

GIOVANNI SEMERANO

RECENTI APPLICAZIONI DELLA POLAROGRAFIA NEL CAMPO DELLA MINERALOGIA

La polarografia è un metodo elettrochimico di analisi quali- e quantitativa. L'applicazione che essa trova nel campo della mineralogia è, quindi, strettamente analitica. Per la sensibilità e la precisione, specialmente nella ricerca delle tracce, essa permette di risolvere delicati problemi geom mineralogici e petrografici che si basano sulla conoscenza della composizione chimica di minerali e rocce.

Alcune applicazioni mineralogiche della polarografia classica furono illustrate nel 1947 in una rassegna compilata, su mio incarico, da Pignataro; essa fu pubblicata sui Rendiconti della Società Mineralogica Italiana [1795] (*).

Questa comunicazione ha lo scopo di illustrare i risultati conseguiti negli ultimi anni con le tecniche polarografiche più recenti, le quali, come si avrà occasione di stabilire, permettono, oltre al dosamento delle tracce, anche quello di componenti presenti in percentuali piuttosto elevate e la risoluzione di numerosi casi di interferenza nelle determinazioni che la polarografia classica non era riuscita ad eliminare.

La maggior parte delle determinazioni analitiche già descritte sono state effettuate con l'elettrodo a goccia di mercurio, usato di solito come catodo, e il dispositivo polarografico di tracciamento delle curve di polarizzazione (potenziale/corrente).

Più di recente sono state apportate varie modifiche al micro-elettrodo di mercurio allo scopo sia di ottenere curve misurabili più facilmente (elettrodi multipli, a getto, a guaina, rotanti, ecc.) sia di poter eseguire l'elettrolisi a potenziali molto negativi (cappillari siliconati [4354]); sono stati usati inoltre altri tipi di mi-

(*) I numeri tra parentesi quadra si riferiscono alle citazioni della Bibliografia Polarografica pubblicata dal Centro di Polarografia del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

croelettrodo che, pur presentando parecchi dei vantaggi del solito elettrodo a goccia di mercurio, permettono però un'estensione del rilevamento a potenziali più positivi e un aumento della sensibilità del metodo, per l'agitazione più elevata della soluzione che essi realizzano. Si intende cioè parlare dei vari microelettrodi di platino rotanti o vibranti e di quelli costituiti da altri convenienti metalli; essi trovano largo impiego specialmente nelle titolazioni amperometriche di soluzioni estremamente diluite a temperatura ambiente o a caldo.

Per una trattazione esauriente e comprensibile delle varie tecniche polarografiche che hanno trovato applicazione in mineralogia, converrà partire dai metodi classici, sia pure nei loro aspetti e sviluppi più recenti. Converrà inoltre segnalare quegli esempi di determinazione analitica che, pur non essendo stati ancora estesi all'analisi mineralogica, hanno dato ottimi risultati nell'analisi di materiali a composizione molto simile a quella dei minerali e delle rocce o a quella dei vari gruppi analitici che si incontrano nell'analisi mineralogica ordinaria. Da ricordare a questo proposito le determinazioni dirette che si basano su di una sufficiente differenza e una conveniente successione dei potenziali di deposizione dei vari componenti dalle soluzioni che risultano dall'attacco del campione e dal loro trattamento con una opportuna soluzione-base. E' così, ad esempio, che si può effettuare la determinazione rapida del ferro e del piombo nei minerali di zinco [2923], del piombo [3741] e dell'indio [3553] nei materiali a base di berillio e dell'indio in presenza di un grande eccesso di alluminio, nonostante la notevole somiglianza di comportamento chimico di questi due ultimi elementi dalle soluzioni comuni delle forme trivalenti [3779].

Secondo lo stesso principio è stato dosato il Te nel Se ($10^{-4} \div 5\%$) [4021], l'ossigeno nelle acque bicarbonatate ferruginose, durante il loro invecchiamento [3785], e il germanio dopo averlo ridotto allo stato bivalente con ipofosfito sodico: l'interferenza esercitata da un eventuale eccesso di cloruri sul gradino anodico che esso fornisce da soluzione acida [2998] può essere eliminata complessando gli ioni Cl^- come CdCl_4^{--} ; quella di altri metalli, che accompagnano di solito il germanio, non è notevole. In condizioni accuratamente regolate, si possono determinare così concentrazioni di Ge(IV) fino a 10^{-6} M.

