

NATALIA PIGNATARO

L'analisi polarografica in mineralogia.

Fra i metodi moderni di analisi chimico-fisica, applicati con successo alle ricerche mineralogiche, meritano di essere particolarmente ricordati lo spettrografico, il colorimetrico e il polarografico. Senza entrare in merito ai vantaggi che possono far preferire l'uno o l'altro di questi metodi nei singoli casi pratici, perchè sul loro confronto sarà detto dettagliatamente da altri (*), è scopo della presente nota illustrare i risultati finora conseguiti impiegando il più recente e meno conosciuto di essi, quello polarografico.

Questi risultati non sono invero ancora molto numerosi, ma ciò soltanto a causa del fatto che si è trascurato finora di estendere al campo delle ricerche mineralogiche i copiosi risultati realizzati nel campo dell'analisi metallurgica. Si ritiene pertanto che la descrizione dei procedimenti specifici elaborati per l'esame dei minerali e il suggerimento di estendere quelli proposti per le indagini sui metalli e loro leghe possano essere di una qualche utilità per lo sviluppo futuro delle applicazioni polarografiche nel campo delle analisi mineralogiche.

La polarografia (o voltammetria) è un metodo elettrochimico di analisi che ricorda il procedimento elettrolitico e il potenziometrico, pur essendo distinto da entrambi. Essa si basa sul rilevamento e sulla interpretazione delle curve corrente-voltaggio relative all'elettrolisi di soluzioni di sostanze elettro-riducibili o elettro-ossidabili in celle aventi un elettrodo a gocce di mercurio ed uno strato di

(*) SEMERANO G.: *Trattato di Polarografia*. In corso di compilazione.

mercurio non polarizzabile o qualsiasi altro conveniente elettrodo di riferimento. In adatte condizioni si possono realizzare con un'unica operazione sia l'identificazione qualitativa che la determinazione quantitativa dei componenti la soluzione. Molte sostanze organiche e la maggior parte degli ioni inorganici possono venire determinate in concentrazioni varianti fra 10^{-6} e 10^{-2} m., senza che vengano sensibilmente consumate cosicchè la loro soluzione può essere usata, praticamente inalterata, per eventuali altri studi.

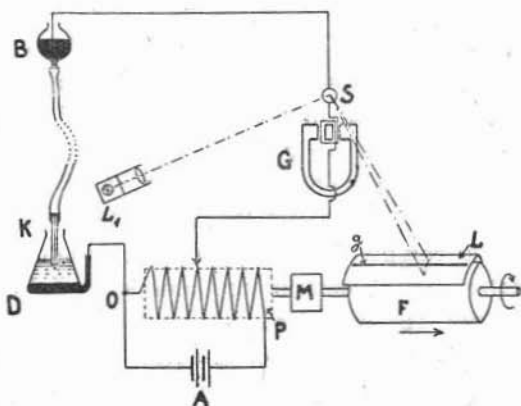


Fig. 1 — Da G. Semerano.

Di fronte al metodo spettrografico, il polarografico presenta una sensibilità dello stesso ordine di grandezza, una precisione superiore e l'esigenza di dispositivi sperimentali più modesti. Di fronte ai metodi dell'analisi chimica ordinaria, permette un enorme risparmio di reattivi e di tempo che, in qualche caso, raggiunge perfino il 90%. (v. analisi delle tracce di elementi vari nelle blende).

Utili informazioni vengono fornite da dispositivi sperimentali semplici; per lavori precisi e in serie è però conveniente servirsi dei vari strumenti registratori che si trovano già pronti in commercio. Essi possono essere manuali o completamente automatici: questi ultimi, che sono

più pratici, forniscono diagrammi, chiamati polarogrammi, dai quali vengono tratte le conclusioni quali-quantitative. Poichè la descrizione dettagliata del metodo è stata ormai eseguita da numerose buone monografie e pubblicazioni (1, 2) sull'argomento, basti qui soltanto ricordare per sommi capi sia il dispositivo sperimentale che le caratteristiche delle curve da esso fornite.

La figura 1 riproduce lo schema del circuito: A è una batteria di accumulatori che fornisce la corrente al poten-

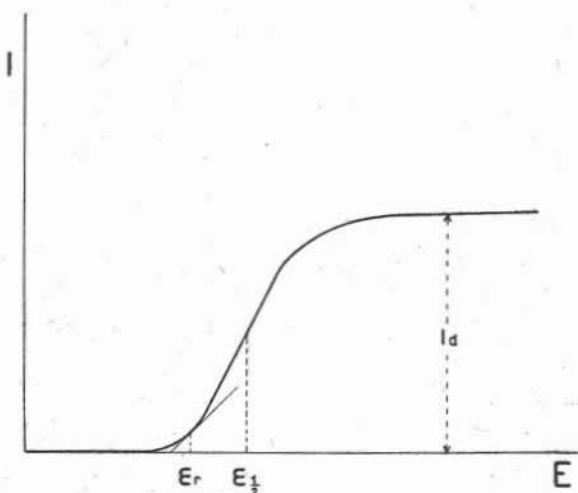


Fig. 2 — Da G. Semerano.

ziometro rotante P. Da questo potenziometro, mediante un contatto strisciante, si preleva la tensione polarizzante da applicare al circuito della cella elettrolitica della quale B è generalmente il catodo e D l'anodo (K è il capillare che fornisce le gocce). G è il galvanometro a specchio S; le deviazioni della bobina vengono rilevate sulla carta fotografica F contenuta nel cilindro fotografico L, munito di fenditura longitudinale g , per mezzo della luce proveniente dalla lampada L_1 e riflessa dallo specchio S. La carta F viene

fatta ruotare venti volte più lentamente del potenziometro P per mezzo dello stesso motore M e di adatta demoltiplica.

