

68. Roberto INTONTI e Maria GARGIULO. — Metodo di analisi indiretta degli alogeni.

Riassunto. — Si descrive un metodo di analisi indiretta che consente di determinare due alogeni, l'uno in presenza dell'altro. Il metodo è fondato su una determinazione ponderale degli alogenuri di argento e sul dosaggio, volumetrico o ponderale, dell'argento corrispondente.

Résumé. — On décrit une méthode d'analyse indirecte des halogènes, par laquelle on peut faire le dosage de deux halogènes, l'un en présence de l'autre. Cette méthode est basée sur la détermination pondérale des halogénures d'argent et sur le dosage, volumétrique ou pondéral, de l'argent correspondant.

Summary. — A method is described of indirect analysis allowing to make a quantitative determination of two halogens in the presence of each other. This method is based on the gravimetric determination of the silver halides and the determination, either volumetric or gravimetric, of the corresponding amount of silver.

Zusammenfassung. — Es wird eine indirekte analytische Methode beschrieben, die es gestattet, zwei Halogene, das eine in Gegenwart des anderen, quantitativ zu bestimmen. Diese Methode beruht auf einer Gewichtsbestimmung der Silberhalogenide und der volumetrischen oder gravimetrischen Bestimmung der entsprechenden Silbermenge.

La separazione e il dosaggio degli alogeni (cloro, bromo, iodio) è un quesito analitico che ha interessato molti ricercatori i quali hanno proposto diverse soluzioni fondate sull'analisi indiretta, sull'impiego di ossidanti e sui metodi elettrometrici. In una precedente Nota ⁽¹⁾ a proposito del dosaggio degli alogeni nei composti organici, accennammo alle difficoltà che s'incontrano per separarli e dosarli specialmente in presenza di sostanze ossidanti o riducenti; di difficile soluzione ci apparve, in modo particolare, la combinazione cloruri-bromuri, a meno di non ricorrere al classico metodo indiretto fondato sull'azione del cloro sui due alogenuri di argento.

⁽¹⁾ Ann. chim. applicata, 37, 481 (1947).

In questa Nota si descrive un metodo indiretto, che consente di dosare due alogeni e che non ci risulta sia stato già applicato, per quanto la sua semplicità sia tale da farlo dubitare.

I metodi indiretti sono un ripiego e vanno eseguiti con grande esattezza giacchè un errore, abitualmente trascurabile nei dosaggi diretti, può incidere sensibilmente sui risultati, specialmente quando i due elementi da determinare sono presenti in quantità notevolmente diverse; e di questo si ha facile conferma esaminando i valori riportati nella parte sperimentale. Tuttavia spesso non sono sostituibili e talvolta sono accettabili per la loro semplicità di esecuzione.

Principio: si determina per via ponderale la somma dei due alogeni sotto forma dei loro sali di argento; si determina poi la quantità di argento legata ai due alogeni sia indirettamente dosando, per via volumetrica o ponderale, l'eccesso di nitrato di argento, sia direttamente operando sugli alogenuri di argento.

Metodo: la soluzione contenente i due alogenuri, acidificata con acido nitrico, si tratta con un eccesso di soluzione titolata di nitrato di argento; si agita, si fa bollire, si lascia raffreddare al buio; il precipitato si raccoglie su un filtro di pasta di vetro tarato (tipo 1 G. 3) i cui fori abbiano un diametro non inferiore a 20 micron; per quanto il filtrato sia subito limpido, è consigliabile aspirare soltanto dopo che siano passate le prime porzioni. Il precipitato si lava prima con acqua acidificata con acido nitrico, poi con acqua ed infine si secca prima a 100° e poi a 130° C fino a peso costante.

Nel filtrato si determina l'eccesso di nitrato di argento per titolazione con solfocianato di ammonio oppure, per via ponderale, come alogenuro di argento (preferibilmente come ioduro), allorchè si ritiene che siano presenti sostanze che possano influire sul viraggio; il dosaggio ponderale è in genere da preferirsi per l'esattezza dei risultati. Per differenza si ha la quantità di argento legata ai due alogeni.

