

DETERMINAZIONE MICRO-ANALITICA DELL'OSSIGENO (\*)

W. SCHÖNIGER

DIPARTIMENTO MICROANALITICO, SANDOZ S.P.A., BASILEA (SVIZZERA)



---

Sebbene l'ossigeno sia uno dei principali elementi costituenti i composti organici, solo molto tardi venne trovato un metodo esatto per la sua determinazione micro-analitica.

I primi tentativi per la sua determinazione, che naturalmente non erano ancora dei micro-procedimenti, si basavano su un *metodo di ossidazione* (1).

Secondo questo procedimento per la combustione della sostanza venne adoperata una quantità misurata di ossigeno. Si misuravano i prodotti di ossidazione  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2\text{O}$  e si calcolava il loro contenuto in  $\text{O}_2$ . La differenza tra questo contenuto in  $\text{O}_2$  e la diminuzione di volume della quantità misurata dello stesso gas (espressa in peso) davano il contenuto in ossigeno della sostanza. Poichè ovviamente questo procedimento è fonte di molti errori, esso non poté assumere alcun interesse pratico.

Con maggior successo vennero sviluppati dei *metodi di riduzione*. Così T e r M e u l e n (2) descrisse un procedimento, secondo il quale la sostanza da analizzare veniva sottoposta a « cracking » in corrente di  $\text{H}_2$ ; l'ossigeno trascinato via dalla corrente gassosa veniva ridotto cataliticamente ad  $\text{H}_2\text{O}$  e questa determinata per via ponderale. L i n d n e r (3) usava per la determinazione naftil-idrossi-fosfina, da lui già consigliata per la determinazione volumetrica di C, H. Poichè il catalizzatore di idrogenazione veniva ben presto avvelenato dal carbone che vi si depositava sopra, anche questo metodo non poté trovare una ulteriore applicazione.

Un procedimento veramente idoneo venne trovato, quando nel

---

(\*) Conferenza tenuta al Seminario di Chimica Terapeutica presso l'Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Pavia (5 - 18 aprile 1960).

1930 Schütze (4) riprese un principio descritto già all'inizio del secolo e sulla sua base sviluppò dapprima un metodo macro-analitico e contemporaneamente, insieme con Zimmermann (5), un metodo semimicro-analitico. Il principio di questo procedimento è il seguente.

Il composto da analizzare viene sottoposto a « cracking » in corrente di  $N_2$  puro esente da ossigeno. I prodotti di « cracking » vengono portati a contatto con carbone riscaldato a  $1000-1100^\circ$  e tutto l'ossigeno trasformato in CO. Questo CO viene in seguito determinato, e cioè, secondo il procedimento di Schütze o rispettivamente di Schütze-Zimmermann, ossidato a  $CO_2$  e misurato per via ponderale.

Unterzaucher (6) riuscì poi a modificare questo elegante procedimento, così che il contenuto in ossigeno, che secondo il procedimento sopra descritto era determinato con l'uso di una prova preliminare in bianco, poté essere determinato volumetricamente e senza prova in bianco. A questo scopo egli stabilì empiricamente che la temperatura più favorevole per la trasformazione di tutto l'ossigeno organico in CO è di  $1120^\circ$ . Il CO venne poi ossidato per la sua determinazione volumetrica con  $J_2O_5$  e la quantità equivalente di  $J_2$  che si libera, dopo ossidazione a iodato, titolata nel modo ben conosciuto. Poichè questo metodo venne pubblicato solo poco prima dello scoppio della seconda guerra mondiale, dovette passare molto tempo prima che potesse essere conosciuto. Dopo la fine della guerra tuttavia la sua importanza venne accertata ben presto ed oggi già molti laboratori di micro-analisi sono in grado di eseguire la determinazione del contenuto in ossigeno dei composti organici secondo questo metodo. L'unica « condizione » posta da Unterzaucher era che il valore dato dalla prova in bianco fosse nullo; tuttavia nella maggior parte dei casi tale condizione non è seguita, poichè è stato dimostrato che, se il valore della prova in bianco è piccolo e costante si possono eseguire determinazioni dell'ossigeno con sufficiente esattezza.