Le curve di polarizzazione sono del tipo rappresentato dalla figura 2: le tensioni applicate alla cella, E , sono riportate sulle ascisse, le intensità di corrente, I , sulle ordinate. Le curve hanno un andamento rettilineo e praticamente orizzontale fino ad una tensione, E_r , alla quale si inizia

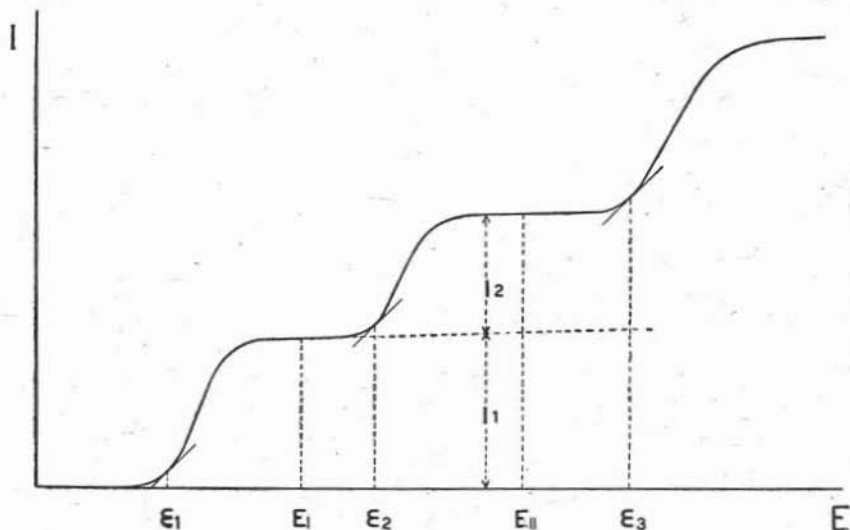


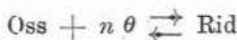
Fig. 3 — Da L. Riccoboni.

il processo di riduzione (più raramente di ossidazione: quando cioè l'elettrodo a gocce si comporta da anodo). Si ha allora un notevole passaggio di corrente che aumenta fin tanto che le immediate vicinanze dell'elettrodo a gocce non vengano notevolmente impoverite nella specie chimica che agisce da depolarizzatore. Questa raggiunge infine l'elettrodo soltanto per diffusione e la corrente si mantiene allora costante, i_d , fino al potenziale a cui si origina un altro processo di depolarizzazione (fig. 3). Il corrispondente salto della curva viene detto « gradino polarografico ».

La velocità di diffusione del depolarizzatore verso l'elettrodo è una funzione della composizione chimica della soluzione e della sua temperatura, costante quindi per ogni esperienza. Anche l'intensità di corrente, i_d , che viene chiamata « corrente di diffusione », è perciò, in date condizioni, costante e proporzionale alla concentrazione delle sostanze depolarizzatrici.

L'analisi polarografica quantitativa si serve di questo fatto confrontando la concentrazione, cioè l'intensità della corrente di diffusione della « curva di analisi », con quella di una soluzione di noto titolo della sostanza da dosare la cui curva viene rilevata in condizioni identiche (« curva di taratura »). In conclusione, la tensione alla quale avviene l'aumento rapido di corrente, o meglio quella di semigradino, $\varepsilon_{1/2}$, caratterizza il tipo, cioè la natura, della specie depolarizzatrice presente nella soluzione analizzata; l'altezza del salto (gradino polarografico) dipende dalla concentrazione della specie indicata.

Infatti, l'equazione generale che lega l'intensità media di corrente, $\bar{i}$, con il potenziale, ε , applicato all'elettrodo, nel caso di un processo reversibile di ossido-riduzione:



è:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_{d\text{Oss}} - \bar{i}}{\bar{i} - \bar{i}_{d\text{Rid}}} \sqrt{\frac{D_{\text{Rid}}}{D_{\text{Oss}}}},$$

nella quale ε_0 è il potenziale normale di ossido-riduzione, $\bar{i}_{d\text{Oss}}$ la corrente di diffusione catodica, quella cioè dovuta alla riduzione della sostanza ossidante Oss, $\bar{i}_{d\text{Rid}}$ la corrente di diffusione anodica, quella cioè dovuta all'ossidazione della sostanza riducente Rid, D_{Oss} e D_{Rid} i corrispondenti coefficienti di diffusione delle due sostanze e R, I e F hanno il solito significato elettro-chimico.

Per definizione, al punto di mezzo del gradino,

$$\bar{i} = \frac{\bar{i}_{d\text{Oss}} + \bar{i}_{d\text{Rid}}}{2};$$

tenuto conto, inoltre, del fatto molto frequente che $D_{Oss} = D_{Rid}$, ne risulta in definitiva per il potenziale dal punto di semigradino:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon_0.$$

Esso è quindi caratteristico, come si è detto, della specie chimica interessata, dato che così si verifica per ε_0 .

Per quanto si riferisce, invece, al valore della corrente di diffusione, $\bar{i}_d$, la teoria dà l'espressione, verificata in seguito sperimentalmente:

$$\bar{i}_d = k n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

nella quale $\bar{i}_d$ è espressa in μA , C (concentrazione di Oss o Rid, a seconda che si tratti della parte catodica o anodica del gradino) in m Mole/l., D (coefficiente di diffusione corrispondente) in $cm^2/sec.$, m (velocità di efflusso del Hg dal capillare) in $mgr./sec.$, t (periodo di gocciolamento del Hg) in $sec.$ e k è una costante che, nelle condizioni ordinarie di temperatura ambiente, vale 605.

A parità di tutte le altre condizioni si può scrivere quindi

$$\bar{i}_d = K C.$$

L'altezza del gradino, che può essere anche soltanto catodico o anodico, a seconda che manchi inizialmente nella soluzione la sostanza Rid o la Oss, è quindi, a parità di tutte le altre condizioni, esattamente proporzionale alla concentrazione della sostanza interessata al processo elettrodo.

Dal punto di vista pratico l'analisi polarografica viene quindi eseguita, per sommi capi, nel modo seguente:

Il campione in esame viene portato in soluzione in modo opportuno e la soluzione ottenuta viene aggiunta, in determinati rapporti in volume, ad una cosiddetta « soluzione base », ad una soluzione, cioè, adatta a fornire per determinati elementi, gradini ben formati (e quindi esat-

tamente misurabili) e di posizione ben fissata sulla scala delle tensioni.

Il confronto dell'altezza del gradino ottenuto con i dati della curva di taratura ricavata in condizioni identiche, o facilmente riconducibili con calcoli semplici, a quelle del rilevamento della curva di analisi, permette senz'altro il calcolo della percentuale cercata per gli elementi riconosciuti in base alla posizione del loro gradino sulle ascisse (tensioni) del polarogramma ottenuto.

