

32. Maria Ester ALESSANDRINI. — Incenerimento rapido degli sciroppi e di alcuni prodotti oleosi.

L'incenerimento degli sciroppi e ancor più dei prodotti oleosi presenta alcuni inconvenienti, e, principalmente, la facilità di rigonfiamento della massa durante la carbonizzazione e la produzione di spruzzi con conseguente pericolo di perdite. Per evitare tali inconvenienti occorre procedere con ogni cautela ed estrema lentezza usando da principio, e molto a lungo, un blandissimo riscaldamento ed aumentandolo lentamente e molto gradatamente, il che porta come conseguenza una lunga durata dell'operazione e rende necessaria un'accurata e continua sorveglianza. Anche dopo avvenuta la carbonizzazione l'incenerimento procede con molta lentezza e richiede, quasi sempre, la permanenza di qualche ora in muffola.

Sono stati fatti perciò vari tentativi per accelerare tale operazione che occorre spesso eseguire per i controlli di alcune specialità medicinali, ma sono riusciti tutti, più o meno, infruttuosi.

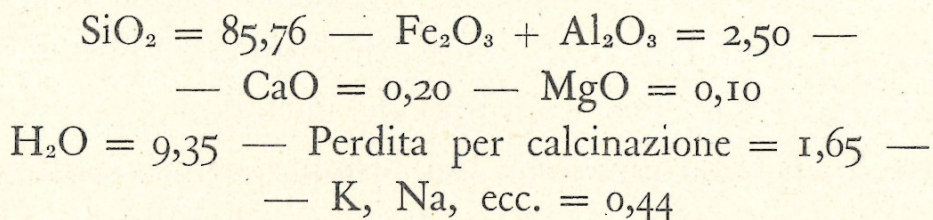
Il dott. Nobili in un suo lavoro ⁽¹⁾ per la determinazione dell'acqua negli sciroppi e nei melassi, consiglia di impastare lo sciroppo con della farina fossile nella misura del 30-50 %. Dopo avere applicato in più casi, con ottimo successo, tale metodo per la determinazione dell'acqua, ho pensato che lo stesso supporto poteva forse essere usato con vantaggio anche per l'incenerimento degli sciroppi e relativa determinazione delle ceneri. Ed infatti le prove eseguite in merito hanno dimostrato che tale materiale si presta ottimamente allo scopo desiderato. La forte porosità della farina fossile e di conseguenza il suo elevato potere assorbente, permettono di suddividere finemente lo sciroppo e l'olio e, come facilitano l'evaporazione dell'acqua, facilitano anche la carbonizzazione e l'incenerimento delle masse racchiuse nei suoi pori. A seconda della densità dello sciroppo occorre aggiungere dal 40 al 50 % di farina fossile rispetto alla quantità di sciroppo da incenerire. Per evitare rigonfiamenti e spruzzi non deve esserci liquido libero, ma deve ottenersi una pasta fluida, senza grumi, piuttosto densa ma non troppo. Il riscaldamento dapprima un po' blando

⁽¹⁾ Industria Saccarifera Italiana, 9, 307 (1940).

per eliminare l'acqua, può poi venire rapidamente aumentato e portato al massimo, e, non avvenendo rigonfiamenti apprezzabili della massa nè produzione di spruzzi, non si richiede quasi alcuna sorveglianza. In meno di un'ora (in alcuni casi mezz'ora o poco più è sufficiente) possono venire inceneriti g 25 di sciroppo.

Il metodo può essere applicato:

1) Molto vantaggiosamente per determinazioni quantitative sufficientemente approssimate delle ceneri di sciroppi contenenti sali di rame, ferro, manganese, calcio, magnesio, sodio e potassio, composti fosforati di varia natura (glicerofosfati, nucleinati, ecc.). Se però occorresse eseguire anche un esame qualitativo delle ceneri ottenute si deve tener presente che la composizione della farina fossile di Santa Fiora del Monte Amiata (che è quella italiana più diffusa ed usata) è all'incirca la seguente ⁽²⁾:
su 100 parti di sostanza lasciata all'aria:



E quella delle altre località non differisce qualitativamente da quella toscana.

