

А. А. Абрамян, С. М. Аташян и М. А. Бальян

Микроопределение галогенов в органических соединениях

Сообщение II. Новый метод совместного микроопределения хлора и серы в органических соединениях, содержащих С, Н, О, Cl, S и С, Н, О, N, Cl, S

При применении способа, предложенного одним из нас совместно с Саркисян [1],—разложении органических веществ перманганатом калия в запаянных стеклянных трубках—азот, находящийся в соединениях, выделяется в элементарном виде и, следовательно, при меркуриметрическом титровании не мешает определению хлора и брома.

В настоящем сообщении излагается новый способ одновременного микроопределения хлора и серы в органических соединениях, не содержащих и содержащих также азот.

Органические вещества подвергаются разложению перманганатом калия в запаянных стеклянных трубках при температуре 400° в течение часа. При этом они полностью разлагаются, хлор восстанавливается и количественно переходит в ионную форму, а сера окисляется и одновременно соединяется с продуктами разложения $KMnO_4$, образуя растворимые в воде сульфаты. Количество хлор-иона определяют объемным способом—меркуриметрически. Сульфаты осаждают нитратом бария, а затем в полученном $BaSO_4$ определяют серу весовым способом.

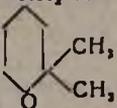
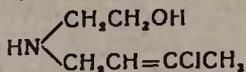
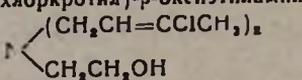
Экспериментальная часть

Микроопределение хлора в хлорорганических соединениях, содержащих также азот. Разложение азотсодержащего хлорорганического соединения и определение в нем хлора производится так, как описано ранее [1]. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Совместное микроопределение хлора и серы в органических соединениях, содержащих С, Н, О, Cl, S и С, Н, О, N, Cl, S. Величина навески зависит от точности весов и от содержания серы в веществе. Навеска должна составлять 4—7 мг, если взвешивают на микроаналитических весах, и 7—20 мг, если применяют весы типа АДВ—200.

Взятие навесок, запяивание трубок для разложения, процесс разложения, вскрывание трубок и определение хлора производят так, как описано ранее. После определения хлора для определения серы раствор нагревают до кипения, прибавляют 2—3 мл (с избытком) 5%-ного водного раствора $Ba(NO_3)_2$ (раствор проверяют на отсутствие галогена нитратом серебра; если раствор содержит галогены, последние осаждают из теплого раствора нитратом серебра). Перенос осад-

Таблица 1

Вещества	Навеска в мг	Cl в %		
		вычис- лено	найдено	разница
диметиламинпирирохлоргидрат $\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	7,00		21,85	-0,11
	6,90	21,96	21,81	-0,15
	10,25		21,78	-0,18
	11,62		29,58	-0,35
ди-γ-хлоркротилмочевина $\text{O}=\text{C}(\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2)_2$	15,67	29,93	29,48	-0,45
	12,41		29,49	-0,44
γ-хлоркротилоксиэтиламин	10,32		23,74	+0,02
	14,37	23,72	23,66	-0,06
	9,73		23,63	-0,09
ди-(γ-хлоркротил)-β-оксиэтиламин	12,35		22,71	-0,10
	13,82	29,81	29,50	-0,31
	8,44		29,38	-0,43
1-диметиламино-3-хлор-3-метокси- пентен-2	11,66		20,17	+0,17
	14,39	20,00	20,23	+0,23
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CCl}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	13,70		19,98	-0,02

ка BaSO_4 и фильтрование осуществляют одним из общепринятых методов. Для промывания осадка вместо соляной кислоты применяют дистиллированную воду. После прокаливания сульфат бария взвешивают*.

Серу можно определить также до определения хлора, предварительно осаждая и отделяя ее в виде BaSO_4 , и в фильтрате определить хлор.

Хотя в обоих случаях получаются совпадающие результаты, однако рекомендуется сначала определять хлор. В противном случае при промывании осадка BaSO_4 фильтрат получается объемистый и для его уменьшения требуется продолжительное выпаривание. Рекомендуется при навеске 4–7 мг употреблять бидистиллат и 0,0075–0,01 н. раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Результаты анализа некоторых веществ по вышеописанному методу приведены в таблице 2.