Qualche altra volta, invece, essendo stata verificata la linearità del diagramma $\bar{i}_d/C$, si preferisce rifare il rilevamento del diagramma della soluzione in esame dopo aver aggiunto ad essa una nota quantità dell'elemento da dosare. Il calcolo della percentuale risulta dall'aumento prodotto dall'aggiunta sull'altezza del gradino. Nelle pagine che seguono sarà indicata qualcuna delle equazioni che permettono questo calcolo.

Per maggiori particolari sull'argomento si rimanda ai lavori citati nella bibliografia (1, 2).

Si descriveranno invece dettagliatamente i procedimenti finora proposti per le determinazioni analitiche che interessano la mineralogia. Nella loro enumerazione si è creduto utile raccogliere le prescrizioni in base all'elemento predominante nel minerale.

Minerali di ALLUMINIO.

Determinazione del titanio nel caolino e nelle bauxiti.

Metodo di A. M. ZAN'KO, B. A. HELLER e L. D. NIKITIN (5).

0,3 gr. di campione si trattano con una miscela di acido fluoridrico e di acido solforico; separato il residuo insolubile per filtrazione, lo si fonde con bisolfato di potassio, sciogliendo il prodotto della fusione nel primo filtrato, si porta tutto in pallone tarato da 50 cmc., dove si aggiungono 0,5 cmc. di soluzione 0,4 n. di solfato ferroso, e si

porta a volume. 10 cmc. della soluzione vengono posti in cella col mercurio anodico e privati dell'ossigeno facendo gorgogliare azoto per circa 5 minuti; si sciolgono poi 0,5 gr. di acido tartarico e si rileva la curva.

Per le bauxiti si può anche sciogliere il campione in acido cloridrico a caldo; il residuo insolubile si filtra, si calcina, si tratta con acido fluoridrico, si fonde con bisolfato di potassio e si scioglie nel primo filtrato. Si evapora poi fino a un po' meno di 50 cmc. e si porta a volume in palloncino tarato.

In presenza di grandi quantità di ferro, come in alcune bauxiti e nei minerali ferrosi, è necessario, per dosare il titanio, ridurre il ferro; ciò si può fare con mercurio metallico che, in soluzione acida, reagisce con lo ione Fe^{3+} secondo l'equazione:



A questo scopo la soluzione in esame viene agitata in cella con il mercurio anodico per circa 5 minuti, fino a scomparsa della colorazione del Fe^{3+} (si asporta così contemporaneamente l'ossigeno dalla soluzione); si aggiunge poi acido tartarico e si polarografa.

Minerali di CALCIO.

Determinazione di piombo, zinco e manganese nello spato calcareo.

Metodo di M. STRAUMANIS e A. DRAVNIKS (6).

In una capsulina di vetro di Jena (diametro 5 cm.) si coprono 0,500 gr. di carbonato con acqua distillata; si aggiunge quindi a goccia a goccia acido cloridrico semiconcentrato fino a completa soluzione del campione. Per allontanare l'acido in eccesso, si evapora la soluzione a secchezza su bagno di sabbia, si lascia raffreddare un po' e si aggiunge 1 cmc. di acqua distillata, si porta a temperatura

ambiente e si polarografa. Piombo, zinco e manganese danno gradini distinti e bene formati a $-0,46$, $-1,06$ e $-1,53$ V.

Non è necessario eliminare l'ossigeno dalla soluzione, data l'elevata concentrazione in cloruro di calcio. Piombo e zinco si trovano generalmente in piccola quantità ($Pb < Zn$), il manganese oscilla invece in limiti molto larghi. Il diagramma di taratura indica che l'altezza del gradino del manganese è proporzionale alla concentrazione e può essere usato col $\pm 5\%$ di esattezza anche per il calcolo delle percentuali di zinco e piombo, qualora si tenga debito conto della differenza dei pesi atomici dei tre elementi. Tempo necessario, dalla pesata del campione al calcolo dell'analisi: 1 ora.

Minerali di FERRO.

Determinazione del ferro.

Metodi di Ju. S. LJALIKOW (7).

0,5 gr. di minerale si sciolgono in 15-20 cmc. di acido cloridrico, si ossida la soluzione con clorato di potassio e si evapora fino a secchezza. Dopo raffreddamento si scioglie il residuo secco in 10-15 cmc. di acido cloridrico, si diluisce con acqua bollente e si filtra in un pallone tarato da 500 cmc. Il residuo insolubile viene lavato, calcinato e pesato come tale. Al filtrato nel pallone tarato si aggiunge una soluzione di 1,5-2 gr. di acido citrico o tartarico, si neutralizza la soluzione con ammoniaca e se ne aggiunge un eccesso di 2-3 cmc.; si porta a volume, si agita, si versa una parte della soluzione nella cella da elettrolisi e si polarografa.

Per un'analisi rapida si sciolgono gr. 0,1 del minerale in 15-20 cmc. di acido cloridrico, si ossida con clorato di potassio e si fa bollire fino ad eliminazione del cloro. Si porta la soluzione in un pallone tarato da 100 cmc. si raffredda, si aggiunge acido citrico e un eccesso di ammoniaca, si porta a volume e si polarografa senza curarsi del precipitato di acido silicico.

Secondo l'A., il dosamento del ferro con il primo metodo può essere compiuto in circa 30 minuti, con il metodo rapido in soli 15 minuti.

Misurando l'altezza del gradino con un'approssimazione di 0,5 mm. il dosamento del ferro può essere eseguito con una precisione di $\pm 0,5$ mgr. Di conseguenza per i minerali con un contenuto totale in ferro del 50%, l'errore relativo è di 1%, quello assoluto di 0,5%.

Determinazione rapida di rame, piombo e zinco nei minerali solubili.

Metodo di G. SEMERANO e di V. CAPITANIO (8).

Gr. 0,5 di minerale si trattano con 3 cmc. di acido cloridrico concentrato e qualche cristallo di clorato di potassio, si scalda leggermente per qualche minuto, si aggiungono quindi 2 cmc. di acqua e si fa bollire fino a soluzione completa del campione. Si aggiungono poi 5 cmc. di acqua, 10 cmc. di una soluzione 4 n. di cloridrato di idrossilammina, 3 gocce di una soluzione n./100 di fucsina e si fa bollire per un minuto in corrente di anidride carbonica; il riscaldamento è accompagnato da uno sviluppo di bollicine di azoto. Si raffredda e si sottopongono 10 cmc. della soluzione ottenuta all'analisi polarografica; si aggiunge quindi un piccolo volume di una soluzione concentrata (ca. n./10) di sali di rame, piombo e zinco di noto titolo e si ripete l'analisi polarografica con le stesse modalità di prima.

