

MARIO SETTIMI

LA PROFILASSI DEL GOZZO ENDEMICO MEDIANTE IL SALE JODURATO.

I. - LO JODIO E IL GOZZO.

Sin dal 1850 il farmacologo Chatin aveva dimostrato la presenza di piccolissime quantità di jodio nel regno vegetale e animale, e, secondo idee confermate più tardi da insigni studiosi, p. es. Bertrand, aveva attribuito a questo metalloide una funzione catalizzatrice nel ricambio organico.

Egli non mancò di far notare che nei territori ove il gozzo endemico era diffuso, la quantità di jodio rinvenibile in natura variava dal quinto al decimo del normale, e quindi individuò nella somministrazione di piccolissime quantità di jodio una efficace profilassi del gozzo.

Senonchè le idee di Chatin non incontrarono subito il favore della classe medica, sviata dalle brillanti argomentazioni di Saint Leger, il quale sostituendo un indirizzo dialetticamente dottrinario a quello sperimentale, mise in evidenza ben quarantatré teorie sulla eziologia del gozzo, giungendo alla conclusione... che nulla di preciso se ne poteva arguire.

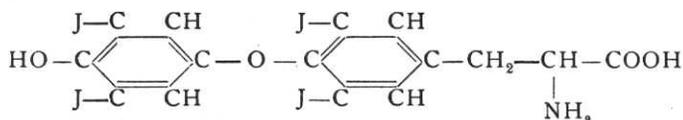
Ma, più tardi, quando le statistiche diedero la certezza che il gozzo è strettamente collegato col cretinismo, e che quindi prevenendo il primo si elimina anche il secondo flagello, la soluzione del problema in sede pratica si fece più che mai urgente.

Intanto, nel 1854, Mc Callum aveva riconosciuto la presenza dello jodio nella tiroide dell'uomo e degli altri animali. Seguirono altri lavori analitici di vari sperimentatori, che quantitativamente determinarono le variazioni di contenuto in jodio a seconda dell'età, del sesso dell'animale e dell'epoca del prelevamento: così fu notato che di estate ve n'è circa il triplo di quel che vi si trova d'inverno. Il contenuto totale oscilla tra il 0,3-0,5 % circa del peso di tiroide secca.

Nel 1895 Baumann isolò dalla tiroide una sostanza contenente il 10 % di jodio; la chiamò tirojodina, considerandola come il principio attivo della ghiandola. Ma non era un prodotto chimicamente definito.

Fu solo nel 1919 che Kendall e Osterberg (¹) dopo circa un decennio di lavoro, da tre tonnellate di tiroidi suine poterono ottenere una ventina di gr. di questo principio attivo, che chiamarono tiroxina. Era una sostanza cristallina, contenente il 65 % di jodio. Ad essa gli AA. assegnarono la formula grezza $C_{11}H_{10}O_3NJ_3$, e credettero scorgervi una struttura indolica, con tautomeria enol-chetonica. Ciò non venne sperimentalmente confermato; e, secondo Harington (1925), la grande stabilità verso gli acidi e gli ossidanti già indicava come improbabile la costituzione indolica.

Nel 1927, Harington e Barger, semplificando il procedimento estrattivo di Kendall, trovarono la seguente costituzione, ripetutamente confermata dalle sintesi:



La tiroxina è cioè un acido α -ammino- β -3,5-dijodo-4-(3',5'-dijodo-4'-idrossifenossi)-fenilpropionico (²).

Alla formula grezza $C_{15}H_{11}O_4NJ_4$ corrisponde il 65,42 % di jodio. La tiroxina è una sostanza cristallina, incolore o appena giallina, inodora, insapora, che comincia ad imbrunirsi a 220°, e a 231-232° fonde svolgendo jodio. E' insolubile nei solventi organici neutri, ed inattiva al polarimetro. Pel fatto di avere contemporaneamente un gruppo amminico ed una funzione acida, nonchè un ossidril fenolico, si può comportare come una debole base o un debole acido; così negli acidi minerali o nelle soluzioni alcaline diluite si scioglie, mentre nell'acqua è pressochè insolubile.

La tiroxina in soluzione alcalina si decompone alla luce diffusa, divenendo prima rosea, poi bruna per liberazione di HJO e J; infine tutto lo jodio si trasforma in joduro alcalino. Di fronte agli acidi invece lo jodio resta tenacemente legato al complesso organico: tutto questo è d'accordo con la sua formula di costituzione.

Questo principio attivo rappresenta però un'aliquota veramente minima del peso dell'organo fresco: su 100 Kg. se ne trova 1 grammo! Nei riguardi dello jodio si ha così circa il 0,65 per centomila: il che significa che solo una minima parte dello jodio presente nella tiroide è combinato a costituire il principio attivo, mentre il resto è contenuto nell'ormone tiroideo allo stato di combinazione organica, così stabile da

non separarsene neppure dopo due ore di ebullizione con acido solforico al 10 %! (Baumann).

L'aver riconosciuto lo jodio come un costituente così essenziale della ghiandola tiroidea ha confortato l'ipotesi che pone alle basi della etiologia del gozzo la carenza di tale elemento. Questa ipotesi è sembrata sempre più attendibile dopo i confortantissimi risultati ottenuti in Svizzera, Germania e Italia in seguito a somministrazione di piccolissima quantità di jodio alle popolazioni dei territori gozzigeni.

Ma non mancano autorevoli personalità scientifiche che sostengono essere l'endemia gozzo-cretinica coordinata (in modo non chiarito) e non subordinata alla carenza di jodio; e v'è chi si domanda se i lusinghieri risultati di cui sopra vadano ascritti proprio allo jodio o non piuttosto al crescente intensificarsi degli scambi e all'elevarsi del tenore di vita, verificatisi specialmente nel dopo-guerra, cioè proprio durante il periodo della somministrazione di jodio.

Comunque, queste riserve non giustificerebbero in nessun modo il desistere da una profilassi i cui effetti benefici non si possono, nonchè affermare, neanche negare.

