

27. S. J. PIRT - E. B. CHAIN. — Un micrometodo per la determinazione in serie degli alogeni nei composti organici.

**Riassunto.** — Viene descritto un nuovo micro-metodo per le determinazioni in serie di alogeni in composti organici.

**Résumé.** — On décrit une nouvelle micro-méthode pour les déterminations en séries des halogènes dans les composés organiques.

**Summary.** — A new micromethod for serial determinations of organically bound halogen has been described.

**Zusammenfassung.** — Ein neues Mikroverfahren zur Serienbestimmung der Halogene in organischen Verbindungen wird beschrieben.

---

I principali metodi per la determinazione degli alogeni nei composti organici sono:

1) Combustione con acido nitrico in presenza di nitrato d'argento e determinazione ponderale dell'alogenuro d'argento.

2) Combustione a secco con produzione di alogeno libero che può essere determinato per via ponderale o volumetrica.

3) Fusione con potassio e determinazione volumetrica dell'alogenuro ionizzato.

Gli autori si sono imbattuti nel problema di dover seguire, a frequenti intervalli di tempo, la sorte metabolica dei composti contenenti alogeni nei microorganismi. A questo scopo i metodi 1) e 2) sono stati trovati troppo lunghi e complicati, mentre si sono incontrate difficoltà, nel metodo della fusione con potassio, nel portare la totalità della sostanza organica in intimo contatto con il potassio stesso. E' stato quindi ideato il seguente diverso metodo che permette la rapida determinazione in serie di piccole quantità di alogeni nei composti organici (da 1,5 a 15 micromole).

Il composto contenente alogeno è sottoposto alla combustione in tubi chiusi con acido nitrico fumante in presenza di nitrato d'argento. Il precipitato è raccolto per mezzo di centrifugazione nel tubo stesso di combu-

stione, e sciolto in acqua per aggiunta di una sostanza che forma un complesso solubile con i sali d'argento (idrati di ammonio nel caso di cloruro e bromuro, cianuro di potassio nel caso di ioduro). Il complesso