Negli ultimi anni sono state pubblicate numerose modificazioni del procedimento originale, delle quali trattiamo brevemente qui di seguito.

#### 1) CAMBIAMENTI AL CONTATTO SUL CARBONE.

Secondo il procedimento di Unterzaucher viene usato un contatto su carbone riscaldato a  $1120^\circ \pm 5^\circ$ . Alla purezza di questo carbone (si tratta di uno speciale nerofumo da gas) si devono dedicare moltissime attenzioni, perchè sia il contenuto totale in cenere, come la qualità degli elementi in esso contenuti influiscono sulla prova in bian-

co preliminare. A questa constatazione giungono non solo *Unterzaucher*, ma anche molti altri Autori (7 - 11). Poichè il mantenimento costantemente esatto di alte temperature presenta notevoli difficoltà, i lavori di *Oliver* (12), *Oita e Conway* (13) e *Korshun e Bondarewskaja* (14) in proposito, sembrarono interessanti. Tutti i sopracitati Autori giunsero alla conclusione che il carbone platinato (1:1) già a 900° trasforma tutti i prodotti di « cracking » che contengono ossigeno in CO. Sebbene una ricerca di confronto di *Steyermark* (15) dimostrò che i valori per l'ossigeno ottenuti con i due procedimenti sono ugualmente buoni, in altro luogo poté essere stabilito che in rapporto alla conversione in CO il carbone platinato diventa molto spesso totalmente inattivo. Questo fatto è comprensibile, se si pensa che si tratta di una catalisi ed il catalizzatore, il platino, viene probabilmente « avvelenato ».

## 2) PROCEDIMENTI PER EVITARE DISTURBI DERIVANTI DA ELEMENTI ESTRANEI CONTENUTI NELLA SOSTANZA.

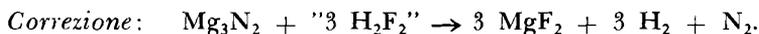
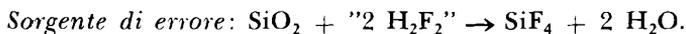
Secondo *Unterzaucher* il suo procedimento è soggetto alle seguenti limitazioni: tutte le sostanze che contengono C, H, O, N, Cl, Br ed J possono senza alcuna difficoltà essere analizzate. Se nella sostanza è pure contenuto S, si possono ottenere buoni risultati, ma bisogna prevedere che si avranno difficoltà. F e P disturbano molto, mentre composti contenenti As ed Hg possono senz'altro essere analizzati. Sali organici di metalli pesanti (per es., Fe, Cu, Co) danno la quantità totale di ossigeno, poichè i corrispondenti ossidi vengono ridotti a metallo. Al ed Mg restano nella navicella come ossidi, ma il loro ossigeno può essere determinato con una nuova pesata ed in seguito ad un semplice calcolo ascritto alla sostanza in esame. Ugualmente si comportano i sali di Ca, mentre i composti contenenti Na e K danno la quantità totale di ossigeno, solo se è presente una quantità sufficiente di C. Eventualmente all'atto della pesata si può aggiungere un donatore di C.

Alcuni Autori informano che si ottengono risultati errati se il contenuto in ossigeno è inferiore all'« 1% » e se durante il processo di crackinizzazione si liberano quantità apprezzabili di idrogeno, come avviene nel caso di analisi di prodotti petroliferi. Per superare queste difficoltà sono state fatte numerose proposte (16, 17).

