

А. А. Абрамян и Р. С. Саркисян

## Микроопределение галогенов в органических соединениях

Сообщение I. Новый метод микроопределения хлора в хлорорганических соединениях, содержащих  $C, Cl$ ;  $C, H, Cl$  и  $C, H, O, Cl$

Относительно определения галогенов в органических соединениях существует обширная литература.

При всех методах нахождения галогенов в органических соединениях образцы последних, разлагаясь, восстанавливают галоген, переводя его в ионную форму, а ион галогена определяется существующим стандартным методом. Таким образом, при определении галогенов основа в различии методов заключается в разложении органических соединений.

Классический метод Кариуса почти во всех случаях дает правильные результаты, но он имеет и свои недостатки: а) для определения галогена требуется продолжительное время; б) при вскрытии трубки после сжигания осколки стекла могут попасть внутрь трубки и смешаться с осадком; в этом случае результат получится неверный, поэтому необходимо произвести повторное фильтрование; в) при анализе соединений с высоким содержанием галогена обычно получается пониженный результат.

Метод Прегля [1] по сравнению с методом Кариуса не имеет преимуществ; растворы карбоната и сульфита натрия, применяемые при этом методе, должны быть абсолютно свободны от галогенов, приготовление их связано с трудностями, а определение йода этим методом нецелесообразно.

Определение хлора и брома сжиганием мокрым путем по Цахерлю и Крайнику [1] представляет дальнейший прогресс в развитии объемных методов. Однако область применения этого метода ограничивается тем, что легколетучие вещества по этому методу не могут быть анализированы.

За последние два десятилетия предложены многочисленные микроаналитические методы определения галогенов в галогеноорганических соединениях с применением весовых и объемных определений.

В настоящей работе предлагается новый способ определения хлора в хлорорганических соединениях. Органические вещества подвергаются разложению в запаянных стеклянных трубках при температуре от 300 до 500° в течение часа в присутствии перманганата калия. При этом хлор восстанавливается и количественно переходит в ионную

форму. Его количество определяется объемным способом—применением меркуриметрического метода. Температура и продолжительность разложения зависят от характера органических веществ и количества взятых навесок. Например, хлоруксусная кислота разлагается в течение часа при  $300^{\circ}$ , для разложения четыреххлористого углерода требуется один час при  $400^{\circ}$ , для трихлоруксусной кислоты—2 часа при  $300^{\circ}$  и т. д. Насколько меньше навеска взятого вещества, настолько меньше времени требуется для его разложения.

### Экспериментальная часть

Разложение хлорсодержащих органических веществ производили в запаянных тугоплавких стеклянных трубках длиной 18—20 см и внутренним диаметром 8—10 мм. Навеска исследуемого вещества 7—16 мг, взвешивание на аналитических весах марки АДВ-200. Навеска твердых и нелетучих жидких веществ взвешена в запаянной с одного конца трубке, в которой затем и производилось сжигание. Навеска летучих жидких веществ взята в стеклянных шарообразных ампулах диаметром 3—5 мм. В случае твердых и нелетучих жидких веществ к навеске прибавляли 100—150 мг порошкообразного перманганата калия и открытый конец трубки запаивали. В случае летучих жидких веществ в трубку сначала всыпали перманганат калия, затем помещали в нее вскрытую ампулу, после чего запаивали трубку, в течение часа нагревали ее в электрической печи при температуре  $400^{\circ}$ , обычно достаточной для разложения хлорорганических соединений.

Вскрытие трубки и перенос ее содержимого в химические стаканы производятся так, как при микрокариусе. Содержимые в трубках вещества при помощи дистиллированной воды перенесли в химические стаканы емкостью 100 мл, для освобождения осадка в растворе подвергали фильтрованию. Фильтраты собирались в конические колбы емкостью 100 мл. Расходование дистиллированной воды старались производить так, чтобы в конических колбах объем раствора составлял от 30 до 40 мл (при получении больших объемов растворы выпаривали до достижения указанного). Для получения кислой среды прибавляли 1—1,5 мл 0,5 н. азотной кислоты, нагревая до кипения, а для освобождения от следов перманганата калия прибавляли от 5 до 10 капель 6%-ного раствора перекиси водорода. После охлаждения растворов прибавили 2 капли 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона (индикатор) и титровали 0,025 н. раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  до получения слабого розово-фиолетового цвета. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Процент ошибок колеблется в допускаемых нормах. Трубки для сжигания можно употреблять повторно 2—3 раза. Для каждого анализа требуется 25—30 минут. Положительные результаты получаются также при микроанализе бромсодержащих веществ. Дальнейшая разработка метода нами продолжается.