Il tempo richiesto per determinazioni in serie si può considerare così ripartito:

pesata del campione	2 minuti
soluzione del campione	5 minuti
riduzione del ferro allo stato ferroso . . .	5 minuti
rilevamento delle curve polarografiche . . .	10 minuti
sviluppo, fissaggio e lavaggio del polarogramma	3 minuti
misura dei gradini e calcolo delle percentuali	5 minuti
Totale	30 minuti

Minerali di ITTERBIO.

Determinazione dell'itterbio nelle miscele di terre rare.

Metodo di H. A. LAITINEN e W. A. TAEBEL (9).

Si sciolgono circa 2 gr. della miscela degli ossidi in 15 cmc. di acido cloridrico 6n., si porta la soluzione al volume di 100 cmc. in palloncino tarato; si passano 10 cmc. di questa soluzione in un palloncino da 50 cmc., si aggiunge una goccia di rosso di metile, si titola con idrato di ammonio 0,5 n. usando per confronto 25 cmc. di cloruro di ammonio contenenti una goccia di indicatore. Si aggiunge quindi alla soluzione in esame una quantità di cloruro di ammonio n. sufficiente a rendere la soluzione definitivamente 0,1 n. in cloruro di ammonio, dopo diluizione a 50 cmc.; si sottopone quindi all'analisi polarografica. Determinazioni eseguite con euxenite, fergusonite, samarskite fornirono risultati di esattezza non inferiori a quelli spettroscopici ($\pm 15\%$!).

Aggiungendo di proposito itterbio alla miscela degli ossidi, l'aumento in altezza del gradino risulta esattamente eguale a quello calcolabile, per la fergusonite, minore di poco invece per la samarskite, dimostrando così che in quest'ultimo minerale c'è qualche componente che interferisce con l'itterbio.

Il metodo su riportato fornisce dunque risultati soddisfacenti nell'analisi delle terre dell'ittrio, ma non in quella delle terre del cerio. Lo xenotimo e la cerite non fornirono gradini polarografici dell'itterbio, che però doveva ritenersi presente dati i risultati dell'analisi spettrografica; si notava soltanto un aumento di corrente a potenziale meno negativo che negli altri campioni. È dubbio se il fenomeno debba ascriversi all'azione di qualche altro componente presente nel minerale analizzato. Il dosamento dell'itterbio procede tanto meglio quanto minore è la quantità di samario presente; se la concentrazione dell'itterbio è superiore al 25%, i gradini che esso fornisce sono bene sviluppati.

Anche Holleck (10) si è occupato della determinazione dell'itterbio in varie miscele di terre rare. Egli ha illustrato i vantaggi che il metodo polarografico presenta di fronte a quelli ottici röntgenografici.

Minerali di MANGANESE.

Determinazione del rame, nichelio, cobalto e ferro nella pirolusite.

Metodo di M. A. PORTNOV e G. I. SUSCHENTSOVA (11).

Gr. 10 ca. di campione si sciolgono in 40-50 cmc. di acido cloridrico (1 : 14); si versa il liquido in un pallone tarato da 100 cmc. e si porta a segno. Se rimane un residuo insolubile lo si lascia depositare e si adopera la soluzione limpida sovrastante.

Determinazione del rame, nichelio e cobalto.

In una cella da 100 cmc. di capacità si introducono 10 cmc. della soluzione limpida, si aggiunge ammoniacca al 25%, fino a odore persistente (circa 5 cmc.), si agita e si aggiungono rapidamente 10 cmc. di una soluzione di carbonato di ammonio 2 n., ammoniacca al 25% nel rapporto di 4 : 1, 4 gocce di una soluzione di gelatina all'1% e alcuni cristalli di solfito di sodio. Si chiude la cella, si agita energicamente e si lascia riposare per 10-15 minuti.

Contemporaneamente si prepara una soluzione campione con un contenuto noto di rame, nichelio, cobalto e manganese corrispondente al contenuto medio della pirolusite e si aggiungono successivamente gli stessi reattivi. Le due soluzioni si polarografano l'una dopo l'altra. Per il calcolo si rimanda al lavoro originale.

Determinazione del ferro.

A 25 cmc. della soluzione si aggiungono 10-15 cmc. di una soluzione di acido tartarico al 10%, una puntina di spatola di solfito di sodio anidro e si fa bollire per 15

minuti (eliminazione di anidride solforosa riconoscibile dall'odore). Si aggiunge quindi una miscela di carbonato e idrato di ammonio fino a che permane l'odore di ammoniaca e si porta al volume di 50 cmc., si prelevano 10-15 cmc. di soluzione e si polarografa.

Minerali di MOLIBDENO.

Determinazione del molibdeno.

Metodo di E. A. KANEWSKIJ e L. E. SCHWARZBURD (12).

Il metodo si basa sulla fusione alcalina dei minerali, che consente di portare in soluzione il molibdeno lasciando indisciolti ferro, manganese, piombo, bismuto e altri elementi che turbano la determinazione del molibdeno.

In un crogiolo si fondono dapprima 2 gr. di alcali, si lascia raffreddare, si aggiunge la quantità pesata di minerale; si rifonde la massa, si raffredda di nuovo, si aggiunge una quantità pesata di perossido di sodio e dopo fusione si liscivia la massa fusa con acqua bollente.

La soluzione viene ora portata in una capsula di porcellana e si fa bollire con acqua ossigenata per alcuni minuti per liberare la soluzione dal manganese e per scacciare l'eccesso di acqua ossigenata. Si trasporta la soluzione nel palloncino tarato, si porta a volume e si filtra. A 5 cmc. di questa soluzione si aggiungono 3 cmc. di acido fosforico all'88%, si fa gorgogliare idrogeno per 15 minuti e si polarografa; si aggiunge poi un determinato volume di una soluzione 10^{-3} m. di molibdato di ammonio e si torna a rilevare il secondo gradino sempre in ambiente di idrogeno.

