

52. Giulio MILAZZO. — Microanalisi dell'oro.

Riassunto. — Si è messo a punto un metodo semplice di separazione e determinazione quantitativa di oro in quantità tra 0,1 e 2 mg circa precipitandolo sotto forma di solfuro di oro in presenza di solfuro di rame o solfuro di piombo come collettore e determinando poi volumetricamente mediante soluzione titolata di idrochinone l'oro separato dopo aver eliminato il collettore.

L'errore sistematico in meno, con collettore solfuro di rame, è circa 5%, mentre con solfuro di piombo esso sale a circa 7%.

Vengono espone alcune considerazioni teoriche sull'andamento della reazione di titolazione dell'oro con idrochinone, indicatore la o-dianisidina, ed infine si sono studiate le possibili interferenze di alcuni metalli del gruppo del platino: in determinate condizioni sperimentali palladio, rodio e platino non disturbano la titolazione per reazione concomitante, ma la disturbano leggermente a causa della colorazione propria, mentre, l'iridio che viene ridotto dall'idrochinone prima della o-dianisidina ossidata, deve essere separato preventivamente dall'oro per ottenere risultati esatti.

Résumé. — On a mis au point une méthode très simple pour la séparation et le dosage de l'or en quantités comprises entre 0,1 et 2 mg environ, en le précipitant sous forme de sulfure d'or en présence de sulfure de cuivre ou de sulfure de plomb comme collecteur et déterminant ensuite volumétriquement, au moyen d'une solution titrée d'hydroquinone, l'or séparé après avoir éliminé le collecteur.

L'erreur systématique en moins, avec le sulfure de cuivre comme collecteur, est d'environ 5%, tandis qu'avec le sulfure de plomb elle atteint environ 7%.

On expose quelques considérations théoriques sur la marche de la réaction de titrage de l'or avec l'hydroquinone, utilisant la o-dianisidine comme indicateur, et enfin on a étudié les possibles complications provoquées par quelques métaux du groupe du platine: dans certaines conditions expérimentales le palladium, le rhodium et le platine n'entravent pas le titrage par une réaction contemporaine, mais ils lui sont légèrement d'obstacle à cause de leur propre coloration, tandis que l'iridium,

qui est réduit par l'hydroquinone avant la o-dianisidine oxydée, doit être séparé préalablement de l'or si l'on veut obtenir des résultats exacts.

Summary. — A simple method has been worked out for the separation and quantitative determination of gold in quantities from 0,1 to 2 mg approximately, by precipitating it in the form gold sulphide in the presence of copper sulphide or lead sulphide as collector, and then by determining volumetrically, by means of a titrated hydroquinone solution, the gold thus separated after removal of the collector.

The systematic minus error with copper sulphide as collector is of about 5%, whereas with lead sulphide it rises to about 7%.

Some theoretical considerations have been set forth on the course of the reaction of gold titration with hydroquinone, using o-dianisidine as indicator, and lastly, the possibilities of interference by some metals of the platinum group have been investigated: under given experimental conditions palladium, rhodium and platinum do not interfere with the titration because of an accompanying reaction, but slightly interfere therewith on account of their own coloration, whereas iridium, which is reduced by hydroquinone before the oxidized o-dianisidine, should be previously separated from gold in order to obtain exact results.

Zusammenfassung. — Es wird eine einfache Methode zur Trennung von Au-mengen von etwa 0,1 bis 2 mg durch Fällung als Goldsulfid in Gegenwart von Kupfer- oder Blei-sulfid als Kollektor ausgearbeitet. Die nachträgliche quantitative Bestimmung erfolgt, nach Entfernung des Kollektors, durch massanalytische Titrierung mittels Hydrochinonlösung.

Die Fehlergrenze beträgt bei Anwendung von Kupfer-sulfid als Kollektor circa —5%, während diese bei Anwendung von Blei-sulfid auf —7% steigt.

Es werden einige theoretische Erwägungen über den Verlauf der Titration des Goldes mit Hydrochinon, Indikator o-Dianisidin, gemacht und Schliesslich wurden die möglichen Interferenzen einiger Metalle aus der Platingruppe untersucht. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen stören Palladium, Rhodium und Platin die Titration nicht wegen mitwirkenden Reaktionen, aber wegen der eigenen Farbe, während Iridium, welches von Hydrochinon vor dem oxydierten o-Dianisidin reduziert

wird, vom Gold getrennt werden muss, um genaue Ergebnisse erzielen zu können.

Sovente il chimico analista si trova di fronte al problema di dovere determinare quantità di oro dell'ordine di grandezza del milligrammo: basti citare come esempi caratteristici la determinazione di oro in preparati terapeutici o nei prodotti del metabolismo, in preparati fotografici, in minerali auriferi, o presunti tali, molto poveri (piriti cuprifere, galene ecc., minerali che quasi sempre contengono almeno tracce di metalli nobili) ecc. In quest'ultimo caso è proprio necessario conoscere piuttosto esattamente il contenuto in oro del minerale, per rendersi conto se il giacimento sia, o no, sfruttabile per la sua estrazione.