Recentemente è stata svelata la presenza del cadmio in alcuni

minerali di ferro nonostante che la spettrografia avesse dato un responso negativo [1953.109]

Naturalmente il trattamento chimico del campione da analizzare è effettuato spesso secondo norme precise intese a realizzare eventuali necessarie separazioni. E' così, ad esempio, che lo iodio può essere determinato nelle acque, nei terreni e nelle piante bruciando la parte organica o, se essa non è in eccesso, ossidando il campione con miscela cromico-solforica. Lo iodio si separa con un procedimento di distillazione e si ossida poi con ozono a iodato. Date le sei cariche in gioco nella riduzione dello iodato, che consentono una elevata sensibilità di determinazione, anche 0,5 γ di iodio possono essere dosati con buona precisione [3435].

Nella determinazione del litio nei silicati [3708], invece, si eliminano le interferenze dei metalli pesanti, che si riducono molto prima del litio, mediante un controllato arroventamento che trasforma i loro solfati in solfati basici e in ossidi insolubili. La soluzione base di idrato di tetraalchilammonio elimina poi le interferenze di altri componenti e consente un ottimo dosamento sia della somma Na+K, sia del litio.

In questo modo si poterono determinare in silicati, o altre sostanze di composizione simile, contenuti di litio anche di 0,05% accanto al 15% di potassio, rispettivamente al 10% di sodio, con una precisione di circa il 3% in un tempo di due ore.

Secondo lo stesso principio l'alluminio può essere separato da molti altri elementi metallici per fusione con Na_2CO_3 ed estrazione con acqua della massa fusa ([2013] e [2980]).

Procedimenti sistematici di analisi polarografica che hanno trovato applicazione in mineralogia sono stati proposti di quando in quando. Si ricordino qui quelli per la determinazione di tracce di metalli presenti nelle rocce [3052] e quelli per l'analisi delle miscele di metalli alcalini e alcalino-terrosi [3476].

Le numerose coincidenze di gradino che si osservano nelle soluzioni ordinarie non complessate dei comuni elementi inorganici esigono però molto spesso l'impiego di soluzioni-base accuratamente scelte, capaci di operare spostamenti notevoli nell'ordine dei singoli potenziali. E' così, ad esempio, che una soluzione base ammoniacale permette la determinazione di rame e nichel in materiali ferrosi (minerali, ceneri di pirite, ecc.) ([2956], [3304] e [3512]).

In modo analogo furono determinati zinco, rame, nichel e co-

balto in alcuni campioni di pirite di ferro separando la totalità del ferro con piridina in presenza di cloruro di piridinio oppure estraendo l'eccesso di ferro con etere (in adatte condizioni, due estrazioni sono sufficienti); in presenza di cobalto, il gradino dello zinco non è specifico [2736], ma lo zinco può essere dedotto per differenza da una determinazione del gradino totale e da quella del cobalto per via colorimetrica.

Le soluzioni di idrossidi alcalini permettono a loro volta la determinazione dell'oro [2831a].

Si passa così per gradi all'impiego delle soluzioni-base proposte più di recente che operano i predetti spostamenti e le conseguenti separazioni soprattutto in virtù della loro notevole capacità di formare complessi di diverso ordine di stabilità.

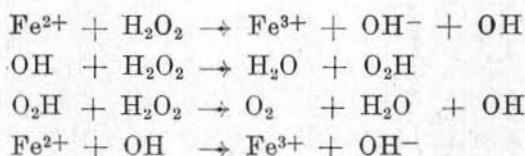
L'impiego di una soluzione a base di citrati permette un ottimo dosamento del ferro grazie al fatto che i complessi citrici di questo elemento sono inerti sia riguardo all'ossidazione all'aria che alla riduzione con il mercurio dell'elettrodo. Si hanno così ottimi gradini la cui altezza rimane costante per un lungo periodo di tempo. Percentuali di questo elemento comprese tra 10^{-3} e 2,5% in svariati materiali possono essere così dosate in modo soddisfacente [4005].

Il complesso con la trietanolamina rende possibile analogamente [4058] la determinazione di manganese e ferro in minerali ferrosi e in acque minerali.

