

46. Roberto INTONTI e Maria GARGIULO. — Dosaggio degli alogeni nelle sostanze organiche mediante la bomba calorimetrica (*).

Riassunto. — Si propone l'impiego dell'idrato d'idrazina per il dosaggio degli alogeni (cloro, bromo, iodio) nelle sostanze organiche mediante la bomba calorimetrica.

Per determinare lo iodio si propone anche l'ossidazione ad iodato mediante l'acqua di cloro o l'ipoclorito di sodio.

I due metodi opportunamente abbinati consentono, mediante una sola combustione, di dosare lo iodio ed il cloro.

Sono stati sperimentati taluni metodi ossidimetrici per la separazione ed il dosaggio degli alogeni.

Résumé. — On propose d'utiliser l'hydrate d'hydrazine pour le dosage des halogènes (chlore, brome, iode) dans les substances organiques au moyen de la bombe calorimétrique.

Pour doser l'iode on propose aussi l'oxydation à iodate au moyen de l'eau de chlore ou de l'hypochlorite de sodium.

Ces deux méthodes convenablement accouplées permettent de doser l'iode et le chlore au moyen d'une seule combustion.

On a aussi expérimenté quelques méthodes oxydimétriques pour la séparation et le dosage halogènes.

Summary. — It is proposed to use hydrazine hydrate for the quantitative determination of halogens (chlorine, bromine, iodine) in organic substances by means of the bomb calorimeter.

In order to determine iodine the oxidation to iodate is also proposed by means of chlorine water or sodium hypochlorite.

These two methods, when properly combined, make it possible to determine iodine and chlorine through one combustion only.

Furthermore, certain oxidimetric methods have been tried for the separation and quantitative determination of halogens.

Zusammenfassung. — Es wird vorgeschlagen, das Hydrazinhydrat zur quantitativen Bestimmung der Halogene (Chlor, Brom, Jod) mittels der kalorimetrischen Bombe zu verwenden.

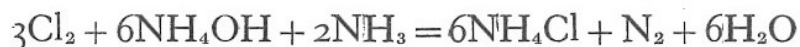
Zur Bestimmung des Jods wird auch die Oxydation zu Jodat durch Chlorwasser oder Natriumhypochlorit vorgeschlagen.

Wenn die beiden Methoden in geeigneter Weise kombiniert werden, so ist es möglich, das Jod und das Chlor durch eine einzige Verbrennung zu bestimmen.

Man hat ferner gewisse oxydimetrische Methoden zur Trennung und quantitative Bestimmung der Halogene erprobt.

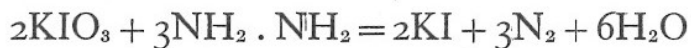
La bomba calorimetrica è stata impiegata da diversi Autori per dosare alcuni elementi nelle sostanze organiche e precisamente lo zolfo, il cloro, il bromo, lo iodio, l'arsenico ed il fosforo.

Nel caso del cloro e del bromo la letteratura ⁽¹⁾ consiglia di eseguire la combustione in presenza di soluzioni diluite di ammoniaca, utilizzando la reazione:



e di applicare poi il metodo di Volhard.

Nel caso dello iodio si suggerisce ⁽²⁾ invece di eseguire la combustione in presenza d'idrato sodico o potassico; si forma ioduro ed iodato di potassio, che si riduce poi ad ioduro mediante ebollizione con solfato di idrazina secondo la reazione:



Si dosa infine l'alogeno con il metodo di Volhard.

In ogni caso è necessario inumidire la sostanza con un solvente organico come xilolo, toluolo, decalina, per assicurare la completa combustione.

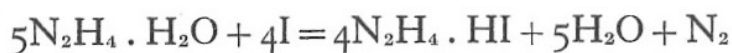
Abbiamo applicato detti metodi per determinare gli alogeni in alcune sostanze organiche iodurate, clorurate e bromurate ed i risultati sono stati soddisfacenti; ci è sembrato tuttavia utile cercare di sostituire, all'ammoniaca ed agli idrati alcalini, una sostanza che oltre ad assicurare la completa salificazione dell'alogeno, evitasse anche la formazione di sali ossigenati.

(*) Lavoro presentato all'XI Congresso internazionale di chimica pura ed applicata, Londra, luglio 1947.