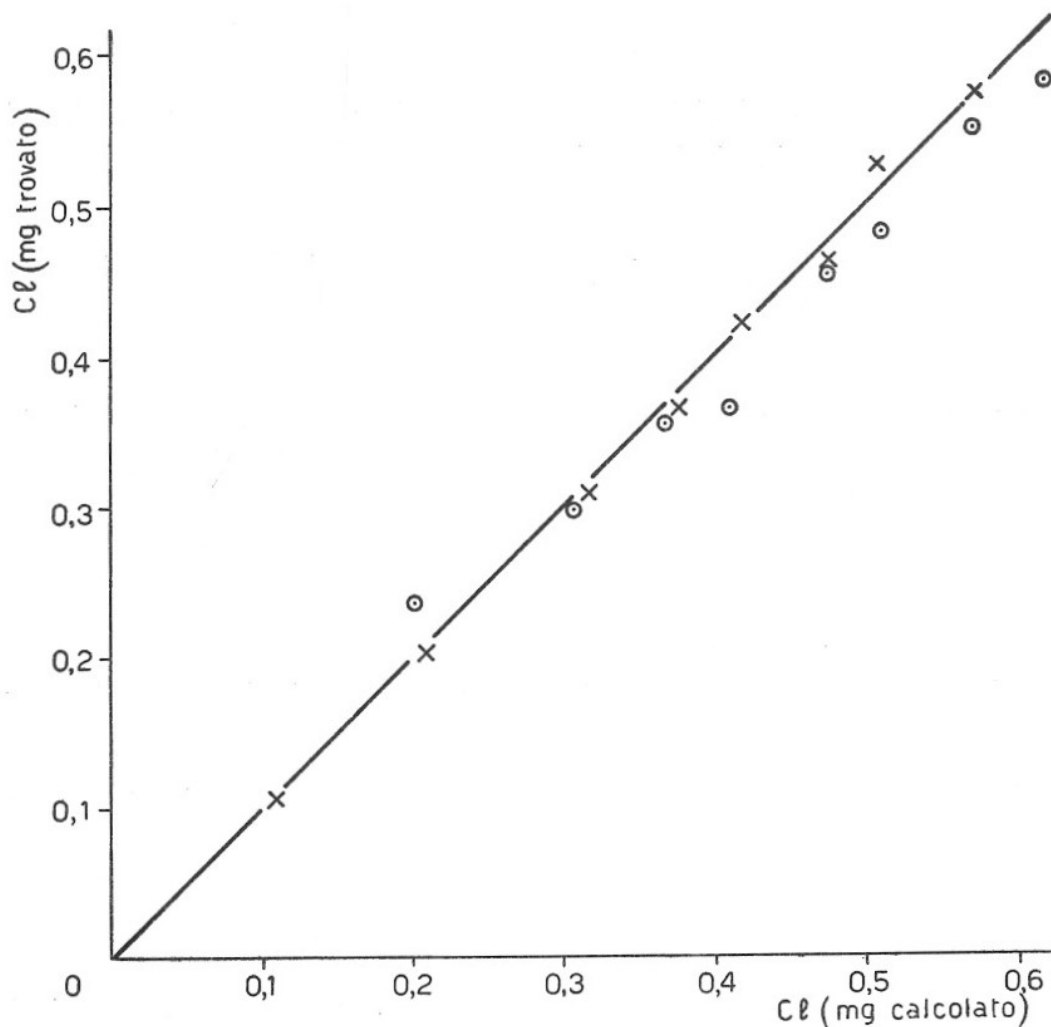


Fig. 1. - Determinazione di cloro.

- × Acido o-cloro-benzoico (metodo argentometrico);
  - ⊙ Acido o cloro-benzoico (metodo di Conway).
- La linea intera rappresenta il valore teorico.

argento-alogeno viene ridotto (con idrato di idrazina nel caso di cloruro e bromuro e con polvere di zinco nel caso di ioduro) ad argento metallico e alogeno ionizzato. L'argento metallico precipita e lo ione alogeno rimane in soluzione acquosa <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> Quando questo lavoro era già compiuto è giunto a conoscenza degli autori un articolo di Iwantscheff [« Angew. Chem. », 62, 361 (1950)] in cui analoghi principi sono stati applicati alla determinazione di tracce di cloruro nel selenio.

La quantità dell'alogeno presente può essere stabilita sia con una determinazione volumetrica dell'argento metallico precipitato, dopo averlo sciolto in acido nitrico, sia con una diretta titolazione dell'alogeno ioniz-