Per determinazioni di oro in tale ordine di grandezza evidentemente sono senz'altro da escludere tutti i metodi ponderali ⁽¹⁾ basati sulla pesata del globuletto di oro proveniente dalla coppellazione di un bottone di lega oro-piombo, ottenuto con procedimenti vari, e contenente tutto l'oro presente nel campione da analizzare. Tali metodi, pure essendo sovente molto esatti, sono applicabili in genere fino al limite inferiore di 10 mg circa di oro, per cui, nel caso di minerali, sarebbe necessario prelavare un campione di parecchi kg e forse di decine di kg per avere un risultato attendibile.

In letteratura si trovano molti metodi di analisi, più o meno complessi e più o meno esatti, messi a punto allo scopo di determinare l'oro in quantità molto piccole, e sembrerebbe pertanto superfluo lo studio di un nuovo metodo di separazione e determinazione di questo elemento. Un esame critico dei metodi proposti dimostra però come alcuni di essi, pur avendo un limite inferiore molto basso che può arrivare fino ai centesimi di γ , richiedono una attrezzatura sperimentale costosa e non facilmente trasportabile, come per esempio le determinazioni spettrografiche ⁽²⁾ (che pertanto non sono utilizzabili in ricerche rapide minerarie

⁽¹⁾ Cfr. per es. A. WOGGINZ, *Analytische Chemie der Edelmetalle* (Die Chemische Analyse, vol. XXXIV), F. Enke, Stoccarda (1936); *Z. Anal. Chem.*, 108, II, 2350; R. V. LUNDQUIST, *Eng. Mining. J.*, 141, N° 11, 51 (1940).

⁽²⁾ Cfr. per es. J. M. LOPEZ DE AZCONA e P. PARDO, *Spectrochim. Acta*, 2, 185 (1942); V. V. NEDLER, *C. A.*, 36, 1261 (1942); V. V. NEDLER e F. M. EFENDIEV, *Chem. Zentr.*, 1943, II, 1213; A. L. OSTASHEVSKAYA, *C. A.*, 39, 5200 (1945).

fatte sul posto) o le determinazioni fotometriche o colorimetriche ⁽³⁾, mediante confronto con soluzioni di oro a titolo noto, che richiedono la preparazione di numerose soluzioni a concentrazione esattamente determinate, le quali sovente a diluizioni forti non sono stabili, senza contare che le determinazioni eseguite con questi metodi possono essere disturbate dalla presenza di altri metalli. Altri metodi richiedono reattivi costosi come per esempio la separazione mediante tellurio proposta da W. B. Pollard ⁽⁴⁾; altri ancora si rivelano non sufficientemente esatti. Per determinazioni semi quantitative rapidissime è molto interessante il metodo proposto recentemente da Wenger e collaboratori ⁽⁵⁾, che può normalmente essere applicato a soluzioni originariamente abbastanza concentrate per poterne separare quantitativamente l'oro, oppure a soluzioni di oro già pure; poichè è da prevedere che vari cationi metallici possono disturbare la reazione di riduzione sulla quale esso è basato.

Il metodo di determinazione proposto in questa nota è basato sulla separazione dell'oro come solfuro, trasformazione del solfuro in acido cloroaurico e riduzione dell'acido cloroaurico da parte dell'idrochinone con o-dianisidina come indicatore. Il metodo originale di titolazione con idrochinone è stato proposto da Pollard ⁽⁴⁾ e ripreso da A. R. Jamieson e R. S. Watson ⁽⁶⁾ nonché da Zvyagintsev e collaboratori ⁽⁷⁾ e dà risultati molto buoni. Per poterlo utilizzare è necessario avere tutto l'oro in soluzione sotto forma di acido cloroaurico e possibilmente esente da altri metalli in eccesso. Piccole quantità di taluni metalli in determinate condizioni secondo le esperienze di Pollard ⁽⁴⁾ non disturbano la titolazione. Una delle maggiori difficoltà nella determinazione dell'oro con questo metodo consiste appunto nella sua separazione e trasformazione quantitativa in acido cloroaurico in soluzione, perchè quantità così piccole di solfuro di oro sono difficilmente filtrabili. È quindi necessario l'uso di un collettore che può essere il solfuro di un altro metallo del II gruppo, per

⁽³⁾ Cfr. per es. I. A. PAULSEN e S. M. PEWSNER, *Chem. Zentr.*, 1938, II, 3431; J. PLANK, *C. A.*, 35, 7872 (1941); G. C. FINK e G. C. PUTNAM, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 468 (1942); N. S. POLUETKOV, *C. H.*, 39, 3494 (1945).

⁽⁴⁾ W. B. POLLARD, *Analyst*, 62, 597 (1937).

⁽⁵⁾ P. E. WENGER, D. MONIER e Y. RUSCONI, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1636 (1947).

⁽⁶⁾ A. R. JAMIESON e R. S. WATSON, *Analyst*, 63, 702 (1938).