⁽¹⁾ GARELLI e SALADINI, Atti Accad. Sci. (Torino), 66, 406 (1931).

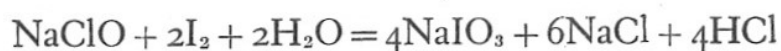
⁽²⁾ LONGO, Atti Accad. Sci. (Torino), 73, 428 (1938).

Proponiamo di usare l'idrato d'idrazina che reagisce con gli alogeni secondo la reazione:

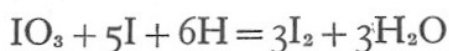


che specialmente con lo iodio è così rapida e completa, che è stata impiegata per il dosaggio dell'idrazina stessa in base al volume di azoto sviluppato ⁽³⁾.

Nel caso dello iodio ci è sembrato poi anche interessante sostituire al dosaggio volumetrico con nitrato di argento, un metodo iodometrico, utilizzando la facilità con cui lo iodio è ossidato dal cloro — sia in mezzo acido che leggermente alcalino — con formazione di iodato secondo la reazione:



L'iodato formatosi si titola poi, in ambiente acido, con ioduro di potassio secondo la



Questo procedimento iodometrico, che è poi un'applicazione del noto metodo di Winkler ⁽⁴⁾, consente di eseguire il dosaggio anche se si dispone di poca sostanza, dell'ordine di qualche milligrammo, o se si tratta di prodotti che bruciano difficilmente per cui è conveniente usarne piccola quantità, perchè si titola una quantità di iodio sei volte maggiore di quella originaria.

Nella parte sperimentale saranno accennate le modalità seguite con i metodi all'idrato d'idrazina ed all'acqua di cloro e riportati i risultati ottenuti.

PARTE SPERIMENTALE

CLORO

Abbiamo eseguito una serie di determinazioni su sostanze insetticida ed anti fermentative: paradiclorobenzolo; pp.diclorodifeniltricloroetano

⁽³⁾ BROWNE e SHETTERLY, J. Am. Chem. Soc., 30, 53 (1908); BRAY e CUY, 46, 858 (1924).

⁽⁴⁾ Z. anal. Chem., 39, 85 (1900); 60, 403 (1921).

D.D.T.; acido paraclorobenzoico (microbin); esaclorobenzolo; tetraclo-roetano.

Si è adoperato una comune bomba di Mahler in acciaio inossida-bile V.2.A. che anche dopo molte determinazioni, non ha subito danni di sorta. In una capsulina di quarzo si pesano esattamente circa g 0,2 di sostanza, si aggiungono alcune gocce di toluolo — si è sempre usato questo solvente — mentre nella bomba si versano 10-15 gocce d'idrato d'idrazina e 20-25 cm³ di acqua. S'immerge la bomba in un cilindro me-tallico contenente acqua, si provoca la combustione, si lascia, raffreddare e si agita la bomba. Si raccolgono la soluzione e le acque di lavaggio, si concentra se occorre, si acidifica con acido nitrico e si dosa il cloro con nitrato di argento e solfocianato.

Risultati:

Paradiclorobenzolo . . .	trovato 48,00%	teorico 48,23%
D.D.T. (<i>tecnico</i>) . . .	» 54,78%	» 50,00%
Acido paraclorobenzoico . .	» 19,60%	» 19,66%
Esaclorobenzolo . . .	» 74,50%	» 74,79%
Tetraclo-roetano . . .	» 84,12%	» 84,33%
Cloridrato di chinino . . .	» 8,98%	» 8,94%

Risultati ugualmente soddisfacenti si sono ottenuti sostituendo l'idra-to d'idrazione con cm³ 10 di ammoniaca (esente da cloruri!) al 10% e dosando poi il cloro al solito con il metodo di Volhard.

BROMO

Per evitare piccole perdite di bromo è necessario eseguire la com-bustione in presenza d'idrato d'idrazina assieme ad un idrato alcalino. Nella bomba si versano cm³ 10 d'idrato potassico circa 2N preparato di recente e 15 gocce d'idrato d'idrazina e poi si determina, come di con-sueto, il bromo secondo Volhard.

Risultati:

Dibromobenzolo . . .	trovato 67,46%	teorico 67,76%
Bromidrato di coniina . .	» 38,37%	» 38,41%

IODIO

Abbiamo sperimentato il metodo proposto da Longo ⁽²⁾ e quelli all'idrazina ed all'iodato da noi indicati.