L'esempio più notevole a questo proposito è rappresentato però certamente dall'uso nell'analisi polarografica dei vari complessi [4046]. E' così che sono stati dosati: lo zinco e il cobalto in presenza di forti concentrazioni di nichel [4047], tracce di tallio in presenza di un eccesso di piombo e rame [3587] [3590a], il molibdeno in materiali ricchi di wolframio e in minerali di molibdeno [3588a], il cobalto in presenza di piombo, rame e cadmio grazie alla posizione particolarmente favorevole del gradino fornito dal complexonato del Co (III) [4097], uranio nei minerali [3589a] e via di seguito [3537]. Lo zolfo di alcuni minerali è stato dosato convertendolo in ione solforico e quindi in solfato di bario; quest'ultimo in una soluzione contenente etilendiaminotetracetato d'argento, che fornisce due gradini, il primo dovuto agli ioni di argento liberi e il secondo agli ioni di argento complessati, fa crescere il primo gradino a spese del secondo in virtù della maggiore stabilità del complexonato di bario rispetto a quello di argento [4128].

Un caso analogo a quello del complexonato di argento è costituito dai complessi che l'alluminio forma con alcuni azocoloranti (violetto pontacromo SW = sale sodico del 5-solfo-2-ossi-*a*-benzeno-2-naftolo, ad es.). Il diagramma polarografico fornisce due gradini, il primo dei quali ha un'altezza proporzionale alla concentrazione del colorante libero in eccesso, il secondo un'altezza proporzionale alla concentrazione del complesso che il colorante forma con l'alluminio e quindi alla concentrazione dell'alluminio nel campione. L'altezza totale dei due gradini si mantiene costante variando il rapporto relativo colorante libero-complessato. Ciò può servire sia alla determinazione dell'alluminio [2980], sia al dosamento indiretto dei fluoruri, capaci di formare complessi stabili con l'alluminio e quindi di spostare il rapporto relativo dei due gradini di una soluzione tarata, contenente azocolorante e alluminio in rapporti convenienti, a favore del gradino del colorante libero [3987]. Il metodo può anche essere modificato in modo da divenire un metodo amperometrico per soluzioni molto diluite di ioni floridrici (v. più avanti).

Recentemente è stato utilizzato con vantaggio anche il fenomeno della notevole esaltazione dell'altezza dei gradini in seguito alla presenza nella soluzione di componenti capaci di operare una riformazione chimica del depolarizzatore che, come è noto, si consuma quasi completamente all'interfase elettrodo/soluzione durante il processo elettrodico. Tanto per spiegare sommariamente le cose, supponiamo che una soluzione contenga una piccola quantità di ioni ferrici in presenza di una notevole quantità di acqua ossigenata; facendo crescere il potenziale applicato al microelettrodo, gli ioni ferrici si riducono ben presto a ioni ferrosi dando luogo al noto gradino del ferro all'inizio delle curve di polarizzazione. L'impovertimento degli ioni ferrici all'interfase elettrodo/soluzione viene però automaticamente compensato in misura notevole grazie alla serie di reazioni consecutive seguenti.:

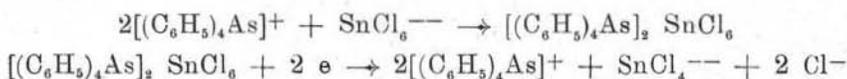


Dipende dalla velocità del processo di rigenerazione, in quale misura l'impovertimento interfasale possa essere compensato e di

conseguenza in quale misura il gradino venga esaltato. Per il ferro, l'effetto illustrato è piuttosto piccolo; sono noti però molti altri casi in cui la esaltazione del gradino può raggiungere valori dell'ordine di qualche migliaio di unità così che non riesce impossibile l'analisi di soluzioni molto più diluite di quelle assoggettate alla comune analisi polarografica. Così, ad esempio, i molibdati possono venire svelati fino a concentrazioni $10^{-7}M$ e i vanadati fino a $10^{-8}M$ da tamponi fosfatici a $pH = 5$; Mo, W, V, allo stato esavalente, danno gradini cinetici misurabili da soluzioni acide diluite ($10^{-6}M$). L'Os, allo stato ottavalente, può essere dosato anche in soluzione $2 \cdot 10^{-7}M$ [4321]. Recentemente è stata messa in evidenza un'azione analoga sui gradini del W (VI) anche da parte dell'acido perclorico in presenza di tracce di HCl [1953.176]. L'azione del Mo (IV) sulla riduzione dell'acido perclorico era stata del resto già utilizzata per il dosamento del Mo (0,002 : 7,0%) nei materiali ferrosi [3439].