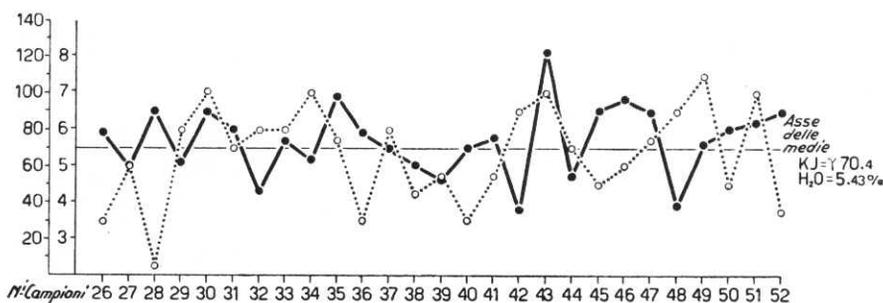
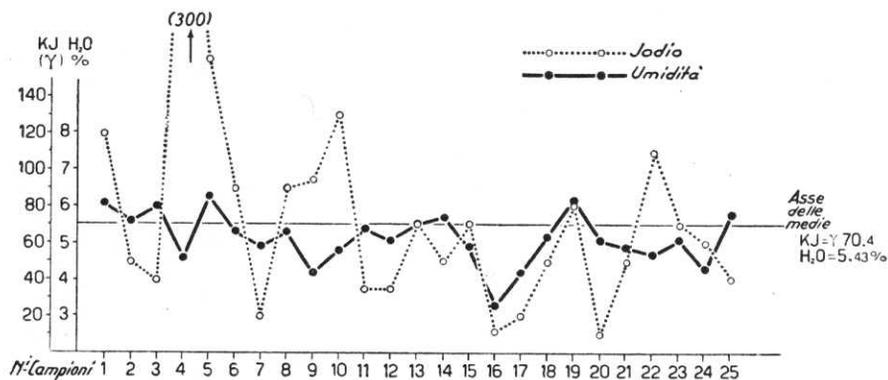
II. - IL SALE JODURATO.

In Italia l'endemia gozzo-cretinica è propria di alcune zone delle provincie di Sondrio, Bergamo, Brescia, Como, Varese e Aosta; ma non manca quà e là in talune regioni del resto della Penisola: p. es. a Montecelio nel Lazio, a Giugliano ed Acerra presso Napoli. Il lato grottesco di tale avvilita anomalia del corpo e dello spirito, è riverberato nel folklore sotto le maschere del gozzuto « Gioppino » nel bergamasco, e di quel miscuglio d'idiozia e furberia che risponde al celebre nome di « Pulcinella » (nativo di Acerra, secondo una tradizione popolare) nel napoletano.

Non pochi furono i pionieri che si pronunciarono, sin da molti anni fa, per uno strenuo programma di azione che si concretasse nello studio, la profilassi e la cura dell'endemia: citeremo solo il Cerletti, il Pedrazzini, l'Ambrosi, il Muggia.

Infine, nel 1921 fu creato il Comitato Valtellinese per la lotta contro il gozzo; e raccolti i primi fondi, vennero iniziate, nella provincia di Sondrio, le distribuzioni di cioccolatini jodurati agli alunni delle Scuole elementari.

Intanto, maturatisi i tempi per un provvedimento più generale, nell'aprile del 1925, su proposta del Dott. Ambrosi, la Direzione Generale della Sanità Pubblica, d'accordo con la Direzione Generale delle Gabelle, fece iniziare per tutta la popolazione della Provincia, la tacita vendita di sale grosso da cucina contenente 1 gr. di joduro potassico per quintale.



Quindi oggi (1938), da oltre tredici anni, 140 mila abitanti si sono alimentati con sale jodurato, in modo da consumare, secondo il previsto, un centigrammo di joduro per ogni chilogramma di sale. Secondo l'Ambrosi « è questa forse la più estesa e duratura applicazione di tale profilassi ».

Non ci diffonderemo in particolari: basterà notare che il Dott. Muggia, nell'occasione di due Conferenze Internazionali (1928 e 1933) poté mostrare che i risultati furono favorevoli oltre ogni speranza.

E pertanto, nel 1934 la distribuzione del sale jodurato venne estesa anche alle altre provincie già nominate.

Si è detto che la jodurazione viene effettuata mediante aggiunta di 1 gr. di joduro potassico per ogni quintale di sale grosso: è questa una

incombenza dei Depositi Sale di Milano e di Brescia, i quali poi spediscono il sale ai varî Magazzini di vendita delle località indicate.

Essendo sorto il dubbio che lo joduro andasse perduto in parte o del tutto prima di giungere al consumatore, chi scrive venne incaricato di una indagine.

Occorreva esaminare le modalità della iodurazione, prelevare diversi campioni (in condizioni diverse) nei due Depositi Sale, e poi procedere ai prelevamenti nei Magazzini di vendita dei Comuni indicati dalla Direzione Generale di Sanità; e infine, con l'analisi accertare se le modalità della iodurazione erano tali da garantire l'uniformità della ripartizione dello joduro potassico nella massa del sale trattata, o — per lo meno — se si era sicuri di ritrovarvelo in ogni caso, sia pure parzialmente. Ma neanche va dimenticato un altro fattore: la durata della giacenza.

Data l'umidità del sale e l'estrema solubilità dello joduro, era presumibile che, specialmente dove il sale restava ammonticchiato molto tempo, e massime laddove costituiva mucchi alti, avessero dovuto ritrovarsi quantità di joduro crescenti dall'altro verso il basso. Anche questo punto andava chiarito.

I Comuni indicati dalla Direz. Gen. della Sanità furono:

Prov. di Milano: Il solo Deposito Sale di Milano.

» » Bergamo: Clusone, Martinengo, Zogno.

» » Brescia: Deposito Sale di Brescia, Chiari, Gardone V.T.,
Manerbio, Breno, Edolo.

» » Sondrio: Bormio, Tirano, Morbegno, Chiavenna.

» » Como: Gravedona, Argegno, Lecco.

» » Varese: Luino.

» » Aosta: Aosta.