Quindi il metodo può essere applicato solo in quei casi in cui non si ricercano elementi che sono già contenuti nella farina fossile.

2) Per determinazioni di bromo e di iodio contenuti in composti aggiunti agli sciroppi. In questi casi anzichè aggiungere la miscela ossidante (carbonato e nitrato potassico), si aggiunge, oltre la farina fossile, dell'ossido di calcio (per g 25 di sciroppo g 6-8 di ossido di calcio e g 8-10 di farina fossile preventivamente bene mescolati). Il riscaldamento deve, naturalmente, essere contenuto nei limiti necessari perchè non avvengano perdite di alogeni. In tali casi perciò dovendo limitare il riscaldamento, l'incenerimento non può essere molto accelerato, ma l'aggiunta di farina fossile presenta sempre il vantaggio di evitare rigonfiamenti e spruzzi e di richiedere quindi minore sorveglianza.

3) Molto vantaggiosamente per l'incenerimento di alcuni prodotti oleosi di uso terapeutico, ed, in special modo, per l'incenerimento e rela-

⁽²⁾ GUARESCHI, *II*, 418 (1921).

tiva determinazione di bismuto sotto forma di ossido in soluzioni e sospensioni oleose di sali di bismuto sia organici che inorganici. Il fosfato ed il solfato, vengono pesati come tali invece che come ossidi. Per la determinazione del bismuto in composti iodurati contenuti sempre in sospensioni oleose quali lo ioduro, l'ossijoduro, lo iodio bismutato di chinina e simili, per evitare perdite, dopo aver fatto l'impasto con la farina fossile, prima di incenerire, occorre un trattamento preliminare con acido nitrico concentrato.

Nelle determinazioni del bismuto sotto forma di ossido in qualsiasi composto oleoso per eliminare la riduzione di piccole quantità di ossido di bismuto a bismuto metallico, si devono riprendere le ceneri bianche con qualche goccia di acido nitrico concentrato e ricalcinare. Ma le numerose prove eseguite hanno dimostrato che in presenza di farina fossile, contrariamente a quanto avviene quando si calcina in sua assenza, non si hanno riduzioni apprezzabili di ossido di bismuto a bismuto metallico e questo costituisce un altro vantaggio del metodo.

Il metodo di determinazione del bismuto nei prodotti oleosi sotto forma di ossido per incenerimento in presenza di farina fossile, non intende sostituirla altri di maggior precisione, ma si presta molto bene per determinazioni di sufficiente approssimazione perchè è rapidissimo e non richiede quasi impiego di solventi (ad eccezione delle piccole quantità necessarie per lavare le fiale), vantaggio non indifferente in questo periodo in cui si ha tanta penuria di solventi.

4) Per determinazioni di bromo e di iodio, contenuti principalmente sotto forma di sali organici, sciolti o sospesi in olio, distruggendo la sostanza organica, in presenza di ossido di calcio analogamente ai prodotti simili sciropposi. Naturalmente dovendo, anche in questi casi limitare il riscaldamento, non si guadagna gran tempo sulla durata dell'operazione, ma si ha sempre il vantaggio di eliminare rigonfiamenti e spruzzi e di ridurre moltissimo la sorveglianza.

Nell'uso della farina fossile occorre seguire le seguenti precauzioni:

1) Per la determinazione delle ceneri negli sciroppi e del bismuto nei prodotti oleosi, calcinarla fortemente, mantenendola diverse ore in muffola fino a peso costante (7-8 ore a 600-650° sono sicuramente sufficienti) e conservarla poi in barattoli ben chiusi e paraffinati. Prima dell'uso

è bene ripetere una breve calcinazione (basta qualche minuto) e mantenere in essiccatore durante il raffreddamento.