### A) *Composti contenenti fluoro.*

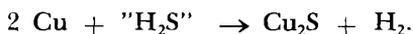
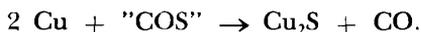
Secondo *Mázor* (18) l' $\text{H}_2\text{F}_2$  che si forma durante la gasificazione

della sostanza e che è causa di errore, viene reso innocuo con azoturo di magnesio:



#### B) *Composti contenenti solfo.*

L'errore che è provocato dallo solfo presente nella sostanza può essere spiegato come segue: sebbene durante il processo di « cracking » quasi tutto lo solfo viene trasformato in idrogeno solforato, che può essere trattenuto su asbesto sodato, si può anche formare un poco di solfuro di carbonio (CS<sub>2</sub>) e di ossisolfuro di carbonio (COS). CS<sub>2</sub> con pentossido di iodio dà CO<sub>2</sub> e libera una corrispondente quantità di J<sub>2</sub>; perciò si ottengono valori troppo elevati nella determinazione ponderale della CO<sub>2</sub>. D'altra parte il COS che si è formato causa una diminuzione nel calcolo dell'ossigeno presente, perchè l'ossigeno contenuto in esso viene sottratto alla determinazione. La via migliore per evitare queste difficoltà è stata indicata da O i t a (19). Secondo questo Autore, la corrente gassosa che proviene dal contatto sul carbone viene portata su rame scaldato a 500 - 900°. Quivi avvengono le seguenti reazioni:



Un'altra ottima proposta è quella di B ü r g e r (20), il quale impiega idrogeno anzichè azoto come veicolo di trasporto dei gas. In questo caso tutto lo solfo viene ridotto ad idrogeno solforato e questo viene trattenuto sull'asbesto sodato. Un altro vantaggio di questa modificazione, secondo i dati forniti dall'Autore, consiste infine nel fatto che tutti i composti metallorganici possono essere analizzati, naturalmente nel caso in cui i corrispondenti ossidi metallici possano essere ridotti dall'idrogeno.

#### C) *Composti contenenti fosforo.*

Fino ad oggi non è conosciuta nessuna variante che permetta di determinare il contenuto in ossigeno, se nello stesso tempo è presente fosforo.

D) *Composti che contengono pochissimo ossigeno.*

I sopracitati valori alti che si ottengono nel caso di analisi di prodotti petroliferi, secondo DUNDY e STEHR (16) e DIXON (17), sono da spiegare nel seguente modo: nei gas di pirolisi sono contenute apprezzabili quantità di idrogeno, il quale reagisce con  $J_2O_5$  e può liberare  $J_2$ . Perciò se bisogna determinare il contenuto in ossigeno di prodotti petroliferi, bisogna usare la seguente modificazione. Si pirolizza la sostanza in azoto puro e si trasformano i gas di pirolisi, come sempre fatto, in CO. Questo CO viene ossidato per mezzo di CuO rovente a  $CO_2$  e questa determinata poi per via ponderale. Un'altra possibilità di togliere via l'idrogeno che disturba la determinazione è la proprietà di questo elemento di diffondere attraverso una *membrana di palladio rovente*, mentre il CO non può fare altrettanto (21, 22).

3) DETERMINAZIONE FINALE DEL CO.

Il procedimento più elegante e più esatto è la titolazione iodometrica, come essa venne introdotta da UNTERZAUCHER. Secondo questo procedimento il CO viene ossidato nel modo ben noto a  $CO_2$  con " $HJ_3O_8$ ", mentre si libera una quantità equivalente di  $J_2$ . Questo  $J_2$  viene ossidato con soluzione di  $Br_2$  in acido acetico glaciale a iodato e questo viene determinato, dopo distruzione dell'eccesso di  $Br_2$ , con aggiunta di ioduro, acidificazione e titolazione dello  $J_2$  che si è nuovamente liberato con soluzione titolata di tiosolfato. Questo modo di determinazione è importante soprattutto per il fatto che per mezzo della « moltiplicazione » dello  $J_2$  si ottiene un favorevolissimo fattore di conversione: 1 ml di soluzione 0,02 N di tiosolfato corrisponde infatti a 133 micro-grammi di ossigeno.

Come UNTERZAUCHER (23) poté dimostrare, in ripetute ricerche, l'ossidazione di CO a  $CO_2$  non viene effettuata da  $J_2O_5$ , come originariamente si credeva, ma da un composto di formula  $HJ_3O_8$ , che si chiama « acido anidro-iodico ». Una descrizione del suo modo di preparazione venne pubblicata dallo stesso Autore.