Il lavoro ebbe inizio dal Deposito di Milano, i cui locali, nella stagione invernale sono eccessivamente freddi e, quel che più conta, assai umidi: malgrado la visita sia stata fatta durante un effimero periodo di gran secco, il pavimento era bagnato. Al sale da jodurare è destinato un locale apposito, che però come condizioni igieniche poco differisce dagli altri; solo ha un'aspetto che rivela maggiori cure.

Effettuando lo scarico dai vagoni, vien costituito uno strato continuo, alto circa 30-40 cm.; poi un altro sul primo, sì da aversi infine uno strato alto poco meno di un metro.

La iodurazione viene eseguita su partite di 50 quintali. Un uomo, munito di pompa irroratrice — di quelle da solforazione usate per le viti — passa una prima volta sullo strato, spruzzandosi uniformemente una soluzione di 17 gr. di joduro potassico in 14 litri di acqua. Poi la massa viene rimescolata, e si procede ad una seconda spruzzatura identica; e così una terza volta, in modo da impiegare complessivamente 42 litri di acqua e 50 gr. di joduro.

Vennero prelevati 4 campioni di provenienze diverse; non fu eseguito più di un prelevamento dallo stesso strato, data la brevità della giacenza, e la poca altezza, ambedue fattori negativi nei riguardi di una diversa ripartizione dello joduro.

Poi, durante la iodurazione di una partita di sale proveniente dalla Salina di Cervia, furono prelevati 4 campioni presi da quattro punti diversi, *prima* che venisse effettuato l'ultimo rimescolamento; e ciò allo scopo di accertare se era vero che su questa operazione non sia necessario insistere. Se ne riparlerà nelle conclusioni.

In provincia di Bergamo vennero eseguiti prelevamenti a Clusone, e successivamente a Zogno e Martinengo.

A Brescia il Deposito Sale trovasi nel sottosuolo, in condizioni veramente deplorevoli. Fu trovato un ambiente freddissimo e carico di umidità; sicchè il sale che vi viene ammonticchiato a grosse partite va in deliquescenza. La iodurazione viene eseguita su grande quantità, e usando lo stesso tipo di pompa irroratrice che a Milano; ma si espleta in un solo tempo, anzichè in tre.

Poichè i magazzini di vendita vivamente protestano per l'eccessiva umidità del sale, questo veniva sino allora lasciato a sè molti giorni dopo la iodurazione prima di essere esitato. Fu fatto notare che in tal modo, data l'umidità dell'ambiente, era presumibile che gran parte dello joduro se ne andasse con le acque di scolo; e di queste fu prelevato un campione. L'analisi confermò la facile previsione.

Circa gli altri prelevamenti, eseguiti nei Comuni della Provincia di Brescia e delle altre indicate, nulla v'è da dire oltre i dati contenuti nel quadro analitico riassuntivo.

Dai mucchi di fresco costituiti venne prelevato un unico campione formato con sale preso da vari punti della massa, mentre dai mucchi giacenti da vari giorni furono prelevati campioni distinti, dalle parti alte e dalle basse; in qualche caso (lunga giacenza, mucchio molto alto) fu pre-

levato un campione in alto, uno al centro, e uno in basso. In generale ogni campione è stato costituito con materiale preso da punti diversi del mucchio o della zona (alta - media - bassa) e ben rimescolato col metodo della « inquantatura ». Talvolta il prelevamento venne di proposito effettuato da un solo punto, allo scopo di verificare la distribuzione dello joduro nella massa. Tutto ciò è notato nel quadro analitico.

III. - LA MICRODETERMINAZIONE DELLO JODIO.

Chi scrive dovette occuparsi alcuni anni fa (1925-1926) di tale problema analitico. Chatin aveva stabilito un suo metodo ⁽³⁾ che poi venne modificato da Bourcet ⁽⁴⁾.

Il metodo Bourcet richiede tempo e attenzione eccessivi, poichè occorre che nulla sfugga dell'alogeno da determinare; si tratta di quantità totale dell'ordine di grandezza di qualche γ ($1 \gamma = \text{gr. } 0,000001$).

Al metodo di Chatin-Bourcet portarono modificazioni non sostanziali molti Autori, sinchè nel 1923 von Fellenberg riuscì ad ottenere risultati di gran lunga più esatti di quelli sin'allora conosciuti ⁽⁵⁾.

Von Fellenberg in sostanza non si scostò dal procedimento colorimetrico (il più conveniente per queste ricerche) trovato da Raboutdin (1850); però mediante accurata tecnica rese possibile la determinazione di quantità veramente minime di jodio.

E' un metodo che richiede un certo tempo per la sua messa a punto: le difficoltà ineriscono soprattutto alla grande delicatezza di procedimento necessaria per poter dosare talvolta un solo γ di jodio! E' indispensabile una depurazione scrupolosissima dei reattivi, in modo da escludere in modo assoluto la presenza di jodio in essi; il lavoro va eseguito in ambiente a parte, con reagentario speciale. Numerose sono poi le prove in bianco necessarie per affidarsi sicuramente ai reattivi; ciascun campione di sostanza in esame va analizzato più volte, per compensare errori di cui la causa talvolta sfugge.

Le prime ricerche iniziate da chi scrive riguardarono le acque potabili ⁽⁶⁾; durante tale lavoro fu rilevato che il metodo Fellenberg, pur dando buoni risultati, era senza dubbio suscettibile di qualche modificazione intesa a renderlo più spedito e a ridurre qualche causa di errore.

Questo metodo è fondato sulla fissazione dello jodio mediante potassa, seguita da arroventamento per distruggere la sostanza organica, ed estrazione dello joduro presente nel residuo inorganico mediante alcool.