Il calcolo della percentuale di molibdeno si fa con l'equazione:

$$\text{gr. Mo in 1 cmc.} = \frac{h_1}{h_2 - h_1} \frac{v_t}{v_1} \cdot 0,000096$$

da cui:

$$\% \text{ Mo} = \frac{h_1}{h_2 - h_1} \frac{V_t \cdot 0,000096 \cdot 100}{v \cdot a} \quad (1)$$

dove:

- h_1 = altezza del gradino della soluzione in esame,
- h_2 = altezza del gradino dopo aggiunta della soluzione tipo,
- v = cmc. di soluzione del minerale molibdico diluiti a un volume v_1 mediante aggiunta di acido fosforico e di soluzione titolata,
- v_t = volume della soluzione titolata aggiunta,
- v = volume totale della soluzione del minerale molibdico,
- a = pesata del minerale.

Poichè per le analisi si prende di solito un volume determinato e talvolta anche una determinata pesata (a), la (1) assume l'aspetto semplice (2) o (2')

$$\% \text{ Mo} = K \frac{h_1}{h_2 - h_1} \quad (2)$$

$$\% \text{ Mo} = \frac{K_1}{a} \frac{h_1}{h_2 - h_1} \quad (2')$$

dove K e K_1 sono costanti.

Il tempo necessario per una serie di 5 determinazioni è di 2 ore. L'errore medio per 10 determinazioni eseguite in 2 serie fu del 2,3%; per 3-5 determinazioni in parallelo, del 5% circa, per contenuti di molibdeno compresi fra 0,005 e più del 50%.

Il metodo non offre vantaggi di fronte al metodo colorimetrico, ma è adatto per una determinazione rapida del molibdeno in concentrati al 30-60% di molibdeno, quando il metodo colorimetrico dà maggiori errori e il ponderale è troppo lungo.

Grandi quantità di alluminio e di altri elementi non influenzano l'altezza dei gradini del molibdeno. Con i minerali si ha spesso variazione del primo gradino del molibdeno per l'interferenza di altri elementi (probabilmente, più di tutti, l'antimonio).

Minerali di NICHELIO.

Determinazione del rame e del nichel nei minerali.

Metodo di E. VARASOVA (13).

1 gr. ca. del minerale si tratta 2 volte con acqua regia e si evapora con acido cloridrico. Poichè il ferro contenuto nel minerale dà un gradino all'inizio della curva, e in tal modo turba la determinazione del rame, occorre eliminarlo in precedenza dalla soluzione. Si precipita quindi il ferro con ammoniaca e la soluzione col precipitato si porta in un palloncino tarato da 250 cmc., si preleva poi un campione del liquido limpido sovrastante al precipitato, si elimina l'ossigeno con l'idrogeno e si polarografa.

Sia rame che nichel formano complessi che si determinano bene. Il rame fornisce 2 gradini, uno subito all'inizio della curva, l'altro a ca. $-0,4$ V.; per la determinazione si usa solo il secondo gradino e si incomincia perciò la polarizzazione delle soluzioni a partire da $-0,15$ V.

La stessa determinazione è stata ripresa più recentemente da A. A. Pletenev e T. V. Aref'eva (14) che hanno elaborato un procedimento non molto dissimile da quello dell'A. precedente. Siccome esso, a differenza di quest'ultimo, è stato descritto dettagliatamente si ritiene conveniente riportarlo integralmente.

Si tratta 1 gr. di campione con 15 cmc. di acido cloridrico concentrato + 5 cmc. di acido nitrico concentrato, si evapora sino a fumi dopo aggiunta di 15 cmc. di acido solforico 10 n. Si scioglie in acqua e si porta a un determinato volume dopo aver reso la soluzione ammoniacale per precipitare l'idrato ferrico. Si filtra e ad una aliquota di 5 cmc. si aggiungono 10 cmc. di una soluzione preparata da 100 cmc. di ammoniaca concentrata + 200 gr. di cloruro ammonico e acqua fino a 1 litro. Si aggiungono 5 gocce di soluzione di colla all'1% e si rileva il polarogramma. Il rame si deposita a $-0,4$ — $-0,45$ V e il nichel

a - 1,0 — - 1,15 V. I risultati ottenuti per il nichel sono soddisfacenti, non così quelli per il cobalto.

Determinazione del nichel.

Metodo di P. W. WEST e J. F. DEAN (15).

Gr. 0,5 di minerale vengono fatti digerire per 30 minuti con 25 cmc. di acido cloridrico (1:1). Si evapora per allontanare l'eccesso di acido, si estrae con acqua bollente e si filtra la silice; si porta quindi a volume in un palloncino da 50 cmc. Dopo aver bene mescolato il campione, si pipettano 10 cmc. del liquido entro un palloncino da 50 cmc., si aggiungono 25 cmc. di fluoruro di sodio m. e 0,5 cmc. di gelatina al 0,2% (preparata di fresco ogni giorno), si porta a volume con acqua distillata e si mescola. Si filtra attraverso carta di media grana, si scartano i primi 10 cmc. (data la tendenza degli ioni nichel a venire adsorbiti dalla carta da filtro) e si elettrolizza un volume conveniente del filtrato. I minerali che passano difficilmente in soluzione col procedimento su descritto possono venire disciolti attaccandoli con perclorato di potassio e acido nitrico o per fusione con bisolfato di potassio.

I campioni analizzati dagli AA. erano pirrotiti nicheliferi e contenevano oltre a nichel, grandi quantità di ferro, silice, solfuri e piccole quantità di rame; assente invece il cadmio. Tutte le analisi furono eseguite senza altre separazioni oltre quella del ferro.

Minerali di STAGNO.

Determinazione dello stagno.

Metodo di I. P. ALIMARIN, B. N. IVANOV-EMIN e S. M. PEV-ZENER (16).

Il potenziale di riduzione normale dello stagno in una soluzione di acido cloridrico 6 n. è - 0,5 V. Anche 0,006

mgr. di Sn possono essere determinati polarograficamente in 10 cmc. di soluzione.

Si fondono 3 gr. del campione con perossido di sodio, si scioglie tutto in acqua e da una parte della soluzione si precipitano i cationi del secondo gruppo con acido solfidrico in presenza di acido solforico e acido tartarico. Si sciolgono i solfuri di stagno e arsenico con una soluzione di bisolfuro di sodio, si filtra e si precipita solfuro di stagno e pentasolfuro di arsenico con acido acetico. Si scioglie il precipitato in acido nitrico + acido solforico e si evapora fino a fumi. Si lascia raffreddare e si diluisce fino a 100 cmc. con acido cloridrico 6 n. Si prendono 20 cmc. per la determinazione polarografica.