⁽⁷⁾ O. E. ZVYAGINTSEV e coll., *C. A.*, 36, 1261 (1942).

esempio rame o piombo. Dopo riduzione del solfuro d'oro ad oro metallico, l'oro viene determinato con una soluzione titolata di idrochinone. La scelta del solfuro di rame o di piombo come collettore è stata determinata dal fatto che l'oro si trova associato quasi sempre a minerali di rame o di piombo, cosicchè per analisi di minerali cupriferi o piombiferi, era utile impiegare come collettore il solfuro di uno di questi due metalli già presenti nel campione da analizzare. Per altri casi possibili di analisi di oro (prodotti terapeutici, prodotti fotografici, soluzioni usate in galvanotecnica, leghe di metalli preziosi ecc.) la scelta del collettore non era in certo senso preindicata dalla composizione del campione, in modo da poter utilizzare qualsiasi collettore. Per il caso particolare di analisi di oro in lega con taluni metalli del gruppo del platino sono necessari alcuni accorgimenti che saranno discussi alla fine.

METODI DI SEPARAZIONE

1) *Collettore solfuro di rame.* — Il campione da analizzare, prelevato in modo che esso contenga circa 1-2 mg di oro, il che è facilmente determinabile mediante un'analisi orientativa preliminare eseguita con lo stesso metodo, viene portato in soluzione, se non lo è già, con uno dei procedimenti noti ed addizionato di una soluzione di un sale rameico in modo che la quantità finale di rame presente in soluzione sia di circa 10 mg), di qualche cm³ di acido cloridrico conc. e di qualche cm³ di soluzione satura di cloruro sodico. L'acido cloridrico ha la funzione di evitare la precipitazione di altri metalli del III e IV gruppo ed insieme al cloruro sodico ostacola una eventuale precipitazione colloidale dei solfuri. Acido cloridrico e cloruro sodico fanno inoltre precipitare l'eventuale argento presente che viene eliminato per filtrazione.

La soluzione, portata ad un volume di circa 50-100 cm³, viene trattata con idrogeno solforato o con solfuro sodico, fino a precipitazione completa di tutto il solfuro di rame. Usando solfuro sodico esso deve essere aggiunto in quantità tale che dopo la precipitazione totale il p_H finale della soluzione sia ancora nettamente acido allo scopo di evitare la precipitazione di solfuri di metalli del III e del IV gruppo, se presenti. La precipitazione va inoltre fatta all'ebollizione, perchè altrimenti, nonostante la presenza di elettrolita in concentrazione notevole, i solfuri tendono a precipitare allo stato parzialmente colloidale. I solfuri così separati,

vengono filtrati, lavati leggermente e bruciati ancora umidi insieme al filtro in un crogiolo di porcellana. Dopo aver bruciato il filtro si arrostitisce ancora la massa dei solfuri in modo da trasformarli in ossidi, mentre contemporaneamente il solfuro di oro diventa oro metallico. Il residuo viene trattato nello stesso crogiolo su b.m. coperto con acido solforico o nitrico diluito (circa 1-2 n) in quantità leggermente superiore a quella minima necessaria per portare in soluzione l'ossido di rame, allo scopo di evitare che la piccola solubilità in acido dell'oro finemente suddiviso possa portare un errore percentuale troppo forte. La solubilizzazione con acido solforico è nettamente preferibile a quella con acido nitrico, data la minore solubilità dell'oro nel primo acido, ed è preferibile anche perchè in tal caso non è necessario lavare eccessivamente il precipitato dei solfuri. Usando acido nitrico è invece necessario lavare a fondo per eliminare quanto più è possibile gli ioni cloro, perchè altrimenti durante il processo di solubilizzazione degli ossidi si potrebbero formare tracce di acqua regia con possibile perdita di oro.

Appena l'ossido di rame è tutto disciolto si filtra, si lava accuratamente, si ripone il filtro umido contenente le pagliuzze di oro sempre nello stesso crogiolo, si brucia il filtro e si tratta il residuo con poche gocce di acqua regia. Si fa svaporare l'eccesso di cloro e di acido nitrico sempre su b.m. coperto evitando di portare a secco (*), si riprende con $\frac{1}{2}$ cm³ di acido cloridrico concentrato, si svapora nuovamente fino ad un volume di poche gocce, si travasa in una bevutina, si diluisce fino a circa 40-50 cm³ e si titola con soluzione di idrochinone, dopo aver aggiunto 1 cm³ di soluzione di fluoridrato di potassio, per tamponare la soluzione (controllando con due saggi alla tocca su cartine al rosso congo ed alla tropeolina oo che il p_H finale sia compreso tra 2,5 e 3, ed 1 cm³ di o-dianisidina come indicatore fino a scolorazione completa (**). I risultati ottenuti con questo metodo sono raccolti nella tab. 1.

(*) POLLARD (4) consiglia di eliminare l'eccesso di cloro mediante una corrente di aria alla superficie della soluzione, per evitare perdite di oro per evaporazione o sublimazione. Esperienze comparative hanno però dimostrato che tale precauzione è superflua lavorando su b. m. coperto a circa 80-85° C.

(**) Secondo la reazione di titolazione (vedi sotto) 1 mg di oro consuma 0,8367 mg di idrochinone. La soluzione di idrochinone usata contiene mg 0,4184 per cm³, per cui 1 cm³ equivale esattamente a 0,5 mg di oro. Conviene usare per la titolazione una microburetta graduata in 0,01 cm³. Le altre soluzioni usate hanno le

TABELLA I.

