

28. M. E. ALESSANDRINI e V. AMORMINO. — Caratteristiche, riconoscimento e determinazione dell'octacloro (chlordan).

Riassunto. — Sono stati esaminati numerosi campioni di chlordan commerciale sia non diluito (raffinato o per uso agricolo), sia di soluzioni madri concentrate emulsionabili, sia di soluzioni in petrolio, sia di polveri bagnabili, e ne sono state fissate le caratteristiche: densità, cloro labile in determinate condizioni da noi stabilite, cloro totale determinato secondo il metodo di C. G. Donovan usato per il DDT e da noi opportunamente adattato al chlordan, colorazione ottenuta col metodo di Ard da noi lievemente modificato.

In base ai risultati ottenuti ed alle caratteristiche fissate, si ha la possibilità di dare un giudizio sulla qualità dei prodotti commerciali diluiti e non diluiti e, almeno comparativamente e con sufficiente approssimazione, anche sulla quantità di prodotto attivo in essi contenuto.

Résumé. — On a examiné de nombreux échantillons de chlordan commercial, tant dans la forme non diluée (chlordan raffiné ou pour l'usage agricole), que dans celles de solutions mères concentrées émulsionnables, ou de solutions en pétrole, ou de poudres mouillables, et de tous ces types de produits on a fixé les caractéristiques: densité, chlore labile dans des conditions déterminées établies par nous, chlore total dosé suivant la méthode de C. G. Donovan employée pour le DDT et que nous avons convenablement adaptée au chlordan, coloration obtenue par la méthode d'Ard légèrement modifiée par nous.

Sur la base des résultats obtenus et des caractéristiques ainsi fixées, on a la possibilité de juger de la qualité des produits du commerce, dilués ou non, et aussi, tout au moins comparativement et avec une approximation suffisante, sur la quantité de produit actif qui y est contenue.

Summary. — A number of samples of the various commercial preparations of chlordan have been examined, namely, of the undiluted quality (refined or for agricultural use), of its concentrated and emulsifiable mother solutions, of solutions in kerosene and of wettable powders, and the characteristics of these various preparations have been established, viz.: specific gravity, labile chlorine under particular conditions indicated by us, total chlorine determined by the method of C. G. Donovan used for DDT and conveniently adapted by us for chlordan, finally the coloration obtained by Ard's method slightly modified by us.

On the basis of the results obtained and of the characteristics thus established, it is possible to give a judgment on the quality of any commercial product, whether diluted or not, and also, at least comparatively

and with a sufficient degree of accuracy, on the amount of active product therein contained.

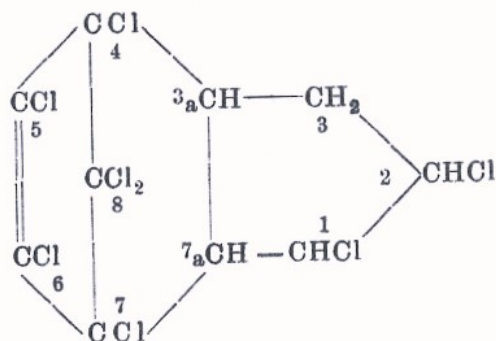
Zusammenfassung. — Es wurden zahlreiche Muster von Handels-Chlordan untersucht und zwar; unverdünntes (für landwirtschaftliche Zwecke oder raffiniertes Produkt) konzentrierte emulgierbare Mutterlösung, Lösungen in Petroleum und benetzbare Pulver und deren folgende Charakteristiken festgestellt: Dichte, unter bestimmten, von uns angegebenen Verhältnissen labiles Chlor, mit der schon für D.D.T. verwendeten und von uns für Chlordan angepassten C. G. Donovan Methode bestimmter totaler Chlorgehalt, bei der von uns ein wenig abgeänderten Ard-Methode erhaltene Färbung.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse und der festgestellten Charakteristiken hat man die Möglichkeit ein Urteil über die Qualität des verdünnten und unverdünnten im Handel befindlichen Produktes und auch, zumindest vergleichsweise und genügend annähernd, die Menge des in ihnen enthaltenen aktiven Produktes, zu geben.

L'octacloro è un nuovo insetticida che agisce, oltre che per contatto e per ingestione, anche come fumigante ed è pressochè innocuo per gli esseri viventi superiori.