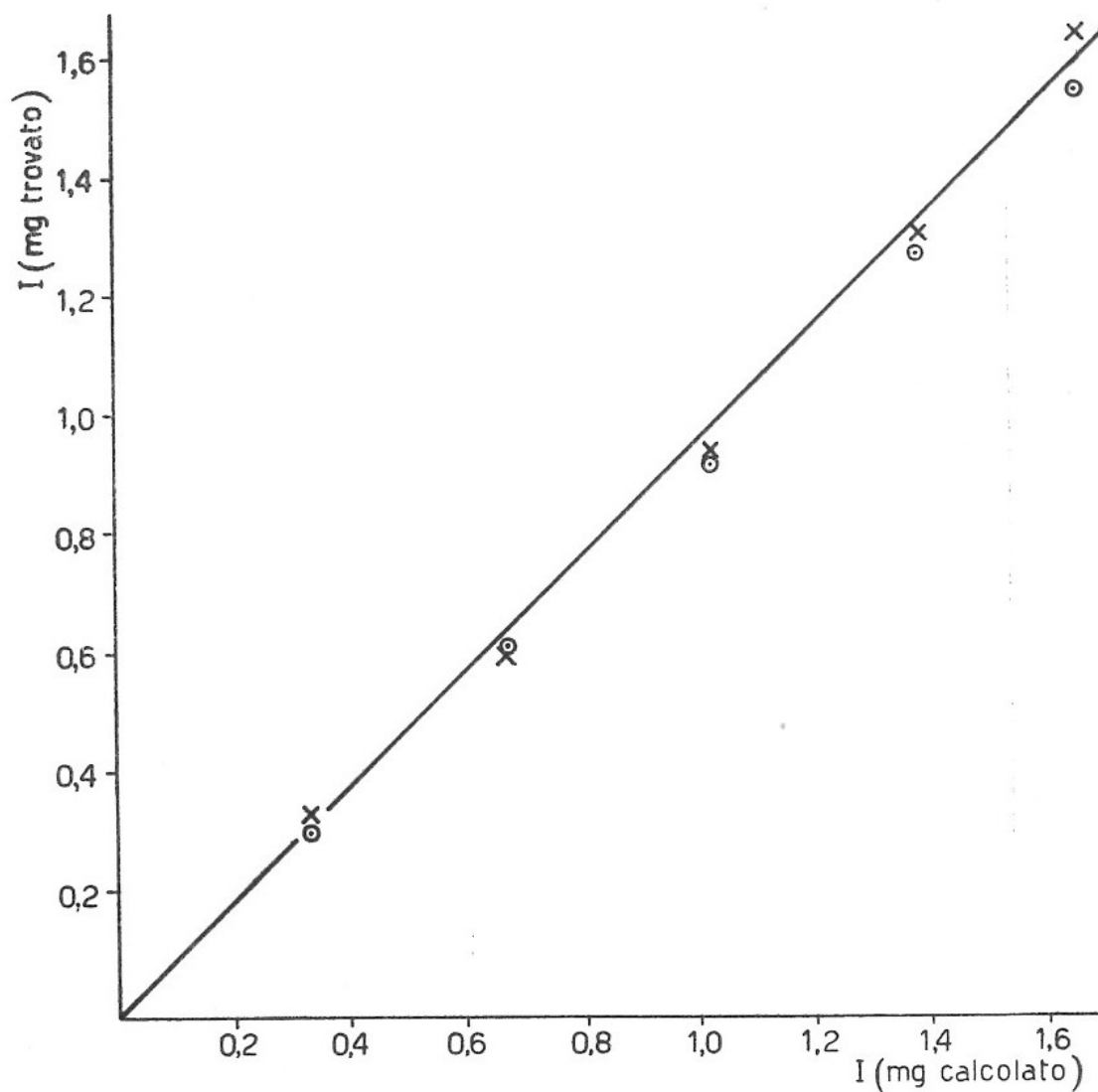


Fig. 2. - Determinazione di bromo.

- Acido bromo-tereftalico (metodo argentometrico)
  - × p-bromo-fenilacetato di potassio (metodo argentometrico);
  - ⊙ p-bromo-fenilacetato di potassio (metodo di Conway).
- La linea intera rappresenta il valore teorico.

zato. La determinazione dell'argento e dell'alogeno ionizzato può essere effettuata con qualunque dei comuni metodi di titolazione. Gli autori hanno preferito, per la determinazione dell'argento, un metodo potenziometrico con l'impiego di un elettrodo di riferimento a vetro e di un

millivoltmetro elettronico a lettura continua <sup>(2)</sup> e per quella dell'alogeno ionizzato, i metodi di diffusione di E. J. CONWAY <sup>(3)</sup>.