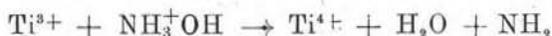
Anche la determinazione dello stagno, che spesso è notevolmente ostacolata dalla presenza di piombo, può essere effettuata con tecnica analoga in presenza di cloruro di tetrafenilarsonio che migliora la forma dei due gradini dello stagno.

L'azione catalitica si basa sulla rapida formazione e decomposizione dell'esaclorostannato di tetrafenilarsonio, più facilmente riducibile dell'esaclorostannato; avvengono cioè consecutivamente le seguenti due reazioni:



La presenza del piombo non influenza il primo gradino di diffusione catalitica, a meno che la concentrazione di esso non sia molto elevata; si ha così un ottimo metodo per svelare e dosare tracce di stagno tetravalente [3033].

Gli effetti cinetici permettono di dosare il titanio allorchè si opera in presenza di un eccesso di idrossilamina, capace di ossidare il titanio trivalente in soluzione ossalica all'atto della sua formazione all'elettrodo; la reazione di rigenerazione è la seguente:



Il radicale NH_2 , che si forma, reagisce con l'acido ossalico in eccesso; a un aumento dell'altezza del gradino del titanio tetravalente, proporzionale alla concentrazione del Ti, corrisponde una

diminuzione del gradino anodico del titanio trivalente. Il metodo è molto sensibile e permette il dosamento di piccole quantità di Ti in presenza di un eccesso di Fe (III) che viene ridotto dall'idrossilamina a Fe (II) [1952.106]; anche Cr, Mn e Al possono essere presenti, mentre invece Mo, W e grandi concentrazioni di V interferiscono.

L'aumento della sensibilità del metodo può essere conseguito, oltre che mediante influenze catalitiche, che costituiscono in definitiva un procedimento diretto, anche per via indiretta e precisamente con un arricchimento preliminare del componente da dosare in seguito alla sua separazione dagli altri costituenti il campione di partenza. E' così, ad esempio, che tracce di Th nei minerali possono essere determinate, con consumo trascurabile del campione, precipitandole in condizioni opportune sotto forma di iodato, ridisciogliendole in un piccolo volume di adatta soluzione base e assoggettandole quindi all'analisi polarografica [3508]. Il metodo risulta notevolmente sensibile anche per il fatto già ricordato dei 6 elettroni in gioco nella riduzione elettrolitica dello iodato. Analogamente, lo Zr può venire precipitato specificatamente con acido m-nitrobenzoico, del quale si sfrutta poi la riduzione allo stadio idrossilaminico; furono così dosate, con ottimi risultati, quantità di Zr dell'ordine dello 0,6% in presenza di circa il 3% di terre rare e di 3% di Zn [4214].

Per lo zolfo delle piriti si può effettuare la trasformazione in SO_4^{--} e misurare la depressione che si produce sul gradino del Pb in adatta soluzione base [3897].

L'As può venire isolato dal campione per distillazione come $AsCl_3$ o $AsBr_3$ che vengono raccolti in HNO_3 e ossidati alla forma pentavalente meno volatile. Dopo concentrazione della soluzione, riduzione dell'As allo stato trivalente con iodio e piosolfito potassico, si può ottenere un ottimo gradino lavorando in ambiente di H_2SO_4 e alcol etilico [3766].

Secondo lo stesso principio, i costituenti minori delle rocce possono venire estratti dalla soluzione di intacco, opportunamente tamponata, con soluzione cloroformica di ditizione e liberati poi dalla fase cloroformica con acido cloridrico. L'evaporazione della soluzione cloridrica fornisce un residuo contenente la totalità dei componenti da dosare; esso viene quindi trattato con le soluzioni base necessarie.

Sul dosamento in questo modo di Cu, Ni, Cr e Mn, e sulla possibilità di determinare anche Ag, Au, Zn, Hg, In, Ti, Pb, Bi, Co, riferiscono però più in dettaglio Cozzi e Vivarelli nella seguente comunicazione e si ritiene quindi sufficiente questo breve richiamo.

