

3. SULLA TITOLAZIONE DEI DISINFETTANTI A BASE DI IPOCLORITI.

Questa titolazione viene generalmente compiuta per via iodometrica, facendo cioè agire un noto volume della soluzione di ipoclorito su un eccesso di ioduro potassico, in ambiente acido, quasi sempre in presenza di acido cloridrico, dosando poi lo iodio così liberatosi con soluzione di tiosolfato a normalità nota, indicatore la salda d'amido.

Nei riguardi di tale dosaggio va tenuto presente che una delle alterazioni che subiscono le soluzioni di ipocloriti è quella di autossidarsi più o meno a clorato ($3 \text{ClONa} \rightarrow \text{ClO}_3\text{Na} + 2 \text{ClNa}$). Può avvenire in tal caso che l'acido cloridrico, impiegato nella titolazione iodometrica, specialmente se sorpassa una certa concentrazione, agisca oltrechè sull'ipoclorito ($\text{ClONa} + 2 \text{ClH} = \text{Cl}_2 + \text{ClNa} + \text{H}_2\text{O}$) anche sul clorato ($\text{ClO}_3\text{Na} + 6 \text{ClH} = 3 \text{Cl}_2 + \text{ClNa} + \text{H}_2\text{O}$) liberando parimenti cloro e falsando quindi i risultati della titolazione. Il valoroso analista I. M. Kolthoff (¹), fin dal 1921, ha infatti dimostrato che si può, per via iodometrica, determinare esattamente l'acido clorico, anche a temperatura ordinaria, purchè si adoperi un'elevata concentrazione di acido cloridrico.

Comunemente non si pone tutta la dovuta attenzione a questa circostanza ed in taluni casi si giunge anche a consigliare per la titolazione dell'ipoclorito l'impiego dell'acido cloridrico concentrato. Così, ad esempio, la nostra Farmacopea Ufficiale per il dosaggio della soluzione d'ipoclorito sodico (pag. 278) prescrive di aggiungere 10 cc. di tale soluzione a 10 cc. di soluzione di ioduro al 20 % e 5 cc. di acido cloridrico, titolando poi lo iodio così liberatosi con tiosolfato N/10. Non specifica la concentrazione dell'acido cloridrico; però, nelle avvertenze contenute in una delle prime pagine della Farmacopea stessa, è detto « per i saggi e le reazioni con i nomi di acido cloridrico, solforico, etc., senz'altra indicazione, si intendono gli acidi concentrati della F.U. ».

Ma, pure adoperando acido cloridrico notevolmente diluito si va facilmente incontro a titolare, oltre l'ipoclorito, anche un po' del clorato eventualmente presente. Durante la titolazione, quest'ultimo si rivela, il più delle volte, perchè la salda d'amido, dopo la prima decolorazione, torna, anche ripetute volte e dopo intervalli di tempo più o meno notevoli, a colorarsi di nuovo. Ciò dipende dal fatto che l'azione dell'acido cloridrico sul clorato, azione di natura polimolecolare, è assai più lenta di quella sull'ipoclorito che procede invece istantaneamente.

Secondo una circolare della Direzione Generale della Sanità (n. 23 del 28-6-1938-XVI), per le prove batteriologiche dei disinfettanti a base d'ipocloriti o comunque contenenti cloro attivo, è prescritta una soluzione di confronto contenente 1 milligrammo di cloro per litro di acqua distillata. Questa soluzione di controllo suole generalmente prepararsi non direttamente a tale titolo, che sarebbe compito ben poco agevole, ma ad uno un po' superiore, che poi, per diluizione, viene portato a quello di un mg. per litro. Orbene, non è certo difficile preparare una soluzione unicamente di clorato sodico, che, dosato iodometricamente con le precise modalità indicate dalla F.U. per l'ipoclorito sodico e su riferite, dia un contenuto di cloro attivo un po' superiore a quello (1 mg. per litro) prescritto dalla detta circolare e che poi, con opportuna diluizione, si porti ad esso. Naturalmente alle prove microbicide, una soluzione di solo clorato avrebbe un comportamento ben differente da una di ipoclorito ed è superfluo illustrarne le conseguenze. (2). Nel dosaggio del cloro attivo degli ipocloriti, invece dell'acido cloridrico può adoperarsi l'acido acetico, ma anche questo, per quanto in grado minore, se adoperato in eccesso, può impegnare nelle determinazioni iodometriche piccole quantità di clorato eventualmente presenti.

Il metodo più sicuro per il dosaggio del cloro attivo degli ipocloriti in presenza di clorati, è indubbiamente quello basato sull'impiego di una soluzione di arsenito sodico, che, in ambiente alcalino, non viene affatto ossidato dal clorato. Comunemente si eseguisce facendo gocciolare su un dato volume della soluzione d'ipoclorito in esame, una di arsenito a normalità nota, bene agitando e finchè una goccia della soluzione, prelevata con una bacchettina di vetro, deposta su una cartina amido-jodurata, non vi produce più alcun azzurrimento. Si compie cioè un cosiddetto dosaggio alla tocca, il quale, specialmente quando devono adoperarsi soluzioni di

arsenito a piccola normalità (es: N/100), non rende affatto agevole nè esatto l'apprezzamento del punto finale della reazione sulle cartine amido-jodurate.