COLLETTORE SOLFURO DI RAME

Analisi	Au prel. mg	Reatt. di precip.	Acido attacco CuO			Au trov. mg	Errore %
			Specie	Conc.	cm ³		
1	1,24	H ₂ S	HNO ₃	2 n	2	1,154	— 6,9 $\pm$ 2
2	1,24	Na ₂ S	HNO ₃	2 n	2	1,157	— 6,7 $\pm$ 2
3	1,24	Na ₂ S	H ₂ SO ₄	1 n	5	1,186	— 4,4 $\pm$ 2
4	0,62	H ₂ S	HNO ₃	2 n	2	0,587	— 5,3 $\pm$ 2
5	0,124	H ₂ S	HNO ₃	2 n	2	0,092	—26 $\pm$ 6
6	0,124	Na ₂ S	H ₂ SO ₄	1 n	5	0,121	— 2 $\pm$ 4
7 (*)	1,24	H ₂ S	H ₂ SO ₄	1 n	5	1,167	— 5,9 $\pm$ 1

(*) Soluzione originale contenente 100 mg di ferrocianuro potassico.

Ogni analisi della tabella raccoglie la media di quattro determinazioni indipendenti. Si rileva un errore sistematico in meno, probabilmente dovuto alla soluzione di tracce di oro nell'acido di attacco dell'ossido di rame; tale interpretazione è confermata dall'errore percentuale relativamente forte dell'analisi 5. Data la quantità molto piccola di oro prelevata, l'errore percentuale è forte, pur essendo molto piccola (30 γ) la differenza fra le quantità di oro prelevata e trovata (errore assoluto). E' inoltre notevole lo scarto delle singole determinazioni, rispetto al loro valore medio, per le analisi 5 e 6, relative alle più piccole quantità di oro prelevato, la cui causa va sempre identificata con la solubilità di tracce di oro nell'acido. E' però da notare come Jamieson e Watson (⁶), senza operare separazioni, ottengono risultati che indicano un errore sistematico in meno di circa 8%, che per le più basse quantità di oro, dell'ordine di grandezza del decimo di milligrammo, arriva al 20% in meno.

L'analisi dimostra inoltre che lo stesso metodo è applicabile anche a soluzioni di oro contenenti cianuri semplici o complessi, come per esempio quelle usate nei bagni di galvanotecnica, o quelle provenienti dalla estrazione con cianuro sodico dei minerali auriferi, o presunti tali. In tali casi si procede ad una preventiva distruzione dei cianuri con acido solforico concentrato, si elimina l'eccesso di acido, si riprende il residuo con acqua regia, per risolubilizzare l'eventuale oro ridotto, si aggiunge

seguenti concentrazioni: fluoridrato potassico 5%; o-dianisidina 0,5 g + 2 cm³ acido cloridrico conc. per 500 cm³ di soluzione di indicatore. JAMIESON e WATSON (⁶) usano una soluzione di idrochinone ancora più diluita, il viraggio è però in tal caso molto meno distinto.

la soluzione di rame e si procede secondo il metodo descritto. L'analisi 7 dimostra ancora che il metodo è applicabile anche a campioni di oro contenuti in sostanze organiche, i quali possono essere determinati col metodo descritto previa distruzione della sostanza organica.

In conclusione l'errore sistematico di circa 5% in meno, in media, può essere considerato come un risultato molto soddisfacente data la piccola quantità di oro da analizzare e tenuto conto della semplicità dei mezzi impiegati.

2) *Collettore solfuro di piombo*. — Il primo metodo descritto presenta inconvenienti quando il materiale di partenza contiene piombo anche in tracce, perchè in tal caso, durante l'arrostimento del solfuro, per reazione con la vetrina del crogiolo, si ha formazione di un vetro di piombo non facilmente solubilizzabile che potrebbe sciogliere oppure occludere oro; d'altra parte non può essere usato un crogiolo non verniciato a causa della sua porosità che darebbe fastidio durante il successivo attacco con acido diluito e durante la solubilizzazione dell'oro con acqua regia. Epperò è frequente la ricerca e la determinazione dell'oro, spesso presente, se pure in quantità molto piccole, nei minerali piombiferi. Il metodo elaborato per tali casi ha dato risultati un po' meno buoni di quelli del metodo precedente, però ancora utilizzabili.

Alla soluzione del campione, prelevato sempre in modo che esso contenga circa 1 mg di oro, si aggiunge ancora qualche cm³ di una soluzione di un sale di piombo in modo che il contenuto finale di piombo sia non inferiore a 100 mg circa. La precipitazione avviene egualmente con idrogeno solforato o con solfuro sodico, previa aggiunta di acido cloridrico e cloruro sodico, nelle stesse condizioni descritte al metodo 1. Dopo filtrazione il filtro contenente i solfuri viene messo ancora umido in crogiolo e coperto da una miscela fondente (*) sulla quale si stratifica un po' di cloruro sodico. Si riscalda lentamente per carbonizzare il filtro ed eliminare l'acqua (anche quella occlusa dal cloruro sodico). Quando il cloruro sodico cessa di scoppiettare, si porta il tutto a fusione (in un fornello elettrico a circa 600-650° C., oppure su soffieria). Nella massa fusa si forma un globuletto di piombo che agisce da collettore per l'oro presente.