Per lo stagno, la separazione può venire effettuata allo stato di Sn Br₄ volatile [3463].

L'elettrolisi con rendimento teorico di corrente che caratterizza la tecnica polarografica, è stata applicata a partire dal 1943 [1215] su scala macroscopica, dando origine a quel ramo della polarografia noto col nome di coulombometria.

Una volta noto il diagramma polarografico di una soluzione, non è difficile procedere ad una analisi su scala ordinaria elettrolizzando la soluzione a potenziale controllato. E' possibile così eliminare dalla soluzione, o trasformare in uno stato di valenza che non disturba, componenti presenti in notevole eccesso e che, proprio perciò, pregiudicherebbero con la loro presenza la precisione o la possibilità di dosamento di componenti meno elettroattivi. La tecnica coulombometrica è stata così usata per separare su di un largo elettrodo di Hg i componenti che disturbano e ottenere quindi soluzioni da poter poi assoggettare tranquillamente all'esame polarografico ordinario. Si può ricordare a questo proposito la separazione consecutiva e la determinazione di Cu, Bi, Pb e Sn dalle loro miscele [3527] e la determinazione del Ti nelle rocce e nei minerali, da ambiente tartarico-solforico, che è esente dagli inconvenienti e dalle interferenze proprie del metodo colorimetrico ([3436] e [3864]).

In altri casi, la fase mercurica, che è stata usata invece per estrarre dalla soluzione in esame i componenti da dosare, viene distillata lasciando un residuo che può essere poi ridisciolto in un piccolo volume di adatta soluzione con i vantaggi del notevole aumento di concentrazione che ovviamente ne risultano. E' così, ad esempio, che possono essere concentrate e analizzate tracce di Ge [1919], e che furono concentrate, fino a renderle dosabili, le tracce di cadmio scoperte di recente in alcuni minerali di ferro [1953.109].

Altre volte la concentrazione dell'elemento da dosare avviene facendo precedere la polarografia dal passaggio della soluzione in esame attraverso una colonna cromatografica che separa e fissa in modo conveniente i vari componenti. E' così, ad esempio, che si

dosa l'U nei minerali dopo averlo estratto con etere allo stato di nitrato di uranile, aver fatto passare successivamente la soluzione attraverso una colonna cromatografica a cellulosa ed aver disciolto la zona della colonna che interessa. Sono state così analizzate varie sabbie monazitiche e alcuni minerali refrattari [3354].

Anche Lewis e Griffiths [3525] hanno separato i sali di uranile da 52 altri cationi usando tetraidrosilvano + 5% di HNO_3 e tetraidropirano + 7% di HNO_3 , determinando l'U nei minerali in quantità comprese fra 20 e 200 γ , ma servendosi della cromatografia su carta.

Talvolta, le coincidenze più apparenti che effettive delle diverse specie ioniche possono essere risolte con l'uso della polarografia derivativa [3598] che consiste nel tracciamento delle curve di dE/dE in funzione di E invece delle solite curve i/E : i gradini ordinari si trasformano allora in massimi di corrente e le differenze di potenziale corrispondenti alla fusione di gradini molto prossimi producono curve con due o più picchi di corrente la cui altezza può essere messa anch'essa in relazione semplice con la concentrazione della rispettiva specie ionica.

La polarografia differenziale, invece, rivela ancora curve corrente/tensione ma, a differenza della comune polarografia, impiega due celle di elettrolisi inserite in parallelo.

E' possibile così svelare le tracce che passano in un'adatta soluzione base impiegata per la soluzione del campione, per confronto con una soluzione base pura. Le complicazioni provenienti dall'uso di soluzioni base concentrate, che contengono sempre piccole quantità di impurezze e la costante presenza dell' O_2 atmosferico, vengono così automaticamente eliminate e si può impiegare una sensibilità maggiore dell'apparecchiatura. Inoltre:

1 - Lievi impurezze della soluzione base possono venire compensate.

2 - Il diagramma può essere esteso fino a potenziali più negativi, ciò che è vantaggioso per l'analisi di alcuni metalli leggeri.

3 - La determinazione di bassissime concentrazioni risulta facilitata dalla compensazione della corrente di carica del condensatore.

4 - La precisione dell'analisi polarografica risulta aumentata.