Per maggiori particolari si rimanda all'articolo originale.

Minerali di TITANIO.

Determinazione del titanio.

Metodo di S. ZELTZER (17).

Si fonde il minerale con 6 parti di bisolfato potassico e si scioglie il prodotto della fusione in acido solforico n./10 (per 1 gr. di rutilo, 100 cmc. di acido).

Alcuni cmc. della soluzione si pongono in una cella elettrolitica contenente già il mercurio anodico e si liberano dall'aria disciolta e dalle tracce di anidride solforosa e di platino, dovute al processo di fusione, per prolungato gorgogliamento di idrogeno. Si rileva quindi il polarogramma da $-0,8$ V. a $-1,8$ V.

Elementi che accompagnano spesso il titanio nei suoi minerali e si separano da esso con difficoltà, come cromo, ferro e alluminio, hanno il potenziale di deposizione tanto differente da non interferire nella determinazione del titanio.

Il metodo è stato provato dall'A. per minerali come il rutilo, l'anatasio, la ittriotitanite e la brookite.

Minerali di VANADIO.

Determinazione del vanadio nella vanadinite.

Metodo di S. ZELTZER (17).

Si scioglie il minerale in acido cloridrico 2 n. e si diluisce 10 volte con acqua; una gran parte del piombo presente precipita così come cloruro. Si elettrolizza la soluzione; il polarogramma relativo mostra distintamente il gradino del piombo seguito da quello del vanadio a $-0,84$ V.

Minerali di ZINCO.

Determinazione del bismuto, cadmio, indio, tallio, piombo, rame, arsenico, antimonio e stagno nelle blende.

Metodo di S. MORGANTE (18).

Si elettrolizzano dapprima 2 cmc. di acido cloridrico 1 n. nei quali sono disciolti 0,2 gr. di blenda; si rilevano così i gradini del bismuto, della somma piombo + tallio e di quella di cadmio + indio. Successivamente, con opportuna diluizione e saturazione con acido solfidrico (precipitazione del cadmio), dalla persistenza di un gradino al potenziale di deposizione della somma cadmio + indio si deduce la presenza dell'indio.

In seguito su gr. 0,5 di blenda si fa una separazione dei vari elementi secondo i metodi dell'analisi ponderale ordinaria: la soluzione ottenuta sciogliendo in acido nitrico i solfuri insolubili in solfuro ammonico viene evaporata a secchezza e il residuo ripreso con una soluzione 0,5 m. di citrato acido di sodio, dosando nel liquido risultante rame, bismuto, piombo e cadmio; il tallio viene dedotto per differenza dell'altezza del gradino globale piombo + tallio e da quello del piombo nella soluzione citrica. Arsenico, antimonio e stagno si dosano poi in soluzione fortemente cloridrica una volta riprecipitati dalla soluzione in solfuro ammonico.

Determinazione del cadmio.

Metodo di R. KRAUS e J. V. A. NOVÁK (19).

gr. 0,5 di minerale (ad es. blenda), finemente polverizzato, vengono riscaldati con 5 cmc. di acido cloridrico concentrato in un palloncino tarato da 25 cmc., dapprima debolmente, poi più energicamente, fino a completo svolgimento dell'idrogeno solforato. Dopo 10 minuti di riscaldamento si riduce per ebollizione a metà il volume della soluzione. Si porta quindi in soluzione il residuo insolubile aggiungendo da 0,5 a 1 cmc. di acido nitrico concentrato, a seconda della quantità del residuo, e si riscalda fino ad ottenere una soluzione limpida. Dopo raffreddamento si aggiungono 5 gocce di una soluzione satura di solfito sodico e si precipitano il ferro e il piombo per aggiunta di 10 cmc. di ammoniaca concentrata contenente anch'essa 5 gocce della soluzione satura di solfito.

Si aggiungono alla soluzione 0,5 cmc. di una soluzione acquosa al 0,5% di gelatina e si porta al volume di 2,5 cmc. con una soluzione di solfito sodico ca. 0,01 M. Si lascia in riposo finché il precipitato non si è depositato, ciò che avviene del resto rapidamente; dalla soluzione limpida sovrastante si prelevano 5 cmc. ca. che si pongono in una cella elettrolitica di ca. 10 cmc. di capacità (può servire allo scopo un comune bicchierino), polarografando direttamente all'aria.

Poiché il potenziale anodico per la soluzione ammoniacale di solfito è $-0,1$ V., il gradino del cadmio si presenta al potenziale apparente di $-0,7$ V.

La percentuale di cadmio nel campione viene calcolata usando una curva di taratura o ripetendo tutto il processo descritto dopo avere aggiunto al campione una quantità nota di cadmio prima della precipitazione con ammoniaca. Quest'ultimo procedimento è più consigliabile, specialmente per ridurre i notevoli errori che potrebbero derivare dall'adsorbimento e dall'occlusione del cadmio da parte del precipitato prodotto dall'ammoniaca.

Secondo gli AA. del metodo, l'errore medio nelle determinazioni non supera il 2%. La tabella seguente illustra alcuni risultati.

Soluzione	gr. di cadmio per litro	
	Risultato ponderale	Risultato polarografico
1	0,0193	0,0195
2	0,0483	0,0492
3	0,0193	0,0197
4	0,0483	0,0488

Le soluzioni 3 e 4, ad eguale contenuto di cadmio delle 1 e 2, diversificavano da queste per la presenza di rame e di un eccesso di zinco. I risultati ponderali sono generalmente un po' più bassi di quelli polarografici; ciò è da ascrivere alle perdite inevitabili di cadmio nelle numerose precipitazioni e nei lavaggi richiesti dal primo metodo.

Kraus e Novák hanno analizzato con risultati soddisfacenti numerosi campioni di blenda a contenuto di cadmio compreso fra 0,01% e 0,2%.

Determinazione del rame, cadmio e zinco.

Metodo di R. KRAUS e J. V. A. NOVÁK (19).

Per la determinazione del rame e cadmio si può seguire il metodo ora descritto, procedendo eventualmente con quantità doppie di minerali e di reattivi. I polarogrammi ottenuti mostrano prima del gradino del cadmio quello doppio del rame. Per la determinazione dello zinco si diluisce 100 volte la soluzione del palloncino tarato con una soluzione di cloruro di ammonio 2 n. in ammoniaca contenente solfito e si polarografa all'aria.