Numero d'ordine	Luogo del prelevamento	Denominazione e descrizione dei locali, stato delle varie partite di sale, eventuale loro provenienza
1	Milano	Deposito Sali (descritto nella relaz.) Prov. Cagliari
2	»	» » » » » » Cervia
3	»	» » » » » » Cervia
4	»	» » » » » » Cervia
5	»	
6	»	
7	»	» » » » » Proven. Cervia
8	»	
9	Clusone	Magazz. Monop. Sale ammont. su piancito di legno, separato
10	»	dal traffico. Due mucchi: uno del 27-I, alto circa m. 1,80:
11	»	l'altro giunto al mattino del 14-II.
12	Martinengo	Magazz. Monop. Sale ammont. su piancito di cemento, con-
13	»	dotto di scolo; fiancate legno. Due mucchi giunti alle date
14	»	controsegnate: altezza circa m. 1,80.
15	Zogno	Magazz. Monop. Due mucchi, alti circa m. 2, piancito e fian-
16	»	cate di legno, ottima tenuta. Il mucchio del 22-I giunto
17	»	molto acquoso, ha perduto acqua formando strato duro cen-
18	»	trale. I due dati di KJ del camp. 16 riguardano rispetti-
19	»	vamente l'interno e l'esterno del blocchetto.
20	Brescia	Deposito Sali (descr. relazione). Proven. Cagliari
21	»	» » » » » »
22	»	» » » » » »
23	Gardone V. T.	Magazz. Monop. Due piccole campate protette da legno. Due
24	»	mucchi di diversa data.
25	Chiari	Magazz. Monop. Locale umido e scuro, fondo cemento con pen-
26	»	denza, fianc. legno, protez. anteriore con tavole mobili. Due
27	»	mucchi di cui uno appena scaricato.
28	Manerbio	Magazz. Monop. Locale grandiss. tutto cemento. Grossa par-
29	»	tita del 15-II, alt. 70 cm. Picc. avanzo del 3-II.

Data di iodurazione (j) e di arrivo di ciascuna partita	Data del prelevamento	Giorni di giacenza in magazzino	Modalità del prelevamento	Condizioni e aspetto del campione	Umidità %	γ di KJ su 10 gr. di sostanza umida
28-I (j)	12-II	14	Somm. mucchio	Quasi candido.	6,1	120
1-II (j)	12-II	11	Fondo »	Grani piccoli, sudicio.	5,6	50
25-I (j)	12-II	17	» »	Grani piccoli, sudicio.	6,0	40
3-II (j)	12-II	9	Somm. »	Grani piccoli, sudicio.	4,6	300
13-II (j)	13-II	0	Prelevam. da punti diversi della stessa partita subito dopo l'ultima iodurazione e senza rimescolare		6,3	150
					5,3	90
				Notevolmente sudicio.	4,9	20
					5,3	90
27-I	14-II	17	Somm. mucchio	Abbastanza pulito.	4,2	95
27-I	14-II	17	Fondo »	Abbastanza pulito.	4,8	130
14-II	14-II	0	Da punti diversi	Sudicio.	5,4	35
27-I	15-II	18	Somm. mucchio		5,1	35
27-I	15-II	18	Fondo »		5,5	70
13-II	15-II	2	Da punti diversi	Parecchio sudicio.	5,7	50
14-II	15-II	4	Da punti diversi	Sudicio	4,9	70
22-I	15-II	24		Blocch. compatto, candido e secco	3,3	10/15
22-I	15-II	24	Somm. mucchio	Poco sudicio.	4,2	20
22-I	15-II	24	Centro »	Poco sudicio.	5,2	50
22-I	15-II	24	Fondo »	Poco sudicio.	6,2	80
10-I (j)	17-II	37	Somm. mucchio	Abbastanza sudicio.	5,1	10
10-I (j)	17-II	37	Fondo »	Abbastanza sudicio.	4,9	50
28-I (j)	17-II	20	Somm. »	Abbastanza sudicio.	4,7	110
8-II	18-II	10	Da punti diversi	Abbastanza pulito.	5,1	70
15-II	18-II	3	» »	Abbastanza pulito.	4,3	60
10-II	19-II	9	Somm. mucchio	Poco sudicio.	5,8	40
10-II	19-II	9	Fondo »	Poco sudicio.	5,9	40
19-II	19-II	0	Da punti diversi	Poco sudicio.	5,0	60
3-II	20-II	17	Da punti diversi	Abbast. pulito, umidissimo.	6,5	5
15-II	20-II	5	» »	Poco sudicio.	5,1	80

Numero d'ordine	Luogo del prelevamento	Denominazione e descrizione dei locali, stato delle varie partite di sale, eventuale loro provenienza
30	Breno	Magazz. Monop. Due campate circondate da legno con intercapedine e piani di colatura. Protez. anteriore, tenuta ottima. Tre mucchi bassi.
31	»	
32	»	
33	Edolo	Magazz. Monop. In tutto identico al magazzino di Breno. Tre mucchi diversi.
34	»	
35	»	
36	Tirano	Magazz. Monop. Due campate in legno, locale mediocre. Due mucchi piccoli.
37	»	
38	Bormio	Spaccio N. 1.
39	»	Spacci N. 2.
40	Morbegno	Magazz. Monop. Locale umido, pavimento cemento, fiancate legno. Ben tenuti. Mucchio unico alto oltre 2 m.
41	»	
42	Chiavenna	Magazz. Monop. Pavimento sopraelevato in legno; fiancate in legno. Ben tenuto. Due mucchi di data diversa.
43	»	
44	»	
45	Gravedona	Magazz. Monop. Locale tutto legno. Mucchio unico.
46	Argegno	Magazz. Monop. Campata unica su fronte lungo. Fondo di legno, fiancate di muratura. Due mucchi.
47	»	
48	Lecco	Magazz. Monop. Locale molto umido; pavimento in cemento e sbarramento con tavole. Tre piccoli mucchi di date diverse.
49	»	
50	»	
51	Luino	Magazz. Monop. Locale discreto. Piccolo mucchio unico.
52	Aosta	Magazz. Monop. Picc. loc., fianc. legno. Piccolo mucchio unico.
(53)	Martinengo	Conglomerati verdastri di sudiciume prelevati tra il sale dei mucchi.
(54)	Brescia	Acque di scolo del Magazzino Monopoli.

