.

⁽¹⁹⁾ Z. anal. chem., 68, 1 (1929).

⁽²⁰⁾ Loco citato.