E' un idrocarburo alogenato, ma di un tipo del tutto diverso sia dal DDT che dal BHC (« benzene hexachloride »), i due capostipiti del gruppo dei moderni insetticidi di contatto alogenati.

Si tratta di octacloro-endometilen-tetraidroidrindene o, più precisamente, dell'1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-4,7-metano-3a,4,7,7a-tetraidroidano. Ha la formula grezza $C_{10}H_6Cl_8$ e la seguente formula di struttura:



Viene anche chiamato M 410 dal suo peso molecolare.

In un primo tempo venne messo in commercio col nome di « Velsicol 1068 » (da 10, 6, 8 atomi rispettivamente di C, H e Cl), ed attualmente ha assunto anche quello di « Chlordan » ⁽¹⁾ (*).

⁽¹⁾ Chem. Eng. New., 25, 2253 (1947).

(*) Col nome di « Velsicol 1068 » è messo in commercio dalla Velsicol Corporation, Chicago, Ill. e con quello di « Chlordan » da Julius Hyman e Co., Denver, Colo.

Le prime notizie che si trovano in letteratura circa le proprietà chimiche e fisiche di tale prodotto sono quelle date da C. W. Kearns, L. Ingle e R. L. Metealf ⁽²⁾.

Il prodotto commerciale si presenta come un liquido densissimo, vischioso, più o meno intensamente colorato in giallo-bruno o addirittura in bruno, quasi nero, a seconda del grado di purezza. Ha un leggero odore caratteristico; bolle a 175° sotto 2 mm di pressione, è insolubile in acqua, praticamente solubile in tutti i più comuni solventi organici.

J. Everett Pussart e A. Schor ⁽³⁾ danno per il prodotto commerciale le seguenti caratteristiche:

1) Contenuto in prodotto puro	60-75%
ed in altri prodotti che si formano durante il processo di fabbricazione	25-40%
2) Contenuto in cloro totale	64-67%
3) Densità a 25° C	1,59-1,63
4) Viscosità a 25° C (comparata a quella della glicerina al 95% a 25° C)	6900 cps
5) Indice di rifrazione a 25° C	1,56-1,57

Si trova in commercio anche in soluzioni in petrolio, in soluzioni in olii minerali, in soluzioni concentrate emulsionabili ed in polveri bagnabili.

Recentemente, J. S. Ard ⁽⁴⁾ ha pubblicato un metodo di riconoscimento e di determinazione del chlordan. Esso è basato sulla colorazione che si forma per trattamento a caldo della sostanza con una soluzione di piridina-cellosolve (etere monoetilico del glicole etilenico) e potassa alcolica. La colorazione varia dal rosa-violaceo debole al rosso-vino intenso, quasi bruno, a seconda delle quantità presenti. La reazione è semplice ed abbastanza sensibile.

Analogamente al DDT ed al BHC, l'octacloro, per azione degli alcali diluiti, viene parzialmente decolorurato ed i prodotti che si formano non sono tossici o quasi per gli insetti. Il meccanismo della decolorazione però, contrariamente a quanto avviene per il DDT e il BHC, non è ancora ben conosciuto, e non mi risulta che, a tutt'oggi, siano stati pubblicati lavori in merito.

In base a numerosissime prove da noi eseguite in condizioni diverse, abbiamo potuto accertare che, a seconda della temperatura, della concentrazione e quantità della potassa alcolica usata, della durata dell'ebollizione, ecc., si mettono in libertà quantità variabili di cloro. Da

(2) J. Econ. Entomol., 38, 661, 8 (1945).

(3) Soap and Sanit. Chemic, 24, 126, 8 (1948).

(4) Anal. Chem., 20, 858 (1948).

ciò le difficoltà per mettere a punto un metodo di determinazione del prodotto, analogo a quelli già usati per la determinazione del DDT e del BHC, e basati sull'ebollizione con potassa alcolica e relativo dosaggio del cloro messo in libertà. Le difficoltà sono aumentate dal fatto che, a tutt'oggi, riesce praticamente impossibile avere a disposizione del prodotto perfettamente puro.

La necessità di eseguire dei controlli sui prodotti che già cominciano ad affluire in commercio e la mancanza di metodi analitici atti allo scopo, poichè anche il metodo di Ard, non avendo a disposizione il prodotto puro come standard, ha un valore relativo, ci hanno consigliato a determinare la quantità di cloro saponificabile in determinate condizioni.