Media umidità trovata ‰ = 5,43

Data di iodurazione (J) o di arrivo di ciascuna partita	Data del prelevamento	Giorni di giacenza in magazzino	Modalità del prelevamento	Condizioni e aspetto del campione	Umidità %	γ di KJ su 10 gr. di sostanza umida
5-II	22-II	17	Da punti diversi	Molto sudicio e umido.	6,5	100
11-II	22-II	11	» »	Mediocremente sudicio.	6,0	70
19-II	22-II	3	» »	Poco sudicio, poco umido.	4,3	80
1-II	22-II	21	Centro mucchio	Mediocremente sudicio.	5,7	80
7-II	22-II	15	Somm. (compatta)	Mediocremente sudicio.	5,2	100
21-II	22-II	1	Da punti diversi	Mediocr. sudicio, umidiss.	6,9	75
14-II	24-II	10	Da punti diversi	Mediocr. sudicio, molto um.	5,9	30
24-II	24-II	0	» »	Mediocremente sudicio.	5,5	80
?	24-II	?	— —	Abbastanza pulito.	5,0	45
?	24-II	?	— —	Poco sudicio	4,6	55
1-II	25-II	24	Somm. mucchio	Mediocremente sudicio.	5,5	30
1-II	25-II	24	Fondo »	Mediocremente sudicio.	5,8	55
3-II	25-II	22	Somm. mucchio	Parecchio sudicio, asciutto.	3,8	90
3-II	25-II	22	Fondo »	Sudicio, straordinar. umido.	8,1	100
24-II	25-II	1	Da punti diversi	Grani piccoli. Abbast. pulito.	4,7	70
11-II	25-II	13	» »	Molto sudicio e umido.	6,5	50
20-II	26-II	6	» »	Parecchio sud., umidissimo.	6,8	60
1-II	26-II	25	» »	Med. sud., parecchio umido.	6,5	75
27-I	26-II	30	» »	Poco sudicio, pochiss. umido.	3,9	90
29-I	26-II	28	» »	Mediocremente sudicio.	5,6	110
24-II	26-II	2	» »	Notevolm. sudicio e umido.	6,0	50
21-II	27-II	6	» »	Notevolm. sudicio e umido.	6,2	100
24-II	29-II	5	» »	Molto sud., parecchio umido.	6,5	35
—	15-II	—	— —	— —	13,1	110
—	17-II	—	— —	— —	67,0	450

Media ioduri (consider. come KJ) trovati su 10 gr. di sale umido = γ 70,4

Dopo di che, si svapora la soluzione alcoolica, si riprende il tenue residuo con pochissima acqua, ed ossidando lo joduro con una goccia di soluzione nitrosa acida, si mette in libertà lo jodio, che viene subito estratto da piccolissimo volume di uno di quei solventi organici che l'alogeno colora in rosso-viola (Fellenberg adopera il cloroformio).

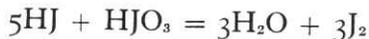
Non resta infine che procedere alla comparazione colorimetrica con soluzioni-campione.

Le modificazioni portate al metodo consistarono essenzialmente nella sostituzione della potassa con la soda e del cloroformio con solfuro di carbonio (?).

Venne anche esaminata una variante suggerita da Winkler, e già controllata da Fellenberg: essa consiste nell'ossidare lo joduro con acqua di cloro, sì da trasformarlo in jodato, secondo la nota reazione:



di modo che poi, scacciato l'eccesso di cloro, si aggiunge alla soluzione acida una piccola quantità di joduro potassico (ma che risulti stechiometricamente in eccesso); essa, reagendo con l'acido jodico corrispondente allo jodato, libera una quantità di jodio sestupla di quella esistente nella sostanza:



donde un accentuarsi della sensibilità del metodo.

Ma se teoricamente questa variante attraeva, in pratica fu trovato che bastano piccole tracce di sostanze ossidanti per simulare quantità di jodio maggiori del vero: lo stesso Fellenberg incorse in errori del 50 % in più!

Anche la microtitolazione connessa con questo procedimento fu dovuta scartare (*), e si concluse che non conveniva scostarsi dal metodo colorimetrico.

Il problema apparve più complicato del consueto nel caso del sale, ove la massa da trattare è tutta costituita da sostanza minerale, eccettuate le impurezze organiche. Si pensò quindi anzitutto ad allontanare la massa del cloruro sodico, per mezzo di dibattimento in acetone in cui esso non si scioglie, mentre invece vi si sciolgono gli joduri alcalini; ma prima convenne verificare se le impurezze organiche — purtroppo non scarse — non ritenessero lo jodio dello joduro in combinazioni non estraibili con acetone.

A tale scopo si lavorò sia su campioni di sale che su di un campione (prelevato a Martinengo) costituito da quei caratteristici conglomerati verdastri, a forma di pallottole, che si originano dal rimescolamento del sale, e che son costituiti da sudiciume della più eterogenea composizione, cui fanno da eccipiente minutissime fibre e peluzzi che si riuniscono per un processo d'infeltrimento.

L'estratto acetoneo di tutti i campioni previamente disseccati in stufa a 100° ha rivelato — nei limiti degli errori analitici — la medesima quantità di jodio trovata poi su gli stessi, dopo distruzione della sostanza organica: lo joduro resta quindi praticamente tutto in forma solubile. E ciò semplificava enormemente il problema. Questa ricerca ha anche permesso di accertare che i conglomerati di sudiciume possono trattenere, per imbibizione, quantità un po' alte, ma non eccessivamente grandi di joduro: infatti, in 50 gr. di sostanza umida (umidità = 13,1 %) furono dosati γ 550 di joduro, corrispondenti a γ 110 su 10 gr., cioè quanto se ne trovò in qualche campione di sale (v. quadro analitico): quindi il sudiciume non può causare sensibili abbassamenti della percentuale di jodio nella massa del sale.