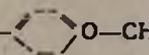
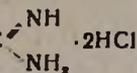
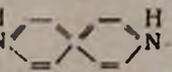
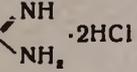
В ы в о д ы

Предложен новый микрометод совместного определения хлора и серы в органических соединениях.

Разложение органических веществ проводится перманганатом калия. При этом находящиеся в соединениях азот и сера не мешают определению хлора.

* В настоящее время наша лаборатория разрабатывает объемный способ определения серы.

Таблица 2

Вещества	Навеска в мг	Cl в %			S в %				
		вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница		
бензолсульфохлорид $C_6H_5SO_2Cl$	6,058 4,456 7,812	20,11	20,21 20,48 20,42	+0,10 +0,37 +0,31	18,13	18,58 18,25 18,27	+0,45 +0,12 +0,14		
N-γ-нафтил-γ-хлоркротилсульфамид $CH_2CCl=CHCH_2SO_2N$ 	5,460 6,182 5,745		11,86	12,17 12,05 12,42		+0,31 +0,19 +0,44	10,82	10,66 10,88 10,75	-0,16 +0,08 -0,07
N-(п-метоксифенил)-γ-хлоркротилсульфамид $CH_2CCl=CHCH_2SO_2N$ 	6,110 4,432 4,762			12,92		12,62 12,74 12,65		-0,30 -0,18 -0,27	11,67
диэтиламиноэтилзотиоуранум-хлоргидрат $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C$  $\cdot 2HCl$	4,540 4,762 6,115	28,74			28,49 28,80 28,54	-0,25 +0,06 -0,20		12,95	
ди-N, N-(γ-хлоркротилсульфо)бензидин $CH_2CCl=CHCH_2SO_2N$ 	5,726 6,110 4,996		14,51		14,40 14,67 14,77	-0,11 +0,16 +0,26	13,08		
диметиламиноэтилзотиоуранум-хлоргидрат $(CH_3)_2NCH_2CH_2S-C$  $\cdot 2HCl$	5,686 6,548 6,197			32,33	32,33 32,33 32,13	+0,05 +0,06 -0,20			14,54

Определение хлора в азотосодержащих хлорорганических соединениях выполняется таким же способом, как и в случае соединений, не содержащих азот.

Точность определения хлора колеблется в пределах $\pm 0,06-0,45\%$, а для серы $\pm 0,03-0,50\%$.

Ա. Ս. Աբրահամյան, Ս. Մ. Աբաջյան եւ Մ. Ա. Բալյան

ՀԱՆՈԳԵՆՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՋ

Հաղորդում II: C, H, O, Cl, S և C, H, O, N, Cl, S բաղադրությունն ունեցող օրգանական միացությունների մեջ քլորի և ծծումբի համատեղ որոշման նոր միկրոեղանակ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մշակել ենք քլոր պարունակող ծծումբօրգանական միացությունների մեջ քլորի և ծծումբի համատեղ որոշման նոր միկրոեղանակ:

Ազոտ պարունակող քլորօրգանական միացությունների քալքայումը $KMnO_4$ -ի միջոցով կատարելիս ազոտը հիմնականում փոխարկվում է էլեմենտար ազոտի: Քլորի որոշումը ոչնչով չի տարբերվում ազոտ չպարունակող քլորօրգանական միացությունների մեջ քլորի որոշման եղանակից:

Կալիումի պերմանգանատի օգնությամբ օրգանական միացությունները քալքայելիս նրանց մեջ եղած ծծումբը չի խանգարում քլորի որոշմանը:

Քլոր-իոնը մերկուրիմետրիկ եղանակով որոշելուց հետո լուծույթում եղած SO_4^{--} -իոնը նստեցնում ենք բարիումի նիտրատի օգնությամբ և $BaSO_4$ մեջ ծծումբը որոշում կշռալին եղանակով:

Քլորի որոշման ճշտությունը տատանվում է $\pm 0,06$ — $0,45\%$ -ի, իսկ ծծումբինը՝ $0,03$ — $0,50\%$ -ի սահմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, Р. С. Сарксян, Изв. АН АрмССР, ХИ 12, 341 (1959).