Se poi si desidera procedere direttamente sugli alogenuri di argento allora occorre dividere la soluzione in due aliquote: una si utilizzerà per determinare, con le consuete modalità, la somma dei due alogenuri sotto forma dei loro sali di argento e l'altra per determinare l'argento ad essi legato; per quest'ultimo scopo si precipitano i due alogenuri di argento,

il precipitato si raccoglie su carta da filtro (fascia azzurra), si lava prima con acqua acidificata con acido nitrico, poi con sola acqua, si porta di nuovo il precipitato nel becher, si aggiunge ammoniaca concentrata (circa 100 cm³) e si fa bollire fino a completa dissoluzione, badando di agitare e di sorvegliare l'andamento della ebollizione. Dopo raffreddamento si aggiunge soluzione diluita di ioduro di potassio, con che si ha subito un precipitato di ioduro di argento; si acidifica con acido nitrico, si riscalda cautamente agitando ed infine, dopo raffreddamento, si raccoglie il precipitato su filtro di pasta di vetro, indi si lava, si essicca e si pesa. E' necessario acidificare con acido nitrico per ottenere un filtrato limpido; una eventuale liberazione di iodio non ha importanza giacchè lo si allontana con il lavaggio del precipitato.

La solubilità in ammoniaca del cloruro e specialmente del bromuro di argento è piccola, ma sufficiente per portare in soluzione le quantità abitualmente usate in queste determinazioni; è da rilevare però che questi alogenuri di argento diventano difficilmente solubili se esposti per lungo tempo alla luce, e peggio, se essiccati. E' quindi necessario discioglierli appena precipitati e filtrati.

Questo secondo metodo, che vale soltanto per le miscele cloruri-bromuri, è certamente più lungo e non è quindi consigliabile; la sua applicazione è limitata a casi del tutto eccezionali in cui occorra separare i due alogeni dal resto della soluzione, allorchè questa contiene sostanze che possano comunque influire sul dosaggio volumetrico e ponderale dell'eccesso di nitrato di argento.

Indicando con: P la somma dei due alogenuri di argento, P_1 la somma dell'argento legato agli alogeni ed espresso in nitrato di argento X ed Y le due incognite espresse in alogenuro di argento, si possono scrivere le due equazioni:

$$X + Y = P$$

$$\frac{169,89}{M} X + \frac{169,89}{M_1} Y = P_1$$

dove 169,89 è il peso molecolare del nitrato di argento ed M ed M_1 i pesi molecolari dei sali di argento dei due alogeni che si determinano.

PARTE SPERIMENTALE

Si è applicato il metodo a soluzioni acquose di cloruro e di bromuro di potassio; l'eccesso di nitrato di argento è stato determinato per titolazione. In questo caso le due equazioni diventano:

$$X + Y = P$$

$$\frac{169,89}{143,34} X + \frac{169,89}{187,80} Y = P_1$$

dove X ed Y rappresentano rispettivamente i mg di cloruro e di bromuro di argento, mentre ad M ed M₁ si sono sostituiti i pesi molecolari del cloruro e del bromuro di argento. Si ricava:

$$X = P - Y$$

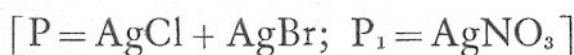
$$Y = \frac{1,1852P - P_1}{0,28059}$$

Nella tabella I sono riportate, corrispondentemente ad ogni prova, le quantità di cloruro e di bromuro di potassio presenti e ritrovate; nella tabella II sono riportati, per le stesse prove, i valori di P e di P₁ calcolati e determinati analiticamente. Dall'esame di queste tabelle risulta evidente l'influenza degli errori sperimentali (vedi tabella II, differenze tra i valori di P e di P₁ calcolati e determinati) sulle quantità di cloruro e di bromuro di potassio (vedi tabella I) e quindi la necessità di lavorare con grande precisione; gli errori si compensano quando sono dello stesso segno ed è per questo vantaggioso dosare per via ponderale anche l'eccesso di nitrato di argento. I risultati sono soddisfacenti quando le quantità da determinare non differiscono molto tra loro, mentre lasciano a de-

TABELLA I.