Ciò premesso, vennero eseguite le determinazioni, nel modo seguente:

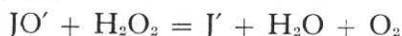
A 10 gr. di sale, pesati in capsula di platino, venivano aggiunti 2 cc. esattamente misurati, di soluzione al 10 % di carbonato sodico privo di jodio (corrispondente a un peso di residuo secco di gr. 0,2); si poneva in stufa a 100° sino a peso costante (che veniva notato a parte, detraendo gr. 0,2), indi si estraeva con acetone lo joduro. Tale operazione è più laboriosa di quanto si possa pensare: l'acetone, nonostante la sua bassa tensione superficiale, non porta via tanto facilmente la totalità dello strato di joduro che tenacemente aderisce al granulo di sale. Questa osservazione fu già fatta da Eggenberger (⁹) a proposito dell'estrazione con alcool. Nel nostro caso, erano necessarie non meno di 10 estrazioni successive, con 10 cc. ciascuna, rimescolando bene con bacchettina, decantando su filtro, e lasciando bene colare il liquido. L'acetone filtrato veniva in gran parte recuperato per distillazione, la soluzione concentrata degli joduri veniva travasata in capsula di platino e portata a secco. Si aveva così un tenue residuo, costituito però principalmente da impurezze organiche. Queste venivano distrutte per ripetuta ossidazione con peridolo, fatto reagire

inizialmente a freddo, e scaldando poi cautamente oltre la secchezza, ma sempre in modo da evitare il raggiungimento del rosso nascente.

In soluzione alcalina il peridolo può essere usato senza timore di perdita di jodio; in presenza di joduri la reazione si riduce ad una decomposizione catalitica di H_2O_2 senza liberazione di tracce sensibili di jodio (¹⁰). Il fenomeno, secondo Bredig e Walton (¹¹) sarebbe il risultato del sovrapporsi di due reazioni; quella primaria, abbastanza lenta:



e l'altra, quasi istantanea:



La seconda è assai rassicurante, nel nostro caso; poichè ci dice che se nel residuo è presente ipojodito — cosa non improbabile — questo verrà ridotto a joduro; e lo stesso si ha pure se l'ipojodito durante le manipolazioni si fosse trasformato in jodato, evento non prevenibile (¹²).

In genere, con tre trattamenti al peridolo si ottenevano ceneri bianche o quasi.

Riprese con 2-3 cc. d'acqua, questa veniva raccolta in tubicino di vetro; si ossidava con « nitrosa », dibattendo poi con quantità misurata di solfuro di carbonio; e si procedeva infine al confronto colorimetrico con tubicini già preparati, così come è descritto nella memoria citata con la nota (⁷).

I risultati esprimono non γ di jodio ma di joduro potassico, essendo questo il sale aggiunto. (A rigore, lo jodio si lega col sodio del cloruro, subito dopo l'aggiunta: $KJ + NaCl = KCl + NaJ$; ma ciò non ha importanza).

In condizioni ideali avrebbero dovuto ritrovarsi 100 γ di KJ sui 10 gr. di sale umido di ciascuno dei 52 campioni. Come fu già scritto nella memoria ora citata, non è il caso di pretendere grande precisione dalla determinazione colorimetrica; nè essa del resto era qui necessaria. Pertanto i dati sono segnati sempre in cifra tonda.

IV. - CONCLUSIONI.

Dall'esame dell'annesso quadro analitico, si trae anzitutto la conclusione più ovvia, che ai fini della presente ricerca è anche la più importante: *in tutti i campioni era presente joduro.*

La media generale corrisponde a γ 70 di joduro anzichè a 100, su 10 gr. di sale; vale a dire che solo un terzo circa dello jodio va perduto.

Naturalmente, le condizioni dei vari magazzini poco potranno influire sulle perdite, come si dirà avanti; e v'è da pensare che le partite povere si avvicineranno con le ricche press'a poco alla stessa maniera in tutte le località: *lo scopo della jodurazione può quindi ritenersi raggiunto.*

E con questa considerazione la presente nota potrebbe già terminare; ove però si creda dover mirare ad una uniforme ripartizione dello joduro, e ad una riduzione delle evidenti perdite al minimo possibile, non ci si può esimere dall'esame delle cause che determinano i due fatti non desiderati.

I. — La causa prima della non uniforme ripartizione dello joduro risiede senza dubbio nella jodurazione difettosa, cioè nell'insufficiente rimescolamento all'atto della jodurazione.

L'importanza di un rimescolamento ben protratto venne negata da Eggenberger. Egli disse che l'abbassamento di tensione superficiale che la presenza dello joduro provoca nel velo liquido involgente ciascun chicco di sale, causerebbe il rapido ed uniforme diffondersi dello joduro; basterebbe pertanto solo un brevissimo rimescolamento. Le esperienze che l'A. diede come probative furono eseguite con una soluzione di bleu di metilene aggiunta ad una grande massa di sale.

« Ci si meraviglia di vedere — scrisse l'A. — come rapidamente ed uniformemente la materia colorante si distribuisca su tutti i cristalli ».

Questa esperienza nulla può provare nei riguardi dello joduro potassico. Infatti, il comportamento del bleu di metilene si spiega perfettamente, poichè esso produce un netto abbassamento della tensione superficiale delle soluzioni acquose di cui viene a far parte (ed è per questo che rapidamente si diffonde, così come fa una goccia d'alcool gettata su di un piano bagnato); ma ciò non identicamente si verifica con lo joduro.

Consideriamo che nello strato superficiale del sale umido sono presenti joni Na' , Mg'' e Cl' , costituenti cloruro sodico e cloruro di magnesio; e che dopo l'aggiunta di joduro potassico si forma cloruro potassico e joduro sodico.

Tutti questi sali appartengono alla categoria delle sostanze chiamate « inattive » riguardo alla tensione superficiale; nel senso che il valore di questo parametro presentato dalle loro soluzioni acquose ad una determinata temperatura *non* è più basso di quello relativo all'acqua pura alla stessa temperatura. (In realtà esso cresce; quindi la denominazione è impropria).

Sono sostanze « attive » moltissimi composti organici, quali i saponi, gli acidi grassi, gli alcoli, nonchè la generalità delle proteine e delle sostanze coloranti.