Il metodo di Longo — per le cui modalità si rimanda alla memoria originale — ha dato buoni risultati; anche i nostri metodi — che presentano i vantaggi anzidetti — hanno portato a risultati altrettanto soddisfacenti.

Metodo all'idrato d'idrazina. — Nella bomba si versano cm^3 20 di acqua e 10-15 gocce d'idrato d'idrazina, si effettua la combustione, si lascia raffreddare, si agita bene la bomba per disciogliere lo iodio sublimatosi e depositatosi lungo le pareti; si lascia in riposo qualche minuto prima di aprirla, si raccoglie il liquido e si procede alla titolazione con il Volhard.

Risultati:

Iodoformio	trovato	96,50%	teorico	96,70%
Ioduro di tetraetilammonio	»	49,40%	»	49,35%
Soziodolo di sodio	»	52,07%	»	52,48%

Nel caso del soziodolo di sodio o di qualunque altra sostanza contenente iodio e zolfo si possono dosare contemporaneamente questi due elementi: dopo la combustione, eseguita sempre in presenza di idrazina e di acqua, si raccoglie il liquido e si porta a volume. Su una aliquota si determina lo iodio con nitrato di argento, sull'altra si ossida l'eccesso d'idrato d'idrazina con poche gocce di acqua ossigenata — con che si assicura anche la completa ossidazione dello zolfo ad anidride solforica — si fa bollire qualche minuto, si acidifica con acido cloridrico e si precipita lo zolfo con cloruro di bario.

Risultati:

{ Ioduro di tetraetilammonio g 0,2		trov.:	Iodio 49,46%	teor.:	49,35%
{ Zolfo g 0,032		» :	Zolfo g 0,031;	» :	0,032
Soziodolo di sodio g 0,04		» :	Iodio 52,09%	» :	52,48%
		» :	Zolfo 6,30%	» :	6,60%

Metodo iodometrico. — Sono occorse numerose prove per fissare le modalità di esecuzione più convenienti: nella bomba si versano cm^3 20 d'idrato sodico circa 2N e cm^3 20 d'ipoclorito di sodio al 2% circa di cloro attivo; dopo la combustione e dopo che la bomba si è raffreddata, si agita e si lascia poi in riposo qualche minuto prima di aprirla; la soluzione e le acque di lavaggio si raccolgono in un becher della capacità di circa 600 cm^3 , badando di non superare i 300 cm^3 ; la soluzione si neutralizza con l'aiuto di una cartina di tornasole mediante acido solforico al 10% di cui poi se ne aggiungono altri cm^3 10. L'acidificazione porta a sviluppo di cloro e di ossido di carbonio per cui conviene lavorare sotto cappa; si aggiunge circa mezzo grammo di talco in polvere per facilitare l'eliminazione dell'eccesso di cloro e si fa bollire finchè tutto il cloro sia allontanato (prova con la cartina amido-iodurata). Si raffredda, si aggiunge qualche goccia di fenoltaleina ed idrato sodico circa al 10% finchè il liquido sia rosa; si raffredda di nuovo se occorre e si aggiungono circa g 0,5 di ioduro di potassio e tanto acido acetico finchè la soluzione ne contenga il 10% circa. Si titola con tiosolfato sodico N/10 lentamente ed agitando; la soluzione di salda di amido — come è di norma — si aggiunge verso la fine della titolazione.

Si può anche effettuare la combustione solo in presenza di idrato sodico o potassico ed ossidare poi la soluzione raccolta nel becher con acqua di cloro in eccesso: si versa l'acqua di cloro lentamente ed agitando; la soluzione si colora prima per separazione di iodio che passa successivamente ad iodato; quando il cloro è in eccesso il liquido resta colorato in giallo e la cartina di tornasole si decolora. Si acidifica con acido solforico per eliminare l'eccesso di cloro e si procede come precedentemente indicato.

Questo metodo ha dato buoni risultati e non presenta difficoltà di esecuzione; applicato all'ioduro di tetraetilammonio e con quantità variabili da 100 a 50 milligrammi, ha dato in media il 49,15% di iodio (teorico 49,35%).