Sembrerebbe che, nelle condizioni da noi stabilite e descritte nella parte sperimentale, si mettano in libertà 3 molecole di acido cloridrico per ogni molecola di octacloro.

Comunque, abbiamo esaminato numerosi campioni ed abbiamo accertato che la quantità di cloro che si libera nelle condizioni da noi fissate è in funzione della qualità del prodotto e della percentuale di sostanza attiva in esso contenuta ed abbiamo ottenuto dei risultati comparativi molto attendibili. La loro attendibilità è confermata dal fatto che, ad una maggiore quantità di cloro saponificabile nelle condizioni stabilite, corrisponde una maggiore intensità della colorazione ottenuta secondo il metodo di Ard, da noi lievemente modificato, ed una maggiore percentuale del cloro totale e viceversa. Fra tutti i campioni esaminati, nel solo campione n. 11, di polvere bagnabile dichiarata al 20%, è stata riscontrata una discordanza. Infatti, in base al valore del cloro saponificabile ed all'intensità della colorazione abbiamo trovato un tenore del solo 15% di chlordan anzichè del 20%, mentre il cloro totale è risultato, in proporzione, notevolmente più elevato. Abbiamo potuto poi accertare che, originariamente, era stata aggiunta realmente la quantità di chlordan dichiarata, ma che il supporto usato nella confezione della polvere aveva parzialmente alterato l'octacloro presente, lasciando pressochè inalterata la quantità di cloro totale. Di tale interessante questione ci stiamo ulteriormente occupando, e, se del caso, riferiremo in una Nota successiva. Comunque l'apparente discordanza di questo caso particolare non fa invece che confermare l'attendibilità e l'utilità delle nostre determinazioni.

Perciò, anche il valore del cloro totale, che da solo riveste un'importanza molto relativa trattandosi di prodotti commerciali che possono contenere anche altri prodotti clorurati, insieme con gli altri dati (cloro saponificabile in determinate condizioni ed intensità della colorazione ottenuta col metodo di Ard), può avere la sua importanza nel dare un giu-

(⁵) Soap and Sanit. Chemic., 22, 165, 6 (1946).

dizio complessivo e più che altro comparativo del prodotto. Per questo abbiamo ritenuto utile mettere a punto anche un metodo di determinazione del cloro totale. Abbiamo utilizzato allo scopo il metodo usato da C. G. Donovan ⁽⁵⁾ per la determinazione del cloro totale nel DDT. Però abbiamo dovuto operare su quantità di prodotto inferiori a quelle di g 0,065-0,075 usate per il DDT, perchè il chlordan viene attaccato con molta maggiore difficoltà nelle condizioni stabilite dal metodo che dà risultati attendibili e concordanti solo quando si lavora su quantità piccolissime (non superiori a g 0,02). Deve quindi essere considerato come un metodo semimicro e va usato con delicatezza.

Nella parte sperimentale vengono descritte le condizioni di determinazione del cloro labile, del cloro totale e della colorazione ottenuta col metodo di Ard con la lieve modificazione da noi apportata.

Nella tabella I sono riportati tutti i valori ottenuti, compresi anche quelli delle densità, che nei prodotti commerciali concentrati sono state misurate col picnometro a 18° C, di alcuni dei campioni esaminati (si è ritenuto inutile riportarne un numero maggiore avendo ottenuto presso a poco sempre gli stessi risultati).

Dall'osservazione di tali valori è facile rilevare come siano state fissate alcune caratteristiche dei prodotti commerciali, sufficienti per poter dare un giudizio in merito.

Infatti, per i prodotti raffinati si ottengono percentuali di cloro saponificabile, nelle condizioni stabilite, dal 20 al 21 ca. Se, come sembra, per ogni molecola di octacloro se ne eliminano tre di acido cloridrico (questione di cui ci stiamo occupando e che potremo risolvere solo quando avremo a disposizione del prodotto perfettamente puro), dette quantità di cloro corrisponderebbero a percentuali di octacloro dal 77 al 79 ca. Per i prodotti per uso agricolo invece, si avrebbero per il cloro saponificabile nelle stesse condizioni valori di ca. 18,5-19%, il che corrisponderebbe ad un tenore di sostanza attiva di ca. 72-73%.