Determinazione di piombo, cadmio e zinco.

Metodo di R. KRAUS e J. V. A. NOVÁK (19).

Nei casi in cui il contenuto di rame sia piuttosto alto o si debba determinare il contenuto in piombo, si procede nel modo seguente :

1 gr. di blenda viene disciolto, per quanto è possibile, per ebollizione con 10 cmc. di acido cloridrico in un palloncino tarato da 50 cmc., aggiungendo eventualmente la quantità di acido nitrico strettamente necessaria. Dopo raffreddamento si introduce nella soluzione una lamina di alluminio purissimo di circa 0,2 gr.; tutto il ferro trivalente viene ridotto a bivalente e il rame separato allo stato elementare. Dopo completa soluzione dell'alluminio, la soluzione viene portata al volume di 50 cmc. con acqua bollita. A 5 cmc. del liquido si aggiungono 2 gocce di soluzione all'1% di gelatina e si polarografa in atmosfera di azoto. Il gradino del piombo si presenta a $-0,45$ V., quello del cadmio a $-0,6$ V.

Per determinare lo zinco, la soluzione ammoniacale preparata secondo Kraus e Novák deve venire diluita 50 volte con soluzione di cloruro ammonico e ammoniaca 2 n. ed elettrolizzata con bassa sensibilità del galvanometro. Il gradino dello zinco si presenta, come nell'analisi dell'ottone, a ca. $-1,0$ V.

Per la determinazione del piombo e del cadmio si può procedere però anche nel modo seguente :

Dopo soluzione dell'alluminio nel palloncino tarato, si aggiungono circa 30 cmc. di una soluzione al 10% di citrato o tartrato di sodio, idrato sodico finchè la reazione resta soltanto debolmente acida, si porta a volume e si polarografa in atmosfera di azoto. Il gradino del piombo si presenta a $-0,6$ V., quello del cadmio a $-0,8$ V.

Determinazione di rame, piombo e cadmio nelle blende ricche in ferro.

Metodo di R. STRUBL (20).

Si sciolgono 0,5 gr. di campione in una miscela di 10 cmc. di acido cloridrico concentrato e 10 cmc. di acido nitrico concentrato, si evapora a secchezza e si riprende con acqua portando al volume di 25 cmc. Si filtra e si fanno bollire 5 cmc. del filtrato con 10 cmc. di cloridrato di idrossilammina 4 n., si lascia raffreddare la soluzione in corrente di azoto e si polarografa.

Se è presente un eccesso troppo forte di rame, tale da non poter permettere il dosamento esatto degli altri componenti, dopo aver ridotto la soluzione con il cloridrato di idrossilammina, si può precipitare il rame come tiocianato rameoso che praticamente non occlude o adsorbe altri ioni.

Analogamente il piombo, se presente in grande eccesso, può essere eliminato per addizione di acido solforico.

Determinazione del rame, cadmio, zinco, piombo e ferro.

Metodo di A. A. KOZLOVA e M. A. PORTNOV (21).

Si tratta 1 gr. del minerale con 10 cmc. di acido cloridrico concentrato e un po' di clorato di potassio, si evapora 2 volte a secchezza dopo aver trattato con la stessa quantità di acido cloridrico concentrato, si porta quindi quanto è possibile in soluzione e si filtra dal residuo insolubile che viene lavato con acqua bollente. Si riscalda il filtrato assieme alle acque di lavaggio a 70-80°, si precipitano con ammoniaca il ferro e il piombo, si filtra e si lava.

La soluzione viene portata a 100 cmc. in pallone tarato; 10-15 cmc. di essa si pongono in cella, si aggiungono un cristallo di solfito sodico, 2-3 gocce di gelatina all'1% e si rilevano i gradini del rame, del cadmio e dello zinco

con sensibilità adatte del galvanometro (per i primi due si può provare con una sensibilità di $1-2 \cdot 10^{-7}$ amp./mm./m.; per lo zinco con una sensibilità $3 \div 5$ volte minore).

Il precipitato contenente ferro e piombo si scioglie in acido cloridrico e si porta la soluzione ottenuta al volume di 50 cmc. A 20 cmc. di questa soluzione si aggiungono $2 \div 3$ gr. di acido tartarico, una punta di spatola di solfito sodico anidro e si fa bollire fino a scomparsa dell'odore di anidride solforosa; dopo raffreddamento si trasporta la soluzione in un pallone tarato da 50 cmc., si aggiungono ammoniaca fino a odore persistente, $8 \div 10$ gocce della soluzione di gelatina, una punta di spatola di solfito sodico e si porta a volume con acqua. Si polarografa quindi una quantità arbitraria di questa soluzione, rilevando i gradini del piombo e del ferro (per il primo si può provare con una sensibilità del galvanometro pari a $7 \div 10 \cdot 10^{-8}$ amp./mm./m.; per il secondo con una sensibilità $7 \div 8$ volte minore).

In modo analogo si preparano e si analizzano i campioni necessari alle operazioni di taratura.

L'anodo impiegato può essere convenientemente anche di argento; i gradini risultanti per il rame, cadmio e zinco furono trovati della stessa altezza di quelli ottenuti con anodo di mercurio.

Un appunto da fare a questo metodo è che esso non dà eccessiva importanza alle quantità di gelatina e di ammoniaca impiegate; perchè il dosamento risulti esatto, è noto invece che queste quantità debbono essere tenute ben costanti e identiche a quelle usate nella preparazione delle soluzioni di taratura.

È conveniente inoltre che la precipitazione del piombo venga completata dall'aggiunta dell'ammoniaca e di un po' di carbonato ammonico, perchè l'idrato di piombo è sensibilmente solubile in ammoniaca.

Minerali vari.

Determinazione del piombo e dello stagno.

Metodo di S. YU. FAINBERG e E. M. TAL (22).

