

Р. А. Мегроян и С. Н. Тонакян

Микроопределение серы в органических соединениях

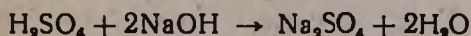
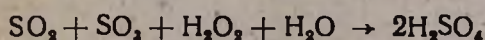
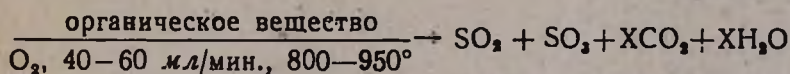
Сообщение I. Новый вариант количественного метода микроопределения серы в органических соединениях, содержащих C,H,O,S и C,H,O,N,S

Определению серы в органических серусодержащих соединениях посвящено много работ [1]. Классические методы микроопределения серы по Преглю и Кариусу, несмотря на положительные результаты, имеют и свои недостатки (продолжительность анализа, потери сульфата бария и др.).

За последние годы были предложены многочисленные микроаналитические методы [2] определения серы в органических соединениях сжиганием веществ в токе кислорода в кварцевых трубках в присутствии катализатора. Метод Шёнигера [3] отличается от последних тем, что разложение вещества производится в конической колбе.

В настоящем сообщении описывается определение серы сжиганием органических веществ без применения катализатора. Этот метод применялся и другими авторами. Так, Коршун [4], Коршун и Шевелева [5] производили одновременное определение углерода, водорода и серы в органических соединениях сжиганием навески в трубке без катализатора, со скоростью кислорода в 35—40 мл/мин, причем сера улавливалась металлическим серебром.

Нами предлагается новый вариант определения серы сжиганием органических веществ в прозрачных кварцевых трубках без применения катализатора в быстром токе кислорода (40—60 мл/мин). Исследования были проведены на веществах, содержащих C,H,O,S и C,H,O,N,S. Продукты горения собирались в приемник, содержащий 5%-ный водный раствор H_2O_2 . Конечным продуктом окисления серы являлась серная кислота, которая оттитровывалась 0,02 н. раствором едкого натра. В случае аминокислот, гидразидов, семякарбазонов и азотсодержащих гетероциклических соединений при окислении выделялся элементарный азот, не влияющий на ход определения серы. Указанный процесс можно выразить следующим уравнением:

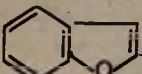
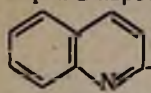
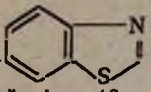
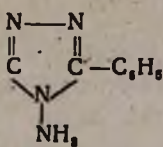
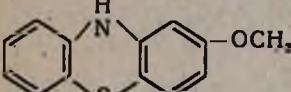
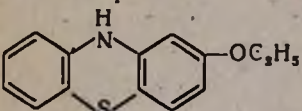
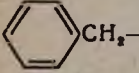


Определение серы в органических соединениях, содержащих C, H, O, S

Вещества	Навеска в мг	% серы		
		вычислено	найдено	разница
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{COOH}$	4,850	13,93	13,92	-0,01
β -(5-карбоксифурфуримеркапто)-пропионовая кислота	4,400		13,86	-0,07
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	4,590		14,19	+0,13
β -(4-метоксибензилмеркапто)-пропионовая кислота	4,698	14,16	14,29	+0,13
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	6,140	13,34	13,46	+0,12
β -(4-этоксibenзилмеркапто)-пропионовая кислота	3,920		13,46	+0,12
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{COOH}$	5,390		11,60	+0,16
5(β-карбоксиэтилмеркаптометил)-бензофуран-2-карбоновая кислота	6,100	11,44	11,48	+0,04
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{HOOC}-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{COOH}$	4,840		10,20	+0,31
3,4-дифенилтиофен-2,5-дикарбоновая кислота		9,89		
	4,100		9,93	+0,04
$\text{CH}_3\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{COOH}$	5,000		14,11	-0,30
5-(метилмеркаптометил)-бензофуран-2-карбоновая кислота		14,41		
	4,842		14,29	-0,12
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{COOH}$	4,930		13,69	+0,13
5-(этилмеркаптометил)-бензофуран-2-карбоновая кислота		13,56		
	4,320		13,76	+0,20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{COOH}$	4,730		12,99	+0,19
5-(пропилмеркаптометил)-бензофуран-2-карбоновая кислота		12,80		
	5,480		13,07	+0,27

Таблица 2

Определение серы в соединениях, содержащих C, H, O, N, S

Вещества	Навеска г. мг	% серы		
		вычис- лено	найдено	разница
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ сульфаниловая кислота	4,970 3,660	18,51	18,47	-0,04
			18,33	-0,18
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2-$  $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	3,050	9,55	9,58	+0,03
диэтиламиноэтиловый эфир 5-этилмеркаптометилбензофу- ран-2-карбоновой кислоты	7,490		9,78	+0,23
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2,940	10,06	9,97	+0,09
2-диэтиламиноэтилмеркаптоэтоксипепидин	5,970		10,23	+0,17
$\text{CH}_3\text{O}-$  NHCOOCH_3	4,300	13,45	13,44	-0,01
метиловый эфир (6-метоксibenзотиазолил-2)-карбамино- вой кислоты	4,070		13,60	+0,15
$\text{H}_3\text{C}_2\text{OOCCH}_2\text{S}-$  C_6H_5	6,380	11,52	11,37	-0,15
3-фенил-4-амино-5-карбэтоксиметилмеркапто-(4H)-1,2,4- триазол	4,610		11,30	-0,22
 CONHNHC 	4,740	29,60	29,41	-0,19
метиловый эфир-2-фурилдитиокарбазиновой кислоты	3,460		29,42	-0,18
 OCH_3	4,900	13,97	13,77	-0,20
3-метоксифенотиазин	4,220		13,70	-0,27
 OC_2H_5	5,050	13,16	12,89	-0,27
3-этоксифенотиазин	4,140		13,13	-0,03
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}(\text{CH}_3)\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5,360	9,20	9,30	+0,10
диметиламинопропиловый эфир тиоди-(α,α'-диметил)-уксус- ной кислоты	5,200		9,24	+0,04
  $\text{CH}=\text{NNHCSNH}_2$	4,690	12,36	12,32	-0,04
тиосемикарбазон 5-бензилфурфуrolа	4,760		12,31	-0,05
CH_3   $\text{C}(\text{CH}_3)\text{NNHCSNH}_2$	4,280	11,65	11,41	-0,14
тиосемикарбазон 5-л-толилметил-2-ацетофурана	4,560		11,43	-0,12