Si è cercato di estendere questo metodo anche al dosaggio del bromo, ma senza successo; è noto che l'acqua di cloro ossida in soluzione alcalina gli ioduri e bromuri rispettivamente ad iodati e bromati; in soluzione acida invece i bromuri sono ossidati a bromo e gli ioduri ad iodati;

è noto anche che la titolazione dei bromati con ioduro di potassio porta a buoni risultati purchè si osservino determinate norme indicate da Kolthoff ⁽⁵⁾. Si sono ottenuti risultati soddisfacenti su soluzioni di bromuri alcalini; sul liquido della combustione si sono però sempre avuti valori non concordanti e difficoltà nel viraggio.

SEPARAZIONE DEGLI ALOGENI

La separazione degli alogeni è un difficile quesito analitico che, nel caso che si tratta, si complica giacchè non si hanno soluzioni acquose contenenti solo gli alogenuri alcalini, ma anche i prodotti della combustione ed i reattivi, come l'idrato d'idrazina, impiegati per trattenere gli alogenuri.

Gli alogeni si differenziano, fra l'altro, per i diversi potenziali normali di ossidazione (Volt +0,631 per lo iodio; +1,063 per il bromo; +1,39 per il cloro) per cui sono stati elaborati diversi metodi fondati sull'impiego di vari ossidanti in opportune condizioni di acidità o di alcalinità e valevoli solo entro determinate concentrazioni (vedi Kolthoff, loc. cit.). Infatti ogni volta che abbiamo cercato di estendere detti metodi ai liquidi ottenuti dalla combustione di sostanze organiche alogenate, abbiamo dovuto lamentare un insuccesso pur avendo conseguiti risultati per lo meno soddisfacenti — se non ottimi — sulle soluzioni acquose degli alogenuri alcalni.

Riferiamo brevemente sulle separazioni iodio-cloro, iodio-bromo e bromo-cloro.

SEPARAZIONE IODIO-CLORO

E' un quesito relativamente facile dato il diverso potenziale di ossidazione del cloro e dello iodio; tuttavia ci è stato possibile ottenere risultati soddisfacenti solo dopo numerosi tentativi e procedendo esattamente secondo le modalità appresso indicate:

Principio: la combustione si esegue in presenza d'idrato potassico e di idrato d'idrazina; la soluzione si porta a volume e si divide in due parti: su una si dosano i due alogeni con il procedimento di Volhard, sull'altra si determina lo iodio col metodo iodometrico all'acqua di cloro.

⁽⁵⁾ Z. anal. Chem., 60, 348; 338 (1921).

Modalità: si versano nella bomba cm^3 10 d'idrato potassico circa 2N e 15 gocce d'idrato d'idrazina; dopo la combustione si lascia raffreddare, si agita bene la bomba e si apre dopo qualche minuto. Si raccoglie il liquido e le acque i lavaggio in un becher della capacità di circa cm^3 600; per facilitare il lavaggio della bomba si può usare una soluzione diluita di acido solforico; la soluzione — che deve essere alcalina — si concentra per facilitare la separazione dell'idrato ferrico, indi si porta a volume in pallone da cm^3 500 e si filtra.

Su cm^3 200 del filtrato si determinano gli alogeni con il metodo di Volhard; su altri 200 si dosa lo iodio ed a tal fine si aggiungono circa 5 cm^3 d'idrato potassico al 10% ed un eccesso di acqua di cloro; si acidifica leggermente con acido solforico al 10%, si aggiunge g 0,5 di talco, qualche pezzetto di porcellana e si fa bollire cautamente fino ad eliminare completamente l'eccesso di cloro il che si raggiunge al massimo dopo un'ora circa. Si raffredda, si neutralizza con idrato sodico (fenolftaleina), si aggiungono circa g 0,5 di ioduro di potassio e tanto acido acetico finchè la soluzione ne contenga circa il 2%, si lascia in riposo un paio di minuti e si titola con tiosolfato sodico N/10.

Il metodo è stato applicato ad una miscela di ioduro di tetraetilammonio e paradiclorobenzolo: iodio trovato 49,11% (teorico 49,35%), cloro trovato 48,04% (teorico 48,23).