Prove	Quantità presenti di :		Quantità trovate di :		Differenze tra le quantità presenti e trovate di :	
	KCl mg	KBr mg	KCl mg	KBr mg	KCl mg	KBr mg
1	45,00	60,00	42,99	62,76	— 2,01	+ 2,76
2	90,00	120,00	89,26	120,79	— 0,74	+ 0,79
3	150,00	120,00	149,27	120,68	— 0,73	+ 0,68
4	30,00	200,00	26,00	205,34	— 4,00	+ 5,34
5	210,00	32,00	208,36	33,20	+ 1,64	+ 1,20
6	45,00	60,00	44,90	60,49	— 0,10	+ 0,49

TABELLA II.



Prove	Valori calcolati di :		Valori determinati di :		Differenze tra i valori calcolati e determinati di :	
	P mg	P ₁ mg	P mg	P ₁ mg	P mg	P ₁ mg
1	181,18	188,17	181,70	187,56	+ 0,52	— 0,61
2	362,36	376,34	362,20	375,80	— 0,16	— 0,54
3	477,80	513,05	477,40	512,38	— 0,40	— 0,67
4	373,24	353,83	374,00	352,35	+ 0,76	— 1,48
5	454,21	524,00	453,00	522,18	— 1,21	— 5,00
6	181,18	188,17	181,82	188,70	+ 0,64	+ 0,53

TABELLA III.

Prova		Calcolati	Trovati	Differenze
1	Paradiclorobenzolo g 0,2824			
	Bromoetilmalonilurea g 0,3000			
	Cloro	mg 136,20	mg 135,01	mg — 1,19
	Cloro %	48,23	47,81	— 0,42
	Bromo	mg 90,78	mg 97,66	mg + 6,88
	Bromo %	30,26	32,55	+ 2,24
	P=AgCl+AgBr	mg 763,81	mg 775,20	mg + 11,39
2	P ₁ =AgNO ₃	mg 845,56	mg 854,37	+ 8,81
	Paradiclorobenzolo g 0,2910			
	Bromoetilmalonilurea g 0,3000			
	Cloro	mg 140,35	mg 139,09	mg + 1,26
	Cloro %	48,23	47,79	— 0,44
	Bromo	mg 90,78	mg 96,40	mg + 5,62
	Bromo %	30,26	32,13	+ 1,87
	P=AgCl+AgBr	mg 780,59	mg 788,72	mg + 7,13
	P ₁ =AgNO ₃	mg 865,30	mg 871,23	mg + 5,93

siderare in caso contrario. Di qui l'artificio di ripetere l'analisi dopo aver aggiunto una nota quantità di uno dei componenti in modo che essi siano presenti in quantità pressochè uguali. La prova n. 6 è stata eseguita col metodo all'ammoniaca, operando su due aliquote contenenti ognuna mg 45 e mg 60 di cloruro e di bromuro di potassio; l'argento legato agli alogeni è stato dosato come ioduro ed espresso poi come nitrato di argento.

Il metodo è stato poi applicato alle soluzioni ottenute dalla combustione con la bomba di Mahler di due sostanze organiche, una clorurata ed una bromurata (paradiclorobenzolo e bromoetilmalonilurea) bruciate

contemporaneamente (tabella III). La combustione si è effettuata con le modalità indicate nella citata Nota e cioè in presenza di idrato potassico e d'idrato d'idrazina; l'eccesso di nitrato di argento è stato determinato nella prova 1 per la titolazione, nella seconda per via ponderale.

Ci si è limitati ad illustrare il caso di miscele di cloruri e di bromuri, che offre le maggiori difficoltà quando lo si vuole risolvere per via diretta; è evidente l'applicazione a miscele di ioduri con cloruri o con bromuri, ma in questo caso è preferibile determinare lo iodo direttamente per via ossidimetrica o allontanarlo con acido nitroso.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica. 23 luglio 1948.