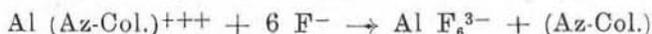
5 - E' possibile infine stabilire piccole differenze di concentrazione anche nel caso di soluzioni molto concentrate.

Per quanto si riferisce alle applicazioni nel campo mineralogico, si può considerare l'utile uso che vien fatto della polarografia derivativa per il dosamento degli alcalino-terrosi gli uni accanto agli altri e della polarografia differenziale per la determinazione diretta dell'alluminio e quella indiretta del magnesio [3641].

Si è avuto occasione di accennare in precedenza all'esistenza di un metodo polarografico di analisi che si potrebbe chiamare di titolazione polarografica e che è noto di solito col nome di titolazione amperometrica. Esso consiste, in definitiva, nel tracciamento, in modo discontinuo o continuo, di curve che riportano l'altezza dei gradini in funzione delle aggiunte alla soluzione in esame di opportuni reattivi precipitanti, complessanti, ossidanti o riducenti. Le curve ottenute, come le analoghe curve di titolazione conduttometrica, presentano punti singolari dalla cui posizione è possibile risalire alla concentrazione dell'elemento da dosare. A differenza però dell'analisi potenziometrica e conduttometrica, queste titolazioni possono essere effettuate in soluzione estremamente diluita così che non è raro il caso di metodi di titolazione amperometrica estremamente sensibili e precisi. Basti ricordare, per quello che interessa la mineralogia, la titolazione amperometrica del K con il dipicrilaminato sodico ([3614] [3720]), che permette di determinare il K anche in presenza di notevoli quantità di Na, Li e Ca ed altri elementi come Mg, Zn, Mn, Fe, Al che possono essere eliminati in precedenza, ad esempio, mediante o-ossichinolina.

La determinazione del Th nelle sabbie monazitiche, per titolazione con molibdato sodico [4304], quella dell'arsenico nei vetri e nei concentrati di minerali di volframio con Br₂ [3510] e quella dei silicati con Pb(NO₃)₂ [2263] appartengono pure a questo tipo di titolazione.

Come si è già detto, l'azione complessante esercitata dagli ioni floridrici sull'alluminio può dare luogo a un metodo di titolazione amperometrica in cui si riporta in un diagramma l'altezza del gradino dell'azocolorante (in questo caso il supercromo Garnet Y ≡ sale sodico del 5-solfo-2-ossibenzen-azo-resorcinolo) in funzione della quantità di soluzione di fluoruro aggiunta. L'alluminio si complessa secondo l'equazione:



Il primo gradino cessa di crescere quando tutto l'alluminio è stato complessato. La cospicua indipendenza del metodo da molti

dei più comuni componenti delle rocce e la possibilità di eliminare facilmente alcune possibili interferenze rendono certamente questo metodo veramente utile per la determinazione dei fluoruri [3782].

Un esempio di titolazione amperometrica in corto circuito, con elettrodo di riferimento fortemente negativo, è quello relativo alla determinazione dello zolfo nella pirite. Lo zolfo viene trasformato in ione solforico che viene poi titolato con nitrato di Pb di fronte a un elettrodo di riferimento di Zn metallico immerso in una soluzione di KCl saturo come anodo [1952.572].

Konopik e Szlaczka [3510] hanno determinato per via bromometrica quantità di As e Sb da pochi γ fino a 1000 γ con ottimi risultati. Le curve di titolazione hanno la forma a $_ /$ e l'aumento della corrente coincide con il più piccolo eccesso di Br_2 (miscela bromuro-bromato), svelabile a un microelettrodo di Pt a potenziale essenzialmente più positivo di quello di riduzione dell'ossigeno.

Come le titolazioni amperometriche corrispondono alla polarografia ordinaria, così alla coulombometria corrispondono le titolazioni coulombometriche; esse sono applicabili per l'analisi di soluzioni di composizione molto varia e vanno trovando sempre più favore nel campo della chimica analitica.

Con le titolazioni coulombometriche si evitano molte delle complicazioni che accompagnano la microchimica ordinaria, come per esempio, l'adsorbimento di ioni metallici su carta da filtro da soluzioni diluite, fenomeno che è stato messo particolarmente in evidenza per il piombo ([3667] [3668]).