Sulla stessa miscela è stato eseguito il metodo indicato da Longo ⁽⁶⁾ con risultati altrettanto soddisfacenti; in questo caso la combustione si effettua in presenza d'idrato potassico indi si porta a volume (200 o 250 cm^3); su un'aliquota si completa la riduzione aggiungendo cm^3 20 di solfato d'idrazina al 3% e riscaldando a b. m.; si diluisce poi a cm^3 500-600, si aggiungono cm^3 5 di soluzione al 20% di nitrito potassico, si acidifica con acido nitrico diluito, e si fa bollire fino a completa eliminazione dello iodio. E' noto infatti che gli ioduri, a differenza dei bromuri e quindi dei cloruri, sono ossidati dall'acido nitroso ad iodio; su questo principio furono appunto elaborati da Gooch e Mar e da Gooch e Ensingen ⁽⁷⁾ due metodi per il dosaggio del cloro o del bromo in presenza di iodio. Si titola infine il cloro rimasto con il metodo di Volhard.

⁽⁶⁾ Atti Accad. Sci. (Torino), 73, 431 (1938).

⁽⁷⁾ Z. angew. Chem, 1, 410-411 (1892).

Un'altra aliquota si riduce ugualmente con solfato d'idrazina, si acidifica con acido nitrico e si titola la somma dei due alogeni con nitrato di argento.

SEPARAZIONE IODIO-BROMO

Il procedimento riportato dal Kolthoff ⁽⁸⁾ per il dosaggio degli ioduri alcalini in presenza di bromuri è fondato sul seguente principio: ossidazione dello ioduro ad iodio mediante soluzione titolata di iodato di cui poi si titola l'eccesso; la reazione si compie in mezzo acido per acido benzoico giacchè in queste condizioni i bromuri restano inalterati.

Questo metodo, che applicato a soluzioni contenenti quantità note di ioduro e bromuro di potassio ci ha dato buoni risultati, non può estendersi alle nostre soluzioni ottenute bruciando sostanze organiche iodurate e bromurate in presenza di un alcali e d'idrato di idrazina, a causa della presenza dell'eccesso d'idrazina che è un energico riducente.

Il procedimento di Winkler fondato sulla ossidazione dello iodio ad iodato in ambiente acido, fu esteso da Wesselsky ⁽⁹⁾ alla separazione di ioduri da bromuri; il Kolthoff ⁽¹⁰⁾ constatò invece che la presenza dei bromuri, a differenza dei cloruri, disturba la reazione e non consente un esatto dosaggio dello iodio ed anche noi abbiamo rilevato tale impossibilità.

Il procedimento proposto da Bernier e Péron ⁽¹¹⁾ è invece basato sul fatto che il permanganato di potassio in soluzione alcalina ossida l'ioduro ad iodato mentre i bromuri restano inalterati; l'eccesso di permanganato si elimina facilmente con alcool etilico e sul filtrato, acidificato con acido acetico, si dosa iodometricamente lo iodato. Lo abbiamo applicato con esito favorevole a miscele di ioduri e bromuri alcalini; per estenderlo al nostro caso è stato necessario distruggere con urea gli ossidi di azoto formati per ossidazione dell'idrazina con permanganato potassio e completare la loro eliminazione mediante ebollizione in am-

⁽⁸⁾ Z. anal. Chem., 60, 405 (1921).

⁽⁹⁾ Z. anal. Chem., 39, 85 (1900).

⁽¹⁰⁾ Z. anal. Chem., 60, 403 (1921).

⁽¹¹⁾ J. pharm. et Chim., 3, 342 (1910).

biente acido per acido acetico. Si è così riuscito ad ottenere un viraggio netto nella titolazione iodometrica però le percentuali di iodio sono rimaste inferiori a quelle teoriche; così nel caso del tetraetilammonio si è raggiunto al massimo il 48,37% invece del 49,35%.

Anche il metodo riportato da Friedheim e Meyer ⁽¹²⁾ fondato sulla ossidazione ad iodio di ioduri mediante arseniato di potassio (KH_2AsO_4) in soluzione acida e titolazione dello iodio distillato e raccolto su soluzione di ioduro di potassio e che gli Autori applicano con successo a miscele di cloruri, bromuri ed ioduri alcalini, ha portato nel nostro caso a risultati notevolmente inferiori ai teorici.

Abbiamo desiderato accennare a questi insuccessi per fare rilevare come siano delicate queste separazioni ossidimetriche e come sia consigliabile applicare con una certa riserva i numerosi metodi indicati nella letteratura, i quali possono dare risultati soddisfacenti soltanto se si rispettano scrupolosamente le condizioni indicate dagli Autori.