(*) Composizione della miscela fondente: carbonato potassico p. 30; carbonato sodico p. 40; litargirio p. 40; bitartrato potassico p. 5; borace p. 10.

Dopo raffreddamento si libera il globuletto di piombo dalla massa solidificata mediante acido acetico 1:1 e si attacca il globuletto di piombo con acido nitrico diluito, circa 2 n, su b.m. coperto fino a soluzione completa del piombo. Resta indisciolto l'oro sotto forma di pagliuzze allo stato di grande suddivisione. Si trasporta quantitativamente l'oro su filtro, si lava a fondo dal piombo, si buca il filtro e si raccoglie in un crogiolo, oppure in un becherino, l'oro così separato. Dopo dissoluzione nell'acqua regia ed eliminazione del cloro e dei vapori nitrosi si titola con idrochinone come nel metodo precedente. Con questo metodo è notevole il maggiore scarto dei singoli risultati rispetto alla media come è dimostrato dalla tab. II nella quale sono raccolti i risultati delle singole analisi. E' interessante notare come per quantità molto piccole di oro l'errore diventi positivo: se ne trova cioè in più. Questo andamento teoricamente inspiegabile è probabilmente dovuto a qualche impurezza contenuta nella miscela fondente (tracce di oro nel litargirio?), il cui effetto si fa maggiormente sentire sulle piccole quantità di oro. L'errore assoluto è però sempre molto basso.

TABELLA II.

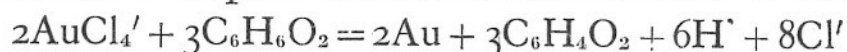
COLLETTORE SOLFURO DI PIOMBO

Analisi	Au prelev. mg	Reattivo precipit.	Au trov. mg	Errore % (*)
8	1,24	Na ₂ S	1,190	— 4,3
9	1,24	Na ₂ S	1,135	— 6,9
10	1,24	Na ₂ S	1,085	— 12,1
11	1,24	Na ₂ S	1,150	— 7,3
12	0,124	Na ₂ S	0,130	+ 4,8
13	0,124	Na ₂ S	0,135	+ 8,9

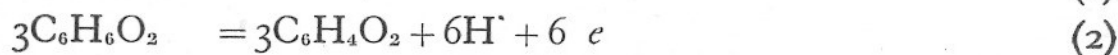
(*) Errore medio — $7,6 \pm 4$ %.

OSSERVAZIONI AL METODO DI TITOLAZIONE

La titolazione viene eseguita mediante riduzione dell'oro trivalente ad oro metallico da parte dell'idrochinone secondo la reazione

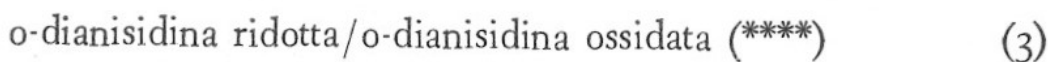


la quale scomposta nei due processi parziali diventa:



Il potenziale (*) della reazione (1) non dipende direttamente dal p_H del mezzo, ne dipende indirettamente inquantochè la reazione ha luogo di solito in ambiente cloridrico e l'equilibrio (1) dipende dalla concentrazione (**) degli ioni cloro, la quale in ordine di grandezza è uguale a quella degli ioni idrogeno essendo l'acido cloridrico in forte eccesso rispetto all'acido cloroaurico. Il potenziale normale della reazione (1), riferito all'elettrodo a idrogeno, è 1,00 V a 25° C. Considerando in prima approssimazione le concentrazioni attuali come date dalla dissociazione totale delle sostanze reagenti, il potenziale attuale del sistema (1), riferito ad una quantità di oro di 1 mg diluito a circa 50 cm³ ad una concentrazione totale di acido cloridrico circa 10^{-2} — 10^{-3} n, diventa 0,84 V circa. Il potenziale normale del sistema (2) dipende direttamente dal p_H del mezzo ambiente: a p_H intorno a 3 esso è 0,52 V circa. Tenendo presente però che la concentrazione iniziale del chinone è quasi nulla, il potenziale attuale del sistema (2) diventa notevolmente più negativo, e ciò spiega la forte azione riducente dell'idrochinone rispetto ai metalli nobili i quali hanno in genere potenziali normali molto più positivi.

Il potenziale di ossido riduzione della o-dianisidina non è noto (***). Esso è però molto vicino al potenziale del sistema ferroso/ferrico (+ 0,77 V) perchè la o-dianisidina viene ossidata dal ferro ferrico e ridotta dal ferro ferroso e quindi il suo potenziale di ossido riduzione deve avere, in ordine di grandezza, il valore di + 0,8 V. Intanto è da notare che il sistema



è, con molta probabilità reversibile, almeno nel suo primo stadio, poichè la colorazione rossa caratteristica della forma ossidata compare e scompare regolarmente, entro un determinato periodo di tempo, ogni qualvolta l'in-

(*) Per le considerazioni ed i calcoli elettrochimici di questo paragrafo e del seguente cfr. G. MILAZZO, Elettrochimica, Edizioni Italiane, Roma (1947), cap. II.