2) Essendo leggerissima, fare attenzione nel trasportare e pesare le capsule per evitare ogni dispersione prima di fare la pasta dopo di che non c'è più alcun pericolo.

In ogni caso e con le stesse precauzioni, invece della farina fossile, si può usare, indifferentemente, la terra di follone o argilla smeltica, tenendo presente che è un silicato di alluminio e che contiene fino al 55-60 % di silice, fino al 32 % di allumina, 20 % di acqua e piccole quantità di magnesia, ossido di ferro, calce e alcali ⁽³⁾.

PARTE SPERIMENTALE

Per la determinazione delle ceneri negli sciroppi e del bismuto sotto forma di ossido in soluzioni e sospensioni oleose di sali di bismuto sia organici che inorganici, si opera nel modo seguente:

La farina fossile (o terra di follone) deve essere preventivamente ben calcinata, mantenendola in muffola distesa in strato sottile in capsula, 7 od 8 ore a 600-650° e deve poi essere conservata in barattolo di vetro ben chiuso e paraffinato.

In una capsula di porcellana di Berlino a fondo piatto del diametro di 8-9 cm per la determinazione delle ceneri degli sciroppi dove si opera su quantità rilevanti (g 25 di sciroppo, g 10 di farina fossile), anche più piccola per le altre determinazioni, si aggiunge la quantità di farina fossile necessaria (dal 40 al 50 % dello sciroppo o dell'olio da incenerire), si calcina ancora qualche minuto, si lascia raffreddare in essiccatore e si pesa in pesafiltro. Bisogna tener presente che più grande è la capsula, più la pasta di farina fossile e prodotto si distribuisce in strato sottile e più rapido è l'incenerimento. Nelle determinazioni delle ceneri degli sciroppi (come pure in quelle di bromo e di jodio sia negli sciroppi che nei prodotti oleosi), avendone la possibilità, per accelerare ancor più l'incenerimento, anzichè in capsula di porcellana, si può operare con vantaggio in capsula di platino o di argento. Si aggiunge dopo la pesata lo sciroppo o l'olio o la sospensione oleosa, si mescola bene con una bacchetta in modo da ottenere una pasta omogenea, senza grumi, di giusta fluidità. Se necessario, per ottenere la necessaria consistenza, si aggiunge qualche goccia di acqua. Si pulisce la bacchetta con un pezzetto di carta da filtro senza ceneri che si mette poi nella capsula ad incenerire col resto.

⁽³⁾ VILLAVECCHIA, Diz. di Merceologia, 4, 462 (1932).

Quando occorresse lavare con etere le fiale, prima di calcinare si evapora l'etere su b. m.. Quindi si riscalda dapprima blandamente su di una reticella per eliminare l'acqua, poi si può rapidamente aumentare il riscaldamento, portandolo al massimo. Il più delle volte non è necessario neanche portare la capsula in muffola ed in meno di un'ora (talvolta basta mezz'ora) si ottengono ceneri completamente prive di particelle carboniose. Se invece le ceneri stentano a diventare bianche si portano in muffola, basta un quarto d'ora-mezz'ora di permanenza a 600-650°.

Come è stato già detto, per le determinazioni di bismuto sotto forma di ossido in sospensione oleosa di composti iodurati quali lo ioduro, l'ossioduro, lo iodio bismutato di chinino e simili, occorre un trattamento preliminare con acido nitrico concentrato. A tale scopo fatto l'impasto della sospensione oleosa con la farina fossile, si aggiungono cm³ 10 di acido nitrico concentrato, si tira a secco su b. m. e poi si calcina dapprima cautamente, poi fortemente, si mantiene mezz'ora circa in muffola a 600-650°, si lascia raffreddare e si pesa l'ossido di bismuto.