Se si pensa che i moderni tubi elettronici permettono la misura di correnti dell'ordine di 60 elettroni al secondo, si comprende agevolmente come la limitazione del metodo non consista tanto nella misura della quantità di corrente impiegata per generare il reattivo quanto in quella di determinazione del P. E.. Ciò nonostante possono essere apprezzate quantità di reattivo dell'ordine di 10^{-12} e perfino 10^{-17} equivalenti [3794].

Tra i metodi soddisfacenti elaborati ci si limiterà a segnalare quello di determinazione degli ioni ferrosi con solfato cerico, del V nell'U con solfato ferroso, quello submicrochimico (10^{-3} — $5 \cdot 10^{-4}$ γ/cm^3 , con una precisione del $\pm 5\%$) di titolazione del permanganato con ioni ferrosi [3794].

Con questo metodo [4274] si possono dosare quantità di U anche notevoli; esso permette però anche il dosamento di tracce

di U in base alla riduzione di esso allo stato tetravalente con un riduttore a base di piombo [4274] o di amalgama di cadmio [4301] e alla successiva riossidazione dell' U allo stato esavalente mediante Br_2 generato elettroliticamente.

Prima di chiudere questa rassegna si devono ricordare infine alcuni recenti indirizzi dell'analisi polarografica rivolti a una notevolissima riduzione del tempo di rilevamento delle curve grazie all'introduzione di nuove tecniche che hanno esteso contemporaneamente le possibilità diagnostiche del metodo.

Un notevole progresso a questo riguardo è stato fatto con la sostituzione del galvanometro o degli altri strumenti indicatori, dotati di inerzia più o meno notevole, con l'oscillografo a raggi catodici.

La polarografia oscillografica, che rappresenta l'indirizzo più moderno della polarografia, fornisce rapidamente curve di vario tipo, come le solite $i = f(E)$, $di/dE = f(E)$ e inoltre curve del tipo $di/dE = f(t)$, $dE/dt = f(E)$, $E = f(t)$, $dE/dt = f(t)$, ma in condizioni che permettono uno studio più accurato e specifico dei processi che si compiono all'interfase elettrodo/soluzione.

Fra i vari procedimenti proposti vanno qui ricordati, in funzione della loro applicazione all'analisi minerale, quelli che forniscono le curve $i = f(E)$ secondo la tecnica di Delahay e quelli che danno invece le curve $E = f(t)$, $dE/dt = f(t)$, $dE/dt = f(E)$ secondo la tecnica di Heyrovsky.

Le curve secondo Delahay corrispondono alle comuni curve polarografiche, con la differenza che ai gradini si sostituiscono picchi di corrente la cui altezza può essere messa anch'essa in relazione con la concentrazione del rispettivo depolarizzatore.

Le curve secondo Heyrovsky $E = f(t)$ presentano stasi di potenziale caratteristiche della natura del depolarizzatore e che possono comparire sul ramo catodico e su quello anodico delle curve ad altezze differenti a seconda del grado di reversibilità del relativo processo elettrodico. L'ordine di comparsa dei tratti singoli è talvolta differente da quello della comune polarografia, ciò che permette la risoluzione di noti casi d'interferenza come quello del cadmio e dell'indio. Ciò consente, ad esempio, un rapido dosamento dell'In nei minerali di cadmio [4313].

Sulle curve $dE/dt = f(t)$ e $dE/dt = f(E)$ compaiono invece delle buche la cui posizione dipende dalla natura e la cui profon-

dità o superficie dalla concentrazione del relativo depolarizzatore. per esse vale quanto è stato detto per le curve precedenti $E = f(t)$.

Questo campo della polarografia oscillografica è certamente quello destinato a varie e più interessanti applicazioni nel futuro, sia per la rapidità delle indicazioni, che può essere ridotta all'ordine di pochi secondi, sia per le varie combinazioni di tecniche che esso consente e che possono condurre alla volontaria soppressione o messa in evidenza dei processi che più interessano.

L'uso di particolari elettrodi o di particolari circuiti per il conferimento del potenziale al momento voluto permette di migliorare gli oscillogrammi ottenuti con conseguente perfezionamento dei riconoscimenti qualitativi e dei dosamenti.

Padova, Istituto di Chimica Fisica dell'Università e Centro di Polarografia del Consiglio Nazionale delle Ricerche.