Tra queste il bleu di metilene: Goppelsröder, utilizzando la sua alta adsorbibilità, dovuta appunto alla bassa tensione superficiale delle sue soluzioni acquose, ha potuto elaborare un micrometodo che permette di svelarlo anche alla concentrazione di gr. $2,5 \times 10^{-11}$ per cc.! (13).

Consideriamo ora quanto avviene nel sale all'atto della jodurazione, non senza rilevare che ogni ragionamento rigoroso, ed ogni esperienza precisa, sarebbero incompatibili con le condizioni del materiale trattato, ben lontane dalla rigorosa purezza richiesta!

Trascurando gli altri sali, si può ritenere che il velo umido che involge ciascun granulo di sale sia costituito da una soluzione satura di cloruro sodico.

Per estrapolazione dai dati rinvenibili nella letteratura (14), sapendo che per simili soluzioni saline la tensione superficiale σ è press'a poco una funzione lineare della concentrazione C:

$$\sigma_{(\text{soluz.})} = \sigma_{(\text{acqua})} (1 + kc)$$

si può calcolare per la nostra soluzione, a temp. ordinaria, un valore di $\sigma = 85$ dine/cm. rispetto all'acqua pura. In realtà questo lieve aumento non verrà mai raggiunto, poichè le impurezze sempre presenti, anche se allo stato di traccia, abbassano la tensione; e non è affatto inverisimile che questa, in pratica, si riduca al valore che ha per l'acqua pura, o vada anche al disotto.

La soluzione di joduro potassico aggiunta contiene appena gr. 17 di sale in 14 litri di acqua, cioè circa 7 millimole per litro: quindi anche la sua tensione superficiale s'identifica praticamente con quella dell'acqua e perciò con quella del velo liquido aderente al sale. In conseguenza, la sua velocità di diffusione non potrà mai essere alta, come Eggenberger ha trovato col bleu di metilene; nè è lecito dire a priori che la soluzione di joduro causa un abbassamento di tensione superficiale.

L'A. afferma, è vero, che versando una soluzione di 5 mgr. di joduro su di un Kg. di sale, e scuotendo per mezzo minuto « non si trova più nemmeno un cristallo il quale non abbia assunto la sua determinata quantità di jodio »; ma, intanto si può osservare che mezzo minuto di rimaneggiamento è qualcosa dippiù che il paleggiamento, sommario per ne-

cessità di cose, come viene operato nei Magazzini Sale. Poi non è affatto da escludersi che alcune zone della massa, a causa delle innumerevoli impurezze organiche da cui è affetto il sale grosso, abbiano una tensione superficiale inferiore a quella della soluzione di joduro, e quindi questo non vi si diffonda apprezzabilmente.

Assai istrutivo è l'esempio offerto dalla partita jodurata, in presenza di chi scrive, nel Deposito di Milano (camp. n.ri 5, 6, 7, 8): essa aveva già subito due irrorazioni di joduro e due paleggiamenti; dopo la terza irrorazione mancava solo l'ultimo paleggiamento. Quindi in ogni punto della massa avrebbero dovuto trovarsi in ogni caso non meno di 67 γ di joduro su 10 gr. di sale; ebbene, nel campione n. 7 ve ne erano 20, e nel campione n. 5 ben 150.

Del resto in due campioni (1-4) prelevati dalla sommità di due mucchi giacenti nello stesso Deposito Sali si trovarono rispettivamente γ 120 e γ 300 di joduro; mentre in due altri prelevati dal fondo di altri mucchi (2-3) si trovarono rispettivamente γ 50 e γ 40.

In qualche caso invece, i risultati avuti su coppie di campioni prelevati da zone differenti della stessa partita, possono far pensare che la distribuzione fu inizialmente abbastanza uniforme, salve poi le conseguenze di perdite o di maggiori accumuli di joduro (camp. 42-43; 9-10; 25-26; 40-41; 42-43).

In generale si può dire che la jodurazione, così come viene eseguita, non garantisce l'uniformità di distribuzione.

Ma questa manchevolezza iniziale viene complicata dal fatto, già ovvio di per sè, e quindi da molti notato, ma confermato anche dalla presente ricerca, che gli joduri, per la loro grande solubilità, fluiscono verso le parti basse dei mucchi. (Camp. 9-10; 12-13; 17-18-19; 20-21; 40-41; 42-43).

Ora, questo lento fluire attraverso la massa potrà talvolta, per mero caso, avere un effetto adeguatore, ma tal'altra potrà accentuare differenze di distribuzione; e certo in molti casi si conclude con una parziale eliminazione di joduri dal sale (specie nel caso di pavimenti assorbenti o inclinati).

Il rimedio a questo stato di cose potrebbe essere duplice:

- a) garantire un'uniforme distribuzione iniziale dello joduro;
- b) ridurre al minimo l'umidità della massa.

Il primo scopo potrebbe esser raggiunto con un sistema semplice e poco costoso; basterebbe un dispositivo a tramoggia con palette di agitazione, in cui il sale verrebbe versato sacco per sacco, mentre da un piccolo irroratore verrebbe spruzzata sulla massa la quantità misurata di soluzione di joduro.

I Sigg.ri Direttori dei Depositi Sale si sono mostrati favorevoli ad una simile soluzione, che anch'Essi hanno trovato pratica ed economica.

Il secondo scopo è in contrasto con uno degli effetti della jodurazione, in quanto questa operazione aggiunge al sale poco meno dell'1 % di acqua; infatti la media delle umidità trovate (5,43 %), senza essere eccessiva, è piuttosto alta.

La mescolanza a secco sarebbe però complicata e laboriosissima, quindi dispendiosa.

Non mancherebbero altre soluzioni, ideali anche da altri punti di vista (p. es. l'impiego di solventi organici al posto dell'acqua); ma rappresentando esse un proibitivo aggravio economico è inutile parlarne.

II. — Circa la perdita di joduri che sempre si verifica (media dei 52 campioni: trovato γ 70 circa, anzichè 100) è da ritenere ch'essa sia dovuta essenzialmente al deflusso, come si è visto.