Таблица 1

Вещества	Навеска в мг	Cl в %		
		вычислено	найдено	разница
CCl <sub>4</sub>	11,43	92,19	92,19	0,00
	14,33		92,11	-0,08
	13,46		92,13	-0,06
п-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	14,84	48,27	48,50	+0,23
	13,24		48,12	-0,15
	11,80		48,54	+0,27
ClCH <sub>2</sub> COOH	16,72	37,53	37,67	+0,14
	11,52		37,32	-0,21
	11,93		37,97	+0,44
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	18,71	45,19	44,79	-0,40
	14,59		44,69	-0,50
	15,61		45,10	-0,09
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> 3-дихлорэтилкетальацетон	11,40	35,29	35,52	+0,23
	18,29		34,99	-0,30
	15,52		35,43	+0,14
о-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOCH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> о-ди-γ-хлоркротилфталат	7,57	20,68	20,65	-0,03
	15,86		20,54	-0,14
	19,25		20,77	+0,09
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CCl} & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH}_2 \\   & &   & & & &   & &   \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 & & \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 & & & & \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 & & \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \end{array}$	13,25	70,48	70,30	-0,18
	11,20		70,62	+0,14
	14,25		70,60	+0,12
1,2,5,6-тетра-(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексан-3)				
$\begin{array}{ccccccc} \text{CCl}_2 & \text{---} & \text{CCl} & \text{---} & \text{CCl} & \text{---} & \text{CCl} & \text{---} & \text{CCl}_2 \\   & &   & & & &   & &   \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 & & \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 & & & & \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 & & \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \end{array}$	11,36	74,80	74,52	-0,28
	12,87		74,95	+0,15
	15,10		74,38	-0,32
1,2,5,6-тетра-(гексахлорциклогексил)-1,1,2,3,4,5,6,6-октахлоргексен-3				

Вывод

Предложен новый микрометод определения хлора в хлорорганических соединениях разложением органических соединений при помощи перманганата калия. При этом хлор количественно переходит в ионную форму в течение часа при 400°. Его определение произведено объемным методом, что сокращает время анализа в среднем до 25—30 минут (при массовом анализе). Навеска взвешена на обыкновенных аналитических весах.

Точность определения хлора колеблется от ±0,00 до 0,50%.

## Ա. Ս. Աբրահամյան և Ռ. Ս. Սարգսյան

## ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՋ

Հաղորդում I. C,Cl. C,H,Cl և C,H,O,Cl պարունակող  
օրգանական միացությունների մեջ քլորի որոշման նոր միկրոեղանակ

## Ա մ փ ո փ ու լ մ

Մշակել ենք քլոր պարունակող օրգանական միացությունների մեջ քլորի որոշման նոր միկրո-եղանակ օրգանական միացությունների քայքայումը կատարելով  $KMnO_4$ -ի օդնությամբ (քլորը քանակապես փոխարկվում է քլոր իոնի) մոտ մեկ ժամվա ընթացքում,  $400^\circ$ -ում: Նմուշը կարելի է կշռել սովորական անալիտիկ կշռաքով: Քլոր-իոնի որոշումը կատարվում է ծավալալին եղանակով, կիրառելով մերկուրիմետրիկ չափումներ, որը անալիզի միջին տեղությունը կրճատում է, այն հասցնելով 25—30 բոպեի (մասսայական անալիզի դեպքում): Քլորի որոշման ճշտությունը տատանվում է  $0,00—0,50\%$ -ի սահմաններում:

Նույն հաշտությունը օրգանական միացությունների մեջ կարելի է որոշել բրոմի պարունակությունը: Այդ ուղղությամբ փորձերը շարունակվում են:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Фридрих, Практика количественного органического микроанализа. ГОНТИ, Москва, 1939; Ф. Прюгль, Количественный органический анализ. ГОНТИ, Москва—Ленинград, 1934; Дж. Нидерл, В. Нидерл, Микрометоды количественного органического анализа. ГНТИ, Москва—Ленинград, 1949.