Numerosi Autori (16, 17, 24 - 29) preferiscono invece determinare la quantità di  $CO_2$  che si forma per ossidazione del CO. Un vantaggio di questo metodo sta nel fatto che, per es., la temperatura del forno di reazione può restare a  $1000^\circ C$ , poichè la  $CO_2$  non deve essere ridotta totalmente a CO per la determinazione finale. Per questa ossidazione si adopera nel migliore dei modi CuO (4) riscaldato a  $600^\circ$ , poichè la reazione di ossidazione con acido anidro-iodico, che parimenti dà  $CO_2$ , presenta lo svantaggio che parallelamente si libera anche  $J_2$ . Negli ul-

timissimi tempi venne inoltre descritto un procedimento secondo il quale si determinano sia la  $\text{CO}_2$ , come lo  $\text{J}_2$ . Dai due risultati così ottenuti, che dovrebbero dare lo stesso valore del contenuto in ossigeno (cosa che spesso non avviene!) si possono fare deduzioni sulla sostanza in esame (30).

Se non si vuole determinare la  $\text{CO}_2$  secondo il metodo classico per via ponderale, rimangono le seguenti possibilità:

Secondo Ehrenberger e Coll. (31) la  $\text{CO}_2$  che si forma viene assorbita in una soluzione alcalina di cloruro di bario e determinata normalmente per via potenziometrica (Fig. n. 1). Infine, invece della titolazione potenziometrica, si può ricorrere alla misura della conducibilità della soluzione alcalina e registrare la sua variazione durante la analisi in modo continuo. Questo metodo venne già descritto estesamente nella discussione della determinazione C, H.

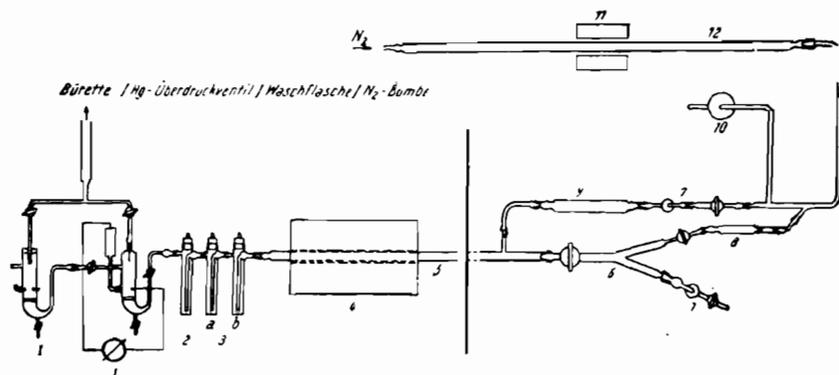


Fig. n. 1

Schema dell'apparecchiatura

1) Recipienti di assorbimento e buretta; 2) contatto secondo Schütze; 3) tubi per la purificazione del gas (a  $\frac{2}{3}$   $\text{P}_2\text{O}_5$  su pomice,  $\frac{1}{3}$   $\text{MgClO}_4$ , b ascarite); 4) forno lungo; 5) canna di quarzo; 6) forchetta di lavaggio con rubinetto; 7) contabelle con micro-rubinetto; 8) tubo a  $\text{MgClO}_4$ ; 9) tubo a  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{MgClO}_4$ ; 10) Valvola per sovrappressione a Hg; 11) forno di precombustione per la purificazione del gas ( $500^\circ$ ); 12) tubo di purificazione del gas (Cu).

Infine un metodo « manometrico » venne descritto da Hollowchak e Wear (32). La  $\text{CO}_2$  viene raccolta durante l'analisi in un recipiente appropriato raffreddato con aria liquida. Quando la « combustione » della sostanza è terminata, i gas residui vengono pompati via e la quantità di  $\text{CO}_2$  determinata mediante un « manometro a due

liquidi». Anche questo metodo di determinazione finale, venne proposto per la determinazione C, H.