A tutta prima si potrebbe ammettere che ad alta umidità del campione dovesse corrispondere alto contenuto in joduro; ma questa alta umidità potrebbe anche far pensare che lo joduro abbia avuto modo di defluire subito dal sale troppo bagnato. Similmente, un sale asciutto potrebbe contenere molto joduro, perchè questo non ha potuto defluire; ma ne potrebbe contenere poco se il sale, inizialmente assai umido, avesse in seguito abbandonato questa sua umidità, e con essa gran parte dello joduro.

Come si vede, con simili ragionamenti non si può giungere a nessuna conclusione che persuada in un senso o nell'altro.

L'unito grafico che mostra, campione per campione (stessa ordinata) le oscillazioni delle percentuali di joduro e di umidità intorno alle due rispettive medie generali (asse delle ascisse = γ 70,4 di KJ; = 5,43 % di umidità) non rivela nulla di preciso, salvo quanto sarà detto più avanti.

Quindi, a parte le considerazioni fatte sulla non uniforme distribuzione, è forza convenire che lo jodio si possa perdere anche per altra ragione. Fellenberg dimostrò che nel sale di cucina naturalmente jodurato, come in quello jodurato artificialmente, si hanno perdite di jodio. Un

sacco di prova mantenuto asciutto, perdette in sette mesi quasi la metà del suo contenuto di jodio; il sale conservato in cantina o nel magazzino lo mantenne meglio.

Questi accertamenti, non revocabili in dubbio, costringono ad ammettere che in qualche caso, per giacenza molto protratta, almeno parte della perdita di jodio sia dovuta a fatto estraneo al deflusso di joduro. Qui, parlare di volatilità pura e semplice, a temperatura ordinaria, è fuori di luogo; come pure è fuor di luogo parlare di liberazione sotto forma di HJ, dato che la soluzione satura a temperatura ordinaria del sale di ciascun campione prelevato ha dato *sempre* un pH superiore a 8,5, e talvolta superiore al 10: il sale quindi ha reazione sempre alcalina.

Senonchè lo iodio può esser liberato dagli joduri alcalini, talvolta anche a temperatura ordinaria, per azione di derivati del ferro trivalente o del rame bivalente. Orbene, in *tutti* i campioni prelevati erano presenti tracce — e talvolta notevoli — di ferro trivalente.

V'ha dippiù: E' noto come gli joduri siano sensibili all'azione della luce, anche diffusa; quest'azione è capace di accelerare la reazione che l'aria *umida* spiega sugli joduri, liberando jodio, e facendo aumentare l'alcalinità della massa:



E' sembrato opportuno rilevare una certa corrispondenza tra l'azione dell'acqua in questa reazione e i dati analitici:

I punti rappresentativi del grafico, che a rigore andavano lasciati isolati, sono stati uniti in modo da averne due linee spezzate: quella dello joduro e quella dell'umidità. Il frequente incrocio di queste due linee farebbe pensare che spesso ad alta umidità corrisponda basso tenore di joduro, e viceversa.

In ogni caso, è da ritenere che la perdita di jodio dovuta a queste cause non abbia importanza: comunque, per ridurla non si può, praticamente parlando, che consigliare di portare al minimo possibile l'umidità della massa, e rimuovere il meno possibile il sale dopo la jodurazione ed il primitivo rimescolamento.

Il secondo consiglio è seguibile facilmente; quanto al primo, occorrerebbe che alla Direz. Gen.le dei Monopoli riuscisse economicamente possibile disporre per l'eliminazione almeno parziale dell'igroscopico clo-

ruro di magnesio. Così, tra l'altro, verrebbe notevolmente ridotta la quantità di acqua e di sudiciume che inevitabilmente viene spacciata insieme col sale.

RIASSUNTO

Si accenna alla funzione della tiroide e alla parte che vi prende lo jodio quale costituente della tiroxina (principio attivo) e della secrezione ormonica; si rileva che l'endemia gozzo-cretinica è connessa con la carenza di jodio negli alimenti e bevande, e che pertanto essa può esser combattuta mediante somministrazione di piccolissime quantità di jodio negli alimenti.

Dato che in Italia (come in altri Paesi) nelle zone colpite viene venduto sale grosso jodurato, si è proceduto a prelevamenti di campioni di tale sale, e a determinazione dello joduro presente, mediante un micro-metodo colorimetrico.

Si è trovato che parte dello joduro (circa $1/3$) va perduta, e che questo non risulta distribuito con uniformità nella massa del sale: si discutono le possibili cause di questi due inconvenienti e i modi per eliminarli o attenuarli.

Roma. — Istituto di Sanità Pubblica - Lab. di Chimica. Settembre 1938-XVI.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) J. Biol. Chem., 40, 265.
- (²) Bioch. J., 20, 293; 21, 169.
- (³) Cpt. Rend. anni 1850, 1854, 1858, 1860, 1876.
- (⁴) Cpt. Rend., 128, 1120.
- (⁵) Unters. üb. das Vork. v. J. in d. Natur. - I. Mitt. aus dem Geb. d. Lebensm.-Unters. u. Hyg. (Eidgen. Gesundheitsamt 1923, B. 14, H. 4, 161).
- (⁶) Ann. Chim. Appl., 17, 426 (1927).
- (⁷) Ann. Chim. Appl., 17, 432 (1927).
- (⁸) Ann. Chim. Appl., 18, 104 (1928).
- (⁹) Das Vollsatz, Ernst Bircher Ed. Berna e Lipsia 1924.
- (¹⁰) SCHÖNE, Liebig's Annalen, 195, 228 (1879).
- (¹¹) Z. f. Elektroch., 5, 215 (1903).
- (¹²) Cfr. CARRIÈRE et JUILLARD, Cpt. R., 193, 1426 (1931); e LIEVIN, ibidem, 194, 870 (1932).
- (¹³) Verhandl. d. Naturforschenden Gesellschaft zu Basel., B. 14 (1901); 17, (1904); 19 (1907).
- (¹⁴) FREUNDLICH, Kapillarchemie, Leipzig 1909, pag. 60-61.