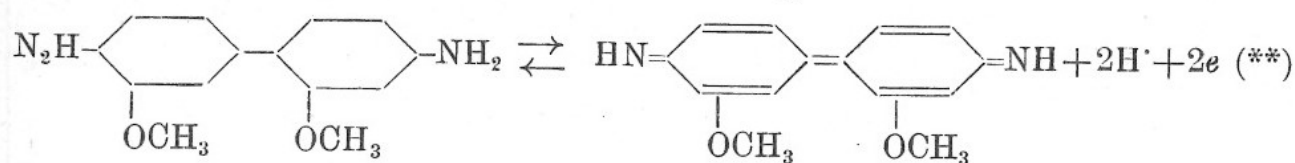
(**) In realtà la grandezza determinante è l'attività e non la concentrazione. Date però le diluizioni alle quali si lavora e dato che non interessa una precisione spinta è lecito porre le concentrazioni al posto delle attività.

(***) Uno studio sistematico delle proprietà elettrochimiche della o-dianisidina farà oggetto di una prossima comunicazione.

(****) Non conoscendo ancora esattamente quale sia il prodotto di ossidazione primario della o-dianisidina, responsabile del colore rosso intenso, tale prodotto viene provvisoriamente indicato colla denominazione « o-dianisidina ossidata ».

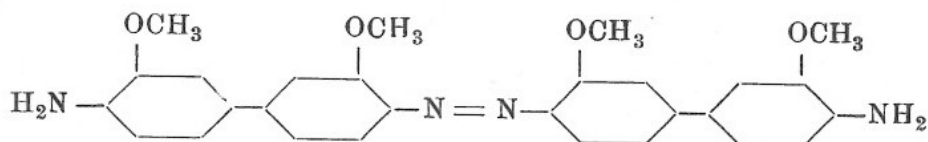
dicatore sia trattato con un ossidante o con un riducente (*) i cui potenziali siano rispettivamente più positivi o più negativi di 0,8V. La funzione dell'indicatore è perciò data dalla reazione di ossidazione della o-dianisidina, la quale viene poi nuovamente ridotta dall'idrochinone alla fine della reazione, e non da un eventuale composto di addizione più o meno specifico con oro trivalente.

La o-dianisidina appena ossidata assume probabilmente la struttura di un diimminochinone con una serie di doppi legami coniugati che ne spiega la forte colorazione rossa e cioè lo spostamento della banda di assorbimento dall'ultravioletto fin nel visibile e precisamente nel colore complementare del rosso. La reazione di ossidazione primaria dovrebbe perciò essere quella indicata nello schema seguente:

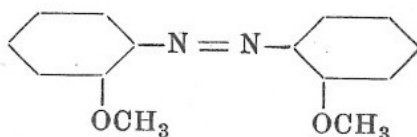


(*) Entro determinati limiti del p_{H} del mezzo ambiente che verranno precisati nello studio successivo di cui alla nota precedente.

(**) Secondo Moir⁽⁸⁾ il diimminochinone non sarebbe stabile, poichè la o-dianisidina ossidata con cloruro ferrico in acido cloridrico diluito darebbe un composto di addizione tra le forme ossidata e ridotta, analogo al chinidrone, ed il cui cloridrato (soluzione in acido cloridrico concentrato) ha una colorazione rosso-azzurra. D'altra parte è noto anche il composto ottenuto per dimerizzazione e trasposizione della o-dianisidina ossidata con perossido di piombo in soluzione cloroformica, della formula bruta $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$ la cui formula di struttura è probabilmente quella di un azocomposto



ed è noto ancora l'azocomposto semplice



che si ottiene scomponendo con ammoniaca il composto di addizione tra le forme ossidata e ridotta, analogo al chinidrone. Resta ancora da chiarire quale sia la forma responsabile del colore rosso intenso che si ottiene immediatamente quando la o-dianisidina viene ossidata con un ossidante adatto ad un p_{H} adatto. Varie considera-

(⁸) J. Moir, Chem. Zentr., 1914, II, 327.

Il suo potenziale dipende quindi dalla concentrazione di ioni idrogeno dell'ambiente secondo una legge simile a quella del sistema idrochinone/chinone. Però è poco probabile che la funzione $\frac{d\varepsilon}{dp_H}$ sia rigorosamente eguale all'analoga funzione del sistema idrochinone/chinone, poichè le costanti di dissociazione degli idrogeni dei gruppi $-\text{NH}_2$ e $=\text{NH}$, intanto sono differenti fra loro ed inoltre saranno anche differenti dalle costanti di dissociazione degli idrogeni degli ossidrili dell'idrochinone, ed è noto che il potenziale attuale dei sistemi di ossido riduzione alla cui reazione prendono parte ioni idrogeno, dipende anche da queste grandezze ⁽⁹⁾. La dipendenza del potenziale attuale di ossido riduzione dal p_H del mezzo ambiente oltre alle altre caratteristiche chimiche di questo sistema negli stati ridotto e ossidato, può limitare il suo impiego come indicatore di ossido riduzione in un campo più o meno ristretto del p_H , il che è stato sperimentalmente constatato. Precisamente si è potuto accertare, mediante titolazioni a p_H tamponato con la soluzione tampone di Walpole ⁽¹⁰⁾ acido cloridrico/acetato sodico, che il campo migliore per la determinazione dell'oro è compreso tra p_H 2,5 e 3. Tale campo può essere facilmente individuato mediante le cartine al rosso congo ed alla tropeolina oo, in quantochè esso è acido al primo indicatore ed è neutro al secondo. Tutte le analisi sono state condotte entro i limiti suddetti di p_H controllando l'acidità della soluzione finale pronta per la titolazione come è stato detto.