Se negli sciroppi occorresse anche eseguire la determinazione dell'umidità, si può procedere sulla stessa prova, impastando lo sciroppo con la farina fossile, evaporando nel vuoto a 95° secondo l'indicazione data da Nobili (indicazione citata), per il che occorrono circa 2 ore, pesando e poi incenerendo. Una volta eliminata l'acqua l'incenerimento procede ancora più rapidamente perchè si può subito riscaldare fortemente. Dovendo determinare l'acqua, naturalmente, non si può aggiungere la carta da filtro che serve a pulire la bacchetta, ma questa va lavata con un sottilissimo spruzzo d'acqua o pesata con la capsula e la farina fossile.

Per la determinazione del bromo e dello iodio sia negli sciroppi che nei prodotti oleosi, non è necessario che la farina fossile sia preventivamente calcinata e oltre la farina fossile si aggiunge all'impasto anche il 25-30 % circa dello sciroppo o dell'olio da incenerire, di ossido di calcio per fissare gli alogeni. In tal caso il quantitativo di farina fossile non deve superare il 40 %, ma, caso mai, essere alquanto inferiore (fra il 30 ed il 40 %). Dopo l'incenerimento il bromuro e lo ioduro si estraggono con alcole caldo a 95° e si dosano secondo i soliti metodi.

Per la determinazione delle ceneri negli sciroppi, si opera su g 10 ma più spesso su g 20-25 di sciroppo, a seconda della quantità di ceneri che si può calcolare all'incirca dalla composizione data. E' bene avere almeno g 0,2-0,3 di ceneri, meglio se più. In qualche prodotto però che contiene solo piccolissime quantità di sostanze inorganiche, bisogna contentarsi di ottenere solo quantitativi di ceneri molto minori, altrimenti bisognerebbe distruggere fortissime quantità di sciroppo. Così ad esempio nel campione n. 3 della tabella 1 si è operato su g 25 pesando solo g 0,05 di ceneri.

TABELLA I.

DETERMINAZIONE DELLE CENERI NEGLI SCIROPPI.

Composizione degli sciroppi esaminati	Ceneri % trovate incenerendo senza farina fossile	Ceneri % trovate incenerendo con farina fossile
Nucleinato di sodio, glicerofosfato di magnesio, sodio e potassio, valerianato d'ammonio - Sciroppo aromatizzato circa 98 %	1,99 2,02	2,02 2,00
Citrato di ferro ammoniacale rosso, solfato di rame cristallizzato, clorofilla, tinture aromatiche, alcool - Sciroppo 75 %	3,98 3,95	3,94 3,95
Formiato di sodio, nucleinato di sodio, peptonato di ferro - Sciroppo di arancio amaro circa 90 %	0,207 0,20	0,21 0,21
Ferro dipiruvato sodico, piruvato sodico, piruvato ramico - Sciroppo semplice g. 55	1,61 1,59	1,60 1,58
Glicerofosfato di potassio, sodio, magnesio, manganese, nucleinato sodico, estratto fluido di cascara - Sciroppo aromatizzato circa 95 %	1,83 1,815	1,80 1,82
Sodio glicerofosfato, sodio formiato, bromuro di litio, bromuro di potassio, estratto di passiflora e valeriana - Sciroppo cedro e menta 93 % circa	2,68 2,67	2,69 2,67

TABELLA II.

DETERMINAZIONE DI BROMO E IODIO NEGLI SCIROPPI.

Composizione dello sciroppo	Bromo o iodio % calcolati dalla composizione data o dichiarati	Bromo o iodio % determinati dopo avere incenerito con miscela ossidante (carbonato e nitrato potassico)	Bromo o iodio % determinati dopo avere incenerito con ossido di calcio e farina fossile
Sodio glicerofosfato, sodio formiato, bromuro di potassio 1,5 %, bromuro di litio 1 %, estratto di valeriana, estratto di passiflora - Sciroppo cedro e menta 93 %	Br = 1,94	Br = 1,92	Br = 1,93
Estratti vitaminici, estratto di malto, glicerofosfato di sodio, ioduro di sodio 1 % e iodoptone-alcool, glicerina - Sciroppo 50 % (Jodio totale dichiarato 1,5 %)	J = 1,5	J = 1,48	J = 1,48
Jodio peptone-Guaiacolo - Sciroppo 60 % (Jodio dichiarato 5 %)	J = 5,00	J = 4,95	J = 4,98
Bromoformio 2 % - Codeina, estratti vegetali ed espettoranti Sciroppo 60 %	Br = 1,89	Br = 1,87	Br = 1,87

TABELLA III.