Si inumidiscono 0,2 gr. del minerale in una beuta da 100 cmc. con alcune gocce di acqua, si aggiungono 15 cmc. di acido cloridrico 6 n. e si lascia bollire per 20 minuti. Si filtra attraverso uno spesso filtro; si lava per decantazione 3 o 4 volte il precipitato ottenuto con piccole quantità di acido cloridrico 6 n. e si riuniscono il filtrato e le acque di lavaggio in un palloncino da 50 cmc. Per determinare il piombo si aggiunge 1 gr. di fosfito acido di calcio o di sodio alla soluzione contenuta nel palloncino, si riscalda finchè la soluzione si decolora per la riduzione del ferro trivalente, si lascia raffreddare e si aggiunge acido cloridrico 6 n. portando a segno; si trasporta una porzione della soluzione nella cella, si fa passare idrogeno per 10-15 minuti e si rileva un polarogramma con adatta sensibilità del galvanometro a seconda del contenuto di piombo.

Il residuo insolubile viene portato su di un filtro, lo si lava con acqua bollente fino a che si elimina l'ione cloro, lo si trasporta assieme al filtro in un crogiolo di ferro, si brucia il filtro a bassa temperatura, si raffredda, si aggiungono 2 gr. di idrato sodico, si riscalda leggermente finchè l'idrato sodico fonde (ca. 5-10 minuti), si mescola il fuso accuratamente parecchie volte, si aggiungono 0,5 gr. di sodio metallico (esente da ossido di sodio) al prodotto raffreddato ma ancora liquido e si riscalda il crogiolo per 5-10 minuti. Si trasporta il crogiolo col prodotto fuso ancora caldo in un bicchiere da 100 cmc. contenente ca. 10 cmc. di acqua calda, si estrae il fuso completamente, si toglie il crogiolo dal bicchiere, si lava con una minima quantità di acqua (non superare 20 cmc.), si trasporta la soluzione in un palloncino da 50 cmc., si aggiungono 15

cmc. di acido cloridrico concentrato in 2-3 volte, -1 gr. di fosfito bicalcico o bisodico, si riscalda fino a che il liquido si decolora, si raffredda e si aggiunge acido cloridrico concentrato (1:19) fino a segno. Si trasporta una parte della soluzione nella cella, si fa passare idrogeno per 10-15 minuti e si rileva un polarogramma (potenziale 2 V.; sensibilità galvanometrica 1:10; 1:20; 1:50; 1:100 a seconda del contenuto di stagno del campione). I risultati dell'analisi di piombo e stagno eseguite col metodo polarografico e per via chimica sono risultati con buona approssimazione gli stessi.

Determinazione del rame nelle rocce e nei terreni.

Metodo di D. P. MALYUGA (23).

Per mezzo dell'acido rubeanidrico come precipitante di gruppo è possibile separare il rame da soluzioni molto diluite (1:2.000.000) e determinare polarograficamente piccolissime quantità di rame contenute nelle rocce, nei terreni e negli organismi. Una debole soluzione ammoniacale di rame contenente il 0,5% di acido citrico e cloruro di sodio 0,002 n. è adatta per la determinazione. Il potenziale di scarica del rame è uguale a $-0,35$ V.

Ringrazio il prof. Semerano per avermi consigliato questo lavoro e messo a mia disposizione le fonti bibliografiche necessarie alla sua compilazione.

Padova, Istituto di Chimica Fisica dell'Università; Centro Studi di Polarografia e Centro Studi di Petrografia del Consiglio Nazionale delle Ricerche, marzo 1947.

BIBLIOGRAFIA

- 1) HEYROVSKY J.: Polarographie. Theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendungen der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode. Wien: Springer, 1941, 514 pag., 252 fig.

- 2) KOLTHOFF I. M. e LINGANE J. J.: Polarography, Polarographic Analysis and Voltammetry, Amperometric Titrations. New York: Interscience Publishers, 1941, 510 pag.
- 3) SEMERANO G.: Die polarographische Analyse reiner Metalle. Die Chemie 55, 351-356 (1942).
- 4) RICCOBONI L.: Titolazioni polarometriche. Atti R. Ist. Ven. Sci., Lett., Arti, 102, II, 797-842 (1943).
- 5) ZAN'KO A. M., HELLER B. A. e NIKITIN L. D.: Zavodskaja laboratorija, 9, 976-979 (1940).
- 6) STRAUMANIS M. e DRAVNIECKS A.: Z. analyt. Chem., 120, 168-177 (1940).
- 7) LJALIKOW JU. S.: Zavodskaja laboratorija, 7, 395-399 (1938).
- 8) SEMERANO G. e CAPITANIO V.: Atti R. Ist. Ven. Sci., Lett., Arti, 102, II, 229-235 (1943).
- 9) LAITINEN H. A. e TAEBEL W. A.: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., 13, 825-829 (1941).
- 10) HOLLEK L.: Z. analyt. Chem. 126, 1-8 (1943).
- 11) PORTNOV M. A. e SUSCHENTSOVA G. I.: Zavodskaja Laboratorija, 10, 462-464 (1941).
- 12) KANEWSKIJ E. A. e SCHWARZBURD L. E.: Zavodskaja Laboratorija, 9, 283-287 (1940).
- 13) VARASOVA E.: Zavodskaja Laboratoria, 6, 804-807 (1937).
- 14) PLETENEV A. A. e AREF'EVA T. V.: Trudy Vsesoyuz. Konferentsii Anal. Khim., 2, 457-461 (1943).
- 15) WEST P. W. e DEAN J. F.: Ind. Engng. Chem., analit. Edit., 17, 686-688 (1945).
- 16) ALIMARIN I. P., IVANOV-EMIN B. N. e PEVZENER S. M.: Trudy Vsesoyuz. Konferentsii Anal. Khim., 2, 471-492 (1943).
- 17) ZELTZER S.: Coll. Trav. Chim. Tchecoslovaquie, 4, 319-334 (1932).
- 18) MORGANTE S.: Periodico di mineralogia, 8 (1937), fasc. 1, 15 pag.
- 19) KRAUS R. e NOVÁK J. V. A.: Coll. Trav. Chim. Tchecoslovaquie, 10, 534-541 (1938).
- 20) STRUBL R.: Coll. Trav. Chim. Tchecoslovaquie, 10, 466-474 (1938).
- 21) KOZLOVA A. A. e PORTNOV M. A.: Zavodskaja Laboratorija, 9, 287-293 (1940).
- 22) FAINBERG S. YU. e TAL E. M.: Zavodskaja Laboratorija, 11, 631-634 (1945).
- 23) MALYUGA D. P.: Trav. lab. biogéochim. acad. sci. U. R. S. S., 7, 86-87 (1944).