Se la soluzione è troppo acida per acido cloridrico si hanno disturbi nella titolazione nel senso che l'apparizione del colore rosso è troppo lenta: infatti in tali condizioni il potenziale attuale del sistema (I) per la zioni basate sugli spettri di assorbimento, sulle solubilità, sul comportamento delle soluzioni di o-dianisidina ossidata e lasciate in riposo (considerazioni che saranno discusse a fondo nello studio elettrochimico dettagliato di questo sistema) farebbero preferire l'ipotesi che il prodotto della reazione primaria di ossidazione sia effettivamente il diimminochinone, il quale a sua volta in seguito a reazioni secondarie differenti, si trasformerebbe nell'azocomposto semplice ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$) o nell'azocomposto dimero ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$) o nel composto di addizione analogo al chinidrone.

⁽⁹⁾ Cfr. per es. W. M. CLARK, *The determination of hydrogen ions*, 2^a ed., William Wilkins Co., Baltimora (1927), pagg. 256 e segg.; D. A. MACINNES, *The principles of electrochemistry*, Reinhold, New York (1939), pagg. 289 e segg.

⁽¹⁰⁾ WALPOLE, *Biochem. J.*, 105, 2501, 2521 (1914); riportato in H. T. S. BRITTON, *Hydrogen ions*, 2^a ed., Chapman & Hall, Londra (1932), pag. 217.

presenza di un eccesso di ioni cloro diventa più negativo mentre quello del sistema (3) diventa più positivo per l'aumento della concentrazione degli ioni idrogeno, cosicchè la differenza di potenziale fra i due sistemi può diventare tanto piccola da rallentare notevolmente la velocità della reazione intermedia tra oro trivalente e o-dianisidina ridotta sulla quale è appunto basata la funzione della o-dianisidina come indicatore. Il disturbo provocato dalla presenza di ioni cloro in eccesso è stato confermato da alcune titolazioni fatte in presenza di cloruro sodico, mentre il disturbo provocato dall'eccesso di ioni idrogeno è stato confermato da titolazioni fatte in presenza di acido solforico: in entrambi i casi si è constatata una notevole lentezza nello sviluppo del colore dell'indicatore. Nonostante queste osservazioni le titolazioni a vari p_H in soluzioni tamponate hanno dimostrato che il consumo di idrochinone è indipendente dal p_H attuale del mezzo entro i limiti estremi 0,65 e 3,5.

Un p_H più elevato è favorevole nei riguardi dei potenziali, porta però a notevoli inconvenienti per variazioni di colore della o-dianisidina ossidata e per formazione di composti poco solubili, senza contare che potrebbe risulterne influenzata la stabilità del sistema (1) a $p_H = 3,5$ la titolazione è già quasi impossibile.

Oltre a quanto sopra detto deve essere anche ricordato che talvolta, per cause accidentali imprecisabili, l'oro, che per l'azione riducente dell'idrochinone di solito precipita dopo un certo tempo, può trasformarsi quasi subito in oro colloidale, impartendo una debole colorazione rosso-violacea alla soluzione. Tale colorazione disturba notevolmente l'esatta percezione del punto finale della reazione e pertanto in tali casi, peraltro molto rari, conviene ripetere senz'altro l'analisi.

INTERFERENZE DA PARTE DEI METALLI DEL GRUPPO DEL PLATINO

Si è voluto completare lo studio del comportamento delle soluzioni di oro all'analisi con i metodi descritti anche al caso, frequente nella pratica, che in tali soluzioni siano presenti altri metalli del gruppo del platino, per accertarne la applicabilità o meno in presenza di tali metalli.

Un esame dei potenziali, oggi noti in letteratura, delle reazioni di riduzione di tali metalli lascia già prevedere a priori alcune interferenze.

La tabella III raccoglie i potenziali normali ⁽¹¹⁾ di alcune reazioni di riduzione di metalli del gruppo del platino, interessanti questo studio.

TABELLA III.