DETERMINAZIONE DI BISMUTO IN SOLUZIONI O SOSPENSIONI OLEOSE.

Composizione della sospensione o della soluzione	Bismuto dichiarato o calcolato dalla composizione data, per fiala g.	Bismuto determinato sotto forma di ossido per incenerimento senza farina fossile usando gli opportuni accorgimenti, (*) per fiala g.	Bismuto determinato per incenerimento con farina fossile sotto forma di ossido, per fiala g.
Bismuto ossioduro (g. 0,08 per fiala) in sospensione in olio di fegato di merluzzo	0,05	0,055	0,056
Salicilato basico di bismuto (g. 0,30 per fiala) in sospensione in olio di oliva	0,1722	0,17	0,17
Jodobismutato di chinina (g. 0,30 per fiala) emulsione in olio di oliva	0,07	0,068	0,069
Carbonato di bismuto in olio di oliva	0,10	0,099	0,098
Sale basico di bismuto dell'acido canfocarbonico in olio di oliva	0,05	0,05	0,051
Oleinato di bismuto in olio di oliva	0,05	0,048	0,049

(*) Trattamento preliminare con acido nitrico concentrato per i composti iodurati e per tutti, dopo incenerimento, aggiunta di qualche goccia di acido nitrico, eliminazione dell'acido nitrico e ricalcinazione.

TABELLA IV.

DETERMINAZIONE DI BROMO E IODIO NEI PRODOTTI OLEOSI.

Composizione del prodotto oleoso	Bromo e iodio calcolati dalla composizione data o dichiarati, per fiala g.	Bromo o iodio determinati dopo avere incenerito con miscela ossidante, per fiala g.	Bromo o iodio determinati dopo avere incenerito con farina fossile e ossido di calcio, per fiala g.
Guaiacolo, canfora, gomenolo, iodio, olio di oliva	jodio 0,06	0,059	0,059
Bismuto ossioduro in olio di fegato di merluzzo	jodio 0,028	0,028	0,027
Bromo in combinazione organica, lecitina, canfora, olio di oliva	bromo 0,12	0,11	0,115
Monobromocanfora, lecitina, guaiacolo e mentolo in soluzione oleosa	bromo 0,069	0,068	0,068

Per le sospensioni o soluzioni oleose di sali di bismuto bisogna operare su di una quantità che contenga almeno g 0,15-0,20 di bismuto metallico (di solito 3-6 cm³ di olio). Per le determinazioni di bromo e di iodio sia nei prodotti sciropposi che in quelli oleosi operare su di una quantità in modo da dosare g 0,1-0,2 di bromo o di iodio.

Nelle tabelle citate sono riportate le prove eseguite su vari campioni ed i relativi risultati ottenuti.

RIASSUNTO

Si descrive un metodo rapido per determinare le ceneri negli sciroppi ed il bismuto, sotto forma di ossido, nelle soluzioni e nelle sospensioni oleose di sali di bismuto sia organici che inorganici, fondato sull'impiego di farina fossile o di terra di follone.

Lo stesso metodo si può anche applicare per determinazioni di bromo e di iodio sia negli sciroppi che in prodotti oleosi. In questi ultimi due casi però, a differenza dei precedenti, non si accelera gran che l'operazione dell'incenerimento, ma si eliminano alcuni inconvenienti, che si verificano nel corso di essa.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica.