Risultati dell'applicazione di questi sistemi sono riportati nei diagrammi 1, 2, e 3. I risultati più accurati si sono ottenuti col metodo

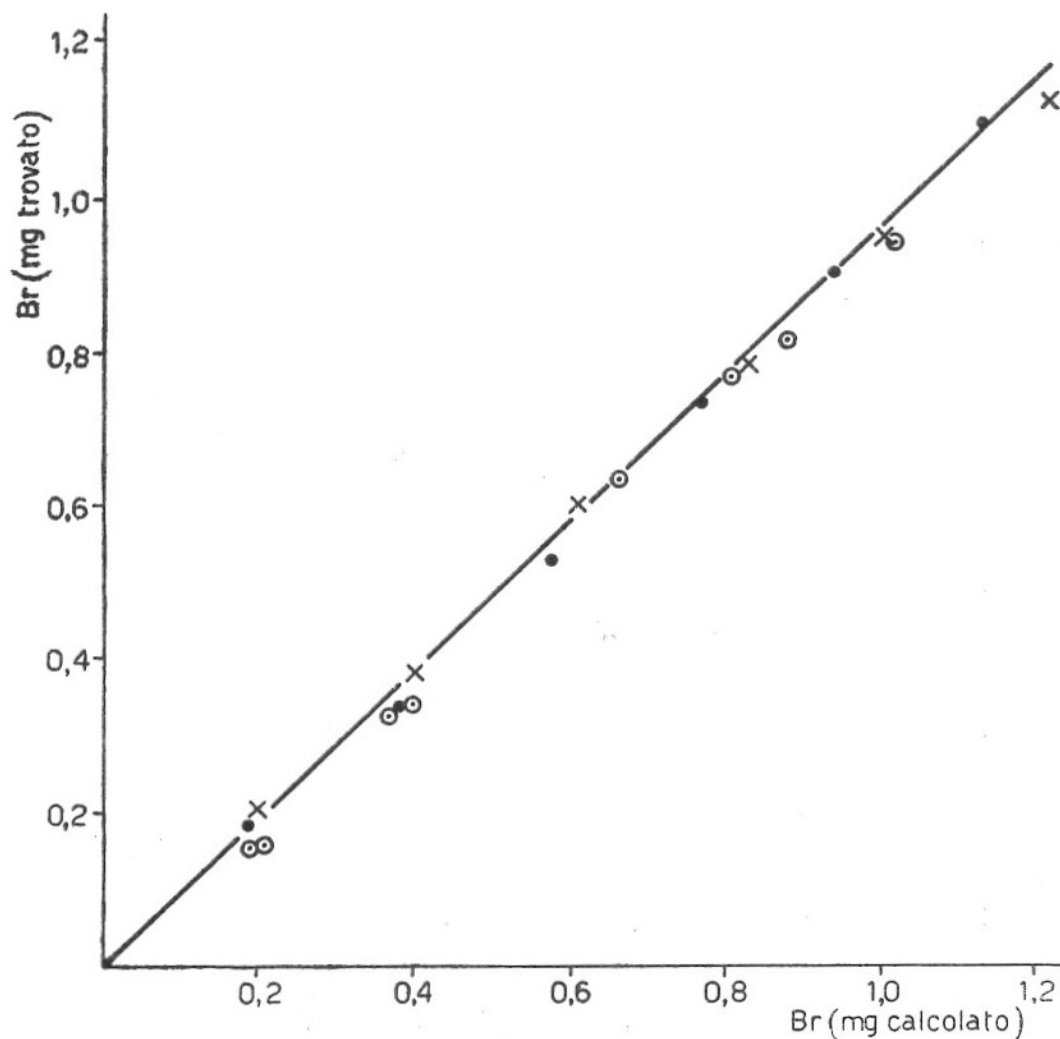


Fig. 3. - Determinazione di iodio.

× iodio-acetato di potassio (metodo argentometrico);

⊙ iodio-acetato di potassio (metodo di Conway).

La linea in tera rappresenta il valore teorico.

argentometrico. Il procedimento di CONWAY dà talvolta valori più bassi, tuttavia ha il vantaggio di permettere la misura diretta di ciascuno degli alogeni (cloro, bromo, iodio) in presenza degli altri due.

Roma - Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica biologica.

<sup>(2)</sup> L. LYKKEN e F. D. TUENMLER, « *Industr. Engng. Chem. (Anal. ed.)* », 14, 67 (1942).

<sup>(3)</sup> *Microdiffusion Analysis and Volumetric Error*, London; Crosby Lockwood.