In realtà questi dosaggi alla tocca, perchè noiosi a compiersi ed anche perchè i ripetuti prelevamenti di goccioline dalla soluzione in esame urtano contro l'esattezza della titolazione, non hanno riscosso nè riscuotono le simpatie della generalità dei chimici che, per quanto è possibile, li tengono per ciò in disparte. Così è avvenuto ed avviene per la titolazione degli ipocloriti a mezzo degli arseniti, in ambiente alcalino, che è stata ed è spodestata quasi totalmente da quella jodometrica in ambiente acido.

Si da però in tal caso la favorevole circostanza che il dosaggio degli ipocloriti con gli arseniti può effettuarsi anche, invece che alla tocca, in modo più comodo ed esatto, usando i seguenti semplici accorgimenti che nulla hanno di nuovo, ma che avendomi fornito costantemente buoni risultati, ritengo opportuno comunicare in questa Nota, considerata l'estesa importanza che ha oggi assunto questo dosaggio.

A tale scopo si fa agire sull'ipoclorito l'arsenito in eccesso e si dosa poi quest'ultimo con lo iodio, operando dettagliatamente come è qui sotto indicato.

Ad un volume noto ed in eccesso della soluzione di arsenito, di data normalità (es.: N/10), se ne aggiunge uno noto della soluzione di ipoclorito in esame. Si agita bene e, dopo 2-3 minuti di riposo, si acidifica cautamente la soluzione con acido cloridrico diluito (1:10), (che provoca sulle prime un leggero sviluppo di anidride carbonica, derivante dal bicarbonato usato per la preparazione della soluzione di arsenito) fino ad ottenere arrossamento ad una cartina di tornasole. Si aggiunge allora un piccolo eccesso di bicarbonato sodico, qualche cc. di salda d'amido e si titola con soluzione di iodio, a normalità nota (es: N/10), fino ad incipiente colorazione azzurra. Detraendo i cc. di iodio così impiegati da quelli dell'arsenito, si ha il volume di quest'ultimo ossidato dall'ipoclorito che è stato usato nel dosaggio e quindi il cloro attivo.

Ho avuta recente occasione di determinare il cloro attivo in numerosi campioni di disinfettanti a base d'ipoclorito sodico (Amuchina, Naclon), sia col metodo iodometrico, sia con quello all'arsenito. In quasi tutte le titolazioni i risultati ottenuti con l'arsenito, erano sensibilmente inferiori,

soltanto in poche corrispondenti con quelli ricavati dal metodo iodometrico, dimostrando con ciò che nella maggioranza dei campioni da me presi in esame erano presenti piccole quantità di clorati.

Il dosaggio dell'arsenito, effettuato come ho ora indicato, per la sicurezza dei risultati cui conduce, deve perciò essere preferito a quello iodometrico nella titolazione degli ipocloriti, compreso tra questi, naturalmente, quello di confronto (1mg. per litro di Cl) prescritto dalla su ricordata circolare per i saggi batteriologici dei disinfettanti a base d'ipoclorito o comunque contenenti cloro.

RIASSUNTO

Viene indicato come, col metodo all'arsenito, senza ricorrere ai saggi alla tocca, può compiersi in maniera più comoda la determinazione del cloro attivo negli ipocloriti e quindi nei disinfettanti con essi preparati, ottenendo risultati più sicuri ed esatti che col metodo iodometrico, oggi generalmente utilizzato per tale scopo.

SUMMARIUM

Arsenito satis apte computari potest clorum activum in hypochloritis, et in medicamentis contra contagia ex hypochloritis ipsis compositis; nec ita opus est ut experimenta admixtionis fiant. Hac ratione computatio certior est et accuratior, quam methodo iodometrica, quae nostra aetate plerumque adhiberi solet.

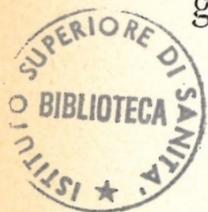
Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

(¹) Zeit. analyt. Chem. 60, 338 (1921).

(²) Come deve prepararsi questa soluzione controllo d'ipoclorito? Comunemente si ottiene per via chimica, facendo cioè gorgogliare cloro nella soda, ovvero utilizzando il cloruro di calce. Essa però può essere preparata anche per elettrolisi da una di cloruro sodico. Le ricerche batteriologiche moderne portano a ritenere quella ottenuta per via elettrolitica più attiva di quella preparata per via chimica.

Inoltre, come ha messo in rilievo A. Zodda, in una interessante comunicazione (Giornale di Medicina Militare, fasc. VII, luglio 1940), da numerose, recenti ri-



cerche è risultato che l'azione battericida dei disinfettanti a base d'ipoclorito o comunque cloranti, è rallentata ed attenuata dall'alcalinità dell'ambiente e che non esiste quindi proporzionalità fra titolo in cloro attivo e la loro efficacia. In altre parole il titolo clorometrico che risulta dal dosaggio chimico è una misura del potenziale battericida ma non dell'attività battericida che dipende anche da altri fattori, tra cui in prima linea l'alcalinità. Sarebbe perciò più che opportuno che per la soluzione controllo, oltre al titolo in cloro attivo (1 mg per litro) venisse prescritto anche il metodo di preparazione ed il grado di alcalinità.