Perciò, se si ottengono valori minori, com'è avvenuto ad es. per la soluzione in petrolio dichiarata al 2% in volume (g 2 chlordan a cm³ 100 con petrolio), prelevata dal commercio (campione n. 8), ciò dimostra che è stata aggiunta una minore quantità di chlordan. Infatti, anche ammettendo che tale soluzione sia stata preparata con chlordan per uso agricolo contenente una minore percentuale di sostanza attiva rispetto al prodotto raffinato, si sarebbero dovuti ottenere per 100 g di chlordan, almeno g 18,50 ca. di cloro saponificabile nelle condizioni da noi stabilite. Avendone ottenuto solo g 14,20, vuol dire che ne è stato aggiunto solo il 76,75% ca., cioè che la soluzione in petrolio contiene l'1,5% ca. di prodotto per uso agricolo (al 72% ca. di octacloro) e non il 2% secondo quanto è dichiarato. Ciò è confermato dal metodo colorimetrico e dalla

minore percentuale anche di cloro totale. Se poi fosse stato aggiunto chlordan raffinato (anche considerando il valore minimo del 77% ca. di octacloro contenuto in tale tipo di prodotto), risulterebbe un valore ancora più basso e precisamente di g 1,40% ca. Se invece la concentrazione del 2% fosse stata riferita non a cm^3 100 di soluzione, ma, come avviene in molti casi, a g 100, tenendo conto della densità di 0,795 si sarebbe trovata una percentuale di g 1,89 di prodotto uso agricolo o rispettivamente di g 1,76 di prodotto raffinato.

Si può quindi concludere, osservando i valori ottenuti con le determinazioni effettuate nelle condizioni indicate, che tali valori sono sufficienti per giudicare della qualità di un determinato prodotto e per conoscere in maniera almeno comparativa e con sufficiente approssimazione, la percentuale di sostanza attiva in essi contenuta.

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione del campione. — Si pesano in un piccolo pesafiltri g 2 del prodotto commerciale non diluito (raffinato o uso agricolo), si sciolgono in petrolio, si versa la soluzione in un palloncino tarato da cm^3 100, si lava il pesafiltri con petrolio e si porta a volume sempre con lo stesso solvente.

I prodotti commerciali diluiti con petrolio hanno generalmente tale concentrazione, o, anche più spesso, quella di g 2 di chlordan in 100 g di soluzione anzichè in 100 cm^3 . Nel calcolare le percentuali va tenuto debito conto della differenza. Se poi le soluzioni sono più concentrate si diluiscono opportunamente.

Delle soluzioni madri concentrate emulsionabili se ne pesa un quantitativo tale che contenga g 2 di chlordan e si porta sempre a cm^3 100 con petrolio.

Per le polveri si eseguisce una preventiva estrazione in apparecchio di Soxhlet con etere solforico e si opera poi sul residuo dell'estrazione, dopo eliminazione accurata del solvente. O, più rapidamente, si pesa una quantità di polvere che contenga g 2 di chlordan, si versa in un palloncino tarato da cm^3 100, si aggiunge petrolio e si lascia per 24 ore agitando di tanto in tanto, quindi si porta a volume, si filtra e si opera sul filtrato.

Determinazione del cloro labile. — Prelevare cm^3 5 della soluzione come sopra preparata (contenenti quindi g 0,1 di chlordan commerciale) e versare in un palloncino da circa cm^3 300 collegato con un refrigerante a ricadere. Aggiungere nel palloncino cm^3 50 di una soluzione di potassa alcolica ca. normale e qualche pezzetto di porcellana, collegare col refrigerante e fare bollire molto leggermente sopra una reticella di amianto

esattamente per mezz'ora. Dopo raffreddamento, aggiungere cm^3 50 di acqua, cm^3 50 di HNO_3 ca. 2N e travasare in un separatore cilindrico della capacità di ca. 300-400 cm^3 . Lavare ripetutamente il palloncino e travasare anche le acque di lavaggio nel separatore, agitare, lasciare separare i due strati, filtrare poi lo strato acquoso sottostante, raccogliendo il filtrato in una beuta, lavare ripetutamente lo strato oleoso con porzioni da ca. cm^3 50 di acqua fino a scomparsa della reazione del cloro, e filtrare sempre le porzioni acquose, raccogliendo le acque di lavaggio con la soluzione madre. Lavare il filtro 2-3 volte con acqua bollente. Di solito tre lavaggi dello strato oleoso e del filtro sono più che sufficienti ad esportare tutti i cloruri. Titolare quindi il cloro con soluzione di AgNO_3 N/10 secondo Volhard. Eseguire sempre anche una prova in bianco e tener conto dei cm^3 di AgNO_3 consumati in detta prova.