Allo stato attuale, per quanto sia a nostra conoscenza, per la separazione ed il dosaggio dello iodio e del bromo nelle sostanze organiche mediante la bomba calorimetrica, non si dispone che del metodo al nitrito ⁽⁶⁾, che si applica in questo caso con le stesse modalità già indicate a proposito della separazione iodio-cloro.

SEPARAZIONE BROMO-CLORO

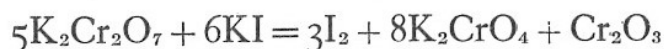
I potenziali normali di ossidazione del bromo e del cloro sono tanto vicini che riesce difficile separare questi due elementi per via ossidimetrica; nel caso specifico il quesito analitico, come già si è fatto rilevare, si complica perchè non si tratta di una semplice miscela di cloruri e bromuri, ma sono presenti anche i prodotti della combustione e le sostanze aggiunte nella bomba calorimetrica.

Finora non siamo riusciti ad ottenere risultati soddisfacenti e riportiamo brevemente le principali prove eseguite per l'eventuale interesse che possono avere nel quadro generale del dosaggio degli alogeni.

Tra i diversi ossidanti proposti ci siamo soffermati sul bicromato di

⁽¹²⁾ C. FRIEDHEIM e R. J. MEYER, Z. Angew. Chem., 1, 419 (1892).

potassio, che applicato a miscele di cloruri e bromuri, ci ha dato i migliori risultati. Una soluzione concentrata di bicromato di potassio ossida gli ioduri e bromuri rispettivamente ad iodo e bromo, mentre non ha alcuna azione sui cloruri. L'ossidazione avviene secondo la reazione:



che fu appunto utilizzata per la separazione e per il dosaggio dello iodio e del bromo in presenza del cloro (¹²).

Le esperienze sono state condotte sul dibromobenzolo, procedendo come segue: circa g 0,25 di dibromobenzolo sono stati al solito bruciati nella bomba di Mahler in presenza di cm³ 10 di ammoniaca al 10% (si è preferito usare l'ammoniaca invece dell'idrato di idrazina per evitare un energico riducente); dopo la combustione si è raccolto il liquido e le acque di lavaggio in un becher da cm³ 600, si è concentrato per facilitare la separazione dell'idrato ferrico e si è portato a volume in pallone tarato da cm³ 500. Su un'aliquota del filtrato acidificato con acido nitrico, si è dosato il bromo con nitrato di argento mentre su un'altra aliquota si è proceduto come è indicato nella citata memoria di Fridheim e Meyer e cioè: a 100 cm³ del filtrato (contenenti circa mg 30 di bromo) si sono aggiunti cm³ 50 di una soluzione contenente g 10 di K₂Cr₂O₇, cm³ 20 di acido solforico (1:1) e cm³ 10 di acqua; si è distillato con refrigerante ad aria fino a ridurre il volume a circa cm³ 50 e si è raccolto il bromo su una soluzione d'ioduro di potassio raffreddata con ghiaccio. A distillazione ultimata si è lavato con una corrente di anidride carbonica e si è titolato infine con tiosolfato sodico lo iodio spostato dal bromo.

Le percentuali di bromo ritrovate oscillavano tra il 65 e il 66%, mentre le prove di confronto col metodo di Vohlard hanno dato valori vicini al teorico (67,76%) con lievi scarti.

Anche variando le concentrazioni dell'acido solforico e del bicromato e l'andamento della distillazione, non si è raggiunto un risultato soddisfacente.

Abbiamo insistito su questo metodo perchè il bicromato, come si è potuto constatare con apposite prove, è senza azione, nelle condizioni delle esperienze, sui cloruri e quindi era un ossidante consigliabile.

Dalle prove eseguite e dalla consultazione della letteratura si deve desumere, analogamente a quanto già si è accennato per il caso iodio-bromo, che per la separazione bromo-cloro i metodi ossidimetrici non danno in generale sufficiente affidamento; si ottengono talvolta buoni risultati, ma solo entro ristretti limiti di concentrazione ed in condizioni ben determinate.

E' probabile che migliori risultati si potranno ottenere con metodi potenziometrici o conduttometrici ed esperienze saranno effettuate in questo senso.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica. 18 aprile 1947.