Reazione	Potenziale normale V
$\text{Pd}_{\text{solido}} + 4\text{Cl}' \rightarrow \text{PdCl}_4'' + 2e$ (*)	+ 0,629 ⁽¹²⁾
$\text{PtCl}_4'' + 2\text{Cl}' \rightarrow \text{PtCl}_6'' + 2e$	+ 0,717
$\text{Ru}''' \rightarrow \text{Ru}'' + e \text{ in HCl}$	+ 0,86 ⁽¹³⁾
$\text{IrCl}_6''' \rightarrow \text{IrCl}_6'' + e$	+ 1,02 ⁽¹⁴⁾
$\text{PdCl}_4'' + 2\text{Cl}' \rightarrow \text{PdCl}_6'' + 2e$	+ 1,3
$\text{Rh}''' \rightarrow \text{Rh}'' + e \text{ in H}_2\text{SO}_4$	+ 1,4 ⁽¹⁵⁾
$\text{Rh}''' \rightarrow \text{Rh}'' + 2e$	+ 1,46 ⁽¹⁵⁾

Da essa si ricava che rutenio, iridio, palladio e rodio tetravalenti ed il rodio esavalente hanno potenziali notevolmente più positivi di quello stimato per la o-dianisidina e quindi prevedibilmente la ossideranno disturbando la reazione. Il palladio bivalente ha invece un potenziale formale (*) nettamente inferiore a quello della o-dianisidina e quindi alle basse concentrazioni nelle quali la titolazione ha luogo avrà un potenziale attuale ancora più negativo. L'idrochinone ridurrà perciò prima la forma ossidata colorata della o-dianisidina e poi, eventualmente, il palladio palladoso e perciò quest'ultimo prevedibilmente non disturberà la titolazione dell'oro. Il palladio tetravalente può essere trasformato agevolmente in palladio palladoso, per successive svaporazioni con acido cloridrico su b. m. coperto, perchè data la instabilità dei sali palladici a temperatura moderatamente elevata, questi si trasformano facilmente in pal-

⁽¹¹⁾ Cfr. le tabelle pubblicate in G. MILAZZO, Elettrochimica, Edizioni italiane, Roma (1947), pagg. 133 e segg; Handbook of chemistry and physics, 30^a ed., Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland (1946), pagg. 1416 e segg.

⁽¹²⁾ D. H. TEMPLETON, G. W. WATT e C. S. GARNER, J. am. chem. Soc., 65, 1608 (1943).

⁽¹³⁾ G. GRUBE e G. FROMM, Z. Elektrochem., 7, 208 (1941).

⁽¹⁴⁾ F. P. DWYER, H. A. MCKENZIE e R. S. NYHOLM, J. proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 78, 260 (1946); cfr. C. A., 40, 4308 (1946).

⁽¹⁵⁾ G. GRUBE, BAU-TSCHANG GU, Z. Elektrochem, 43, 397 (1937).

(*) Potenziale *formale* (in acido cloridrico) cioè riferito alla concentrazione totale di palladio ed acido cloridrico di 1 g-atomo e rispettivamente 1 mole/litro, senza tenere conto nè del grado di dissociazione nè della formazione di complessi nè dei coefficienti di attività.

ladosi che non disturbano più la reazione. La presenza di palladio in totale perciò non interferisce purchè si abbia cura di ridurlo a palladio bivalente (*) prima di titolare l'oro.

Lo stesso può dirsi per i composti del rodio esavalente (¹⁵), mentre quelli del rodio tetravalente, già a temperatura ordinaria in soluzione acida sono instabilissimi (¹⁶) cosicchè neanche il rodio prevedibilmente disturberà la titolazione dell'oro, purchè si proceda ad almeno una svaporazione con acido cloridrico concentrato su b. m. prima di titolare.

L'iridio tetravalente è invece stabile anche a caldo e quindi disturberà la titolazione dell'oro (**). Per l'osmio non è possibile alcuna previsione non essendo noti i potenziali delle reazioni di riduzione di questo elemento, mentre l'unico potenziale del platino, noto con certezza, indicherebbe che esso potrebbe non disturbare.

Le esperienze di analisi di oro in presenza, separatamente, di palladio, iridio, rodio e platino in quantità dello stesso ordine di grandezza, hanno confermato le previsioni teoriche suesposte. L'iridio infatti disturba fortemente e permanentemente la reazione anche dopo ripetute svaporazioni con acido cloridrico concentrato, mentre il palladio già dopo due svaporazioni con acido cloridrico ed il rodio dopo una sola non interferiscono più. Un leggero inconveniente è presentato dalle colorazioni proprie dei sali di platino e di rodio (quest'ultima specialmente che è rosea) perchè la percezione del punto finale della scolorazione dell'indicatore diventa un pò meno netta e quindi meno sicuro il dato volumetrico analitico. Non è stato possibile confermare, o meno, le previsioni per il rutenio nè esaminare il comportamento dell'osmio, non disponendo di alcun composto di questi due elementi.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica. 20 marzo 1948.

(*) L'affermazione di POLLARD (⁴) secondo cui il palladio interferisce, deve essere giustificata dal suo modo di procedere per l'eliminazione del cloro e dei vapori nitrosi mediante corrente di aria a freddo. In tali condizioni i sali palladici formati per trattamento con acqua regia, non si trasformano in palladosi e quindi interferiscono nella reazione di riduzione dell'oro.

(**) Alcune esperienze preliminari orientative dimostrerebbero anzi la applicabilità del metodo di titolazione con idrochinone ed o-dianisidina, anche alle soluzioni di iridio, il che è presentemente oggetto d studio.

(¹⁶) G. GRUBE e K. H. MAYER, Z. Elektrochem., 43, 404 (1937).