I cm^3 di AgNO_3 adoperati, moltiplicati per 3,546 danno la percentuale di cloro saponificabile per g 100 di chlordan commerciale.

Invece, moltiplicando i cm^3 di AgNO_3 consumati per 13,66, se, come sembra, per ogni molecola di octacloro si eliminano tre molecole di acido cloridrico, si avrebbe la percentuale di octacloro puro su g 100 di prodotto commerciale. Infatti:

$$\begin{aligned} 410 : 106,5 &= 100 : x \\ x &= 0,01366 \end{aligned}$$

e poichè si opera su g 0,1 di prodotto commerciale, per g 100 il fattore sarebbe appunto 13,66.

Com'è stato già detto, questa interpretazione non ancora basata su sicure prove sperimentali potrebbe anche non essere esatta ma ha sempre un valore convenzionale comparativo.

Determinazione del cloro totale. — Prelevare cm^3 1 della stessa soluzione preparata come sopra indicato (g 2 di prodotto commerciale a cm^3 100 con petrolio) e mettere in un palloncino da ca. cm^3 300 collegato con un refrigerante a ricadere. Aggiungervi cm^3 25 di alcole isopropilico e g 2,5 di sodio metallico tagliato a pezzettini. Agitare, collegare col refrigerante a ricadere e far bollire su di una reticella di amianto molto leggermente per almeno 3 ore, agitando di tanto in tanto. Dopo raffreddamento, decomporre l'eccesso di sodio molto cautamente aggiungendo acqua a goccia a goccia attraverso il refrigerante. Poi aggiungere ancora ca. cm^3 60 di acqua e versare il contenuto in una beuta, lavare ripetutamente il palloncino e versare anche le acque di lavaggio nella beuta. Aggiungere 1 o 2 gocce di soluzione alcolica di fenolftaleina, neutralizzare con acido nitrico 1:1 ed addizionarne poi un eccesso di ca. cm^3 10. Titolare secondo Volhard con AgNO_3 N/10. Ogni cm^3 di AgNO_3 consumato corrisponde a g 0,003546 di cloro. Poichè si opera su g 0,02 di chlordan, il va-

TABELLA I.

N. del campione	Tipo del campione	Colore	D ₁₈	riferiti a 100 g di Chlordan originario			Colorazione ottenuta col metodo di Ard usando cc 0,1 di una soluzione in petrolio al 2%	Per 100 cm ³ di soluzione in petrolio o 100 g di soluzione madre conc. emulsion. o di polvere bagnabile, g di CHLORDAN espresso come prodotto:	
				g Cloro liberato per ebollizione con KOH alcolico nelle condizioni indicate	g Octacloro calcolato dal cloro liberato per ebollizione con KOH alcolico nelle condizioni indicate	g Cloro totale determinato secondo il metodo descritto		raffinato	o uso agricolo
1	Prodotto commerciale raffinato	giallo - brunoastro piuttosto chiaro, limpido	1,648	20,40	78,50	68,20	rosso - vino intensa, più intensa di quella ottenuta con tutti gli altri campioni esaminati		
2	Prodotto commerciale raffinato	più scuro del precedente campione e leggermente torbido	1,648	20,30	78,10	68,10	rosso-vino leggermente meno intensa di quella ottenuta col campione n. 1		
3	Prodotto commerciale raffinato	intensità del colore intermedia fra quelle dei campioni 1 e 2	1,647	20,20	77,80	66,90	rosso - vino leggermente meno intensa di quella ottenuta col campione n. 2		
4	Prodotto commerciale uso agricolo	liquido scuro, quasi nero, opaco	1,61	18,90	73,00	65,60	sensibilmente meno intensa di quella ottenuta col campione n. 3		
5	Prodotto commerciale uso agricolo	come il campione n. 4	1,63	18,80	72,60	65,60	praticamente uguale a quella ottenuta col campione n. 4	1,70	1,82
6	Soluzione dichiarata al 2% in petrolio preparata in Italia con prodotto americano e pronto per la vendita	—	0,797	17,00	65,60	57,00	inferiore a quella ottenuta con i precedenti campioni		
7	Come il numero 6 . . .	—	0,797	17,40	66,90	57,80	leggermente più intensa di quella ottenuta col campione n. 6	1,74	1,85

(*) Tali valori possono essere suscettibili di errori compresi fra $\pm$ g 0.5.