Di diversi altri lavori debbono essere ancora ricordati una determinazione colorimetrica del CO (33) ed una determinazione ponderale dello J<sub>2</sub> (dopo la sua reazione con sale di argento) (34):

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) KIRNER W. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 358; 1934; **7**, 363; 1935; **8**, 57; 1936.
- 2) TER MEULEN H., *Rec. trav. chim.*, **51**, 509; 1922.
- 3) LINDNER J., WIRTH W., *Ber.*, **70**, 1025; 1937.
- 4) SCHÜTZE M., *Z. anal. Chem.*, **118**, 241; 1939.
- 5) ZIMMERMANN W., *Z. anal. Chem.*, **118**, 258; 1939.
- 6) UNTERZAUCHER J., *Ber.*, **73**, 391; 1940; *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **36-37**, 706; 1951; *Analyst*, **77**, 584; 1952; *Bull. Soc. Chim. France*, **20**, C.71; 1953; *Mikrochim. Acta*, 822, 1956.
- 7) ALUISE V. A., HALL R. T., STRAATS F. C., BECKER W. W., *Anal. Chem.*, **19**, 347; 1947.
- 8) KIRSTEN W., *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **34**, 152; 1949.
- 9) LACOURT A., *Mikrochim. Acta*, 735, 1954.
- 10) MOELANTS L. J., WESENBEEK W., *Mikrochim. Acta*, 738, 1954.
- 11) COLSON A. F., *Analyst*, **79**, 784; 1955.
- 12) OLIVER F. H., *Analyst*, **80**, 593; 1955.
- 13) OITA I. J., CONWAY H. S., *Anal. Chem.*, **26**, 600; 1954.
- 14) KORSHUN M. O., BONDAREWSKAYA J. A., *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **110**, 220; 1956; *through Chem. Zentr.*, 7221, 1958.
- 15) STEYERMARK A., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **41**, 299; 1958.
- 16) DUNDY M., STEHR E., *Anal. Chem.*, **23**, 1408; 1951.
- 17) DIXON J. P., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 141; 1958.
- 18) MÁZOR L., *Mikrochim. Acta*, 1757, 1956.
- 19) OITA I. J., CONWAY H. S., *Anal. Chem.*, **26**, 600; 1954.
- 20) BÜRGER K., *Mikrochim. Acta*, 313, 1957.
- 21) CAMPANILE V. A., BRADLEY J. H., PETERS E. D., AGAZZI E. J., BROOKS F. R., *Anal. Chem.*, **23**, 1421; 1951.
- 22) CANALES A. M., PARKS T. D., *Anal. Chim. Acta*, **15**, 25; 1956.
- 23) UNTERZAUCHER W., *Mikrochim. Acta*, 822, 1956.
- 24) KORSHUN M. O., *Zavodskaja Lab.*, **10**, 241; 1941.
- 25) KORSHUN M. O., GELMAN N. E., *Zavodskaja Lab.*, **12**, 500; 1946.
- 26) SPOONER C. E., *Fuel*, **26**, 15; 1947.
- 27) BERRIET R., POIRIER P., *Bull. Soc. Chim. France*, **16**, D. 539; 1949.
- 28) GOUVERNEUR P., SCHREUDERS M. A., DEGENS P. N., *Anal. Chim. Acta*, **5**, 293; 1951.
- 29) IMAEDA K., *J. Pharm. Soc. Japan*, **78**, 30; 1958; *through Chem. Abstr.*, **52**, 6065 i;
- 30) RADMACHER W., HOVERATH A., *Z. anal. Chem.*, **167**, 336; 1959.
- 31) EHRENBERGER F., GORBACH S., MANN W., *Mikrochim. Acta*, 778, 1958.
- 32) HOLOWCHAK J., WEAR G. E. C., *Anal. Chem.*, **23**, 1404; 1951.
- 33) WALTON W. W., MCCULLOCH F. M., SMITH W. H., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **40**, 443; 1948.
- 34) KONO T., SATO K., SUZUKI M., ISOBE I., *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **29**, 963; 1955; **31**, 587; 1957.