Segue : TABELLA I.

N. del campione	Tipo del campione	Colore	D ₁₅	riferiti a 100 g di Chlordan originario			Colorazione ottenuta col metodo di Ard usando cc 0.1 di una soluzione in petrolio al 2 %	Per 100 cm ³ di soluzione in petrolio o 100 g di soluzione madre conc. emulsion. o di polvere bagnabile, g di CHLORDAN espresso come prodotto:	
				g Cloro liberato per ebollizione con KOH alcolico nelle condizioni indicate	g Octacloro calcolato dal cloro liberato per ebollizione con KOH alcolico nelle condizioni indicate	g Cloro totale determinato secondo il metodo descritto		raffinato	o uso agricolo
8	Soluzione dichiarata al 2% in petrolio (in volume) trovata in commercio	—	0,795	14,20	54,60	53,40	rosa-violacea debole, assai meno intensa di quella ottenuta con tutti gli altri campioni	1,40	1,50
9	Soluzione madre emulsionabile, dichiarata al 74% di chlordan, proveniente dall'America	bruno	1,37	19,80	76,20	66,60	leggermente meno intensa di quella ottenuta col campione n. 3	73,30	78,40
10	Soluzione madre emulsionabile, dichiarata al 50% di chlordan preparata in Italia con prodotto americano per uso agricolo	bruno	1,15	19,50	75,10	66,10	leggermente meno intensa di quella ottenuta col campione n. 9	48,80	52,20
11	Polvere bagnabile, dichiarata al 20% di chlordan, preparata in Italia con prodotto americano	avorio	—	14,20	54,60	63,30	rosa-violacea debole, come quella ottenuta col campione n. 8	14,20	15,20
12	Polvere bagnabile, dichiarata al 40% di chlordan, preparata in Italia con prodotto americano	sabbia	—	17,70	68,30	63,80	press'a poco uguale a quella ottenuta col campione n. 6	35,50	38,00
13	Polvere bagnabile proveniente dall'America dichiarata al 50% di chlordan	marrone chiaro	—	18,20	69,70	64,70	leggermente più intensa di quella ottenuta col campione n. 12	46,00	48,90

lore del cloro così ottenuto va moltiplicato per 5.000 per riportarlo a 100 g di chlordan commerciale.

Metodo colorimetrico. — Prelevare in un tubo da saggio cm^3 0,1 della solita soluzione in petrolio al 2% preparata come sopra indicato, aggiungervi cm^3 2 di una soluzione preparata mescolando cm^3 10 di piridina con cm^3 40 di glicole etilenico, e cm^3 1 di potassa alcolica ca. N. Mantenere il tubo da saggio immerso in un b. m., già portato all'ebollizione, per 5 minuti esatti, agitando di tanto in tanto, ed osservare il colore sviluppato dopo tale periodo di tempo. La lieve modifica da noi apportata al metodo di Ard (⁴) consiste nel sostituire al cellosolve, (etere monoetilico del glicole etilenico) usato dall'A., prodotto che, per il momento, è difficile trovare in Italia, col semplice glicole etilenico. La colorazione che si ottiene nelle stesse condizioni è meno intensa di quella ottenuta col cellosolve (che ho avuto la possibilità di usare), ma, in compenso, è più nettamente rosea rispetto a quella tendente al bruno ottenuta col cellosolve. Perciò quando si eseguisce il saggio su quantità abbastanza sensibili (fino a g 0,0003), il semplice glicole etilenico risponde forse meglio del cellosolve. Quando poi si opera su quantità molto piccole (inferiori a g. 0,0003) si prolunga il riscaldamento a b. m. fino a 10 minuti. In tal modo la colorazione si fa leggermente più intensa e si possono svelare anche g 0,0002 di prodotto commerciale raffinato.

Nella tabella 1, com'è stato già detto, sono riportate tutte le caratteristiche ed i risultati ottenuti per alcuni dei numerosi campioni esaminati.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità, Laboratorio di Chimica. 18 marzo 1949.