Экспериментальная часть

Сжигание серусодержащих веществ проводилось в пустых кварцевых трубках с отводом диаметром 10—12 мм, длиной 600 мм, при 800—950°C без применения катализатора, в быстром токе кислорода (40—60 мл/мин). На рисунке изображена установка для определения серы, состоящая из газометра, трехходового крана, крана с нарезками, трубки для сожжения (1), кварцевого стаканчика (2) для взятия навески, электропечей (3), отводного колена со шлифом (4), приемника (5) [6], аспиратора и мерного цилиндра.

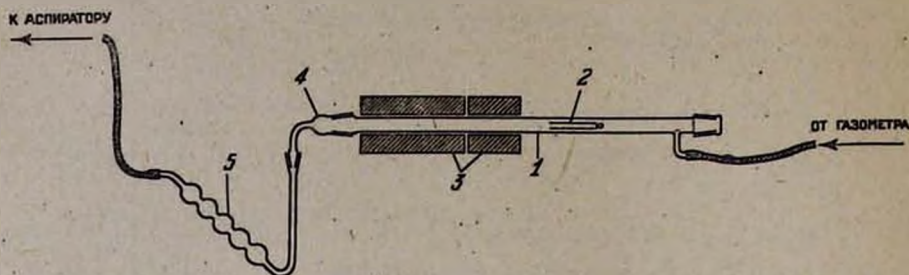


Рис. 1.

Приемник содержит 3—4 мл 5%-ного раствора H_2O_2 . Навеску вещества 5—10 мг берут в кварцевом стаканчике. Жидкости взвешивают в капиллярах, которые вставляют в стаканчик. Когда температура печи достигает 900—950°, в трубку вносят стаканчик с навеской на расстояние 5 см от малой печи. Включают малую печь и регулируют ток кислорода, поддерживая скорость 40—60 мл/мин. При достижении 800° малую печь надвигают к открытому концу стаканчика и начинают сжигание навески, постепенно надвигая печь на весь стаканчик. По окончании сожжения печь передвигают в обратном направлении. Весь процесс длится 15—20 минут. После выключения печей продолжают пропускать ток кислорода еще 2—3 минуты для полного вытеснения газообразных продуктов.

Содержимое приемника осторожно сливают в коническую колбу емкостью в 100 мл, приемник промывают три раза небольшими порциями дистиллированной воды. Раствор кипятят в течение 2 минут, охлаждают и титруют 0,02 н. раствором едкого натра. Индикатор—метиловый красный (2 капли). Результаты анализов приведены в таблицах 1 и 2. Процент ошибок колеблется в пределах $\pm 0,01$ —0,35%.

В настоящее время нами осуществляется определение серы в органических соединениях, содержащих C, H, O, N, S и Cl.

В ы в о д ы

1. Предложен новый вариант количественного определения серы в серусодержащих органических соединениях без применения катализатора.

2. При сожжении аминосоединений, гидразонов, семикарбазонов и азотсодержащих гетероциклических соединений образующийся элементарный азот не влияет на процесс определения серы.

3. Точность анализа в пределах $\pm 0,01-0,35\%$.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 I 1962

Հ. Ա. Մեղրոյան և Ս. Ն. Յոնականյան

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՋ ԾԾՈՒՄԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Հաղորդում I: C, H, O, S և C, H, O, N, S պարունակող օրգանական
միացությունների մեջ ծծումբի քանակական որոշման միկրոնեղանակի նոր վարիանտ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում մշակված է ծծումբ պարունակող օրգանական միացությունների մեջ ծծումբի որոշման նոր միկրոնեղանակ, ըստ որի օրգանական նյութի ալրումը կատարվում է կվարցի դատարկ խողովակում, առանց կատալիզատորի ներկայության, թթվածնի հոսանքի $40-60$ մլ/րոպե արագությամբ և $800-950$ °C պայմաններում:

Ծծումբի որոշումը կատարվում է ծավալալին եղանակով: Ամիների, հիդրազիդների, սեմիկարբազոնների և ազոս պարունակող հետերոցիկլիկ միացությունների ալրման ժամանակ անջատվում է էլեմենտար ազոտ, որը չի խանգարում ծծումբի որոշմանը: Անալիզի միջին տևողությունն է $20-25$ րոպե, ծծումբի որոշման ճշտությունը՝ $\pm 0,01-0,35\%$:

C, H, O, N, S և Cl պարունակող օրգանական միացությունների մեջ ծծումբի որոշման ուսումնասիրությունները շարունակվում են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Фридрих, Практика количественного органического микроанализа. ГОНТИ, Москва, 1939; Ф. Прегль, Количественный органический анализ. ГОНТИ, Москва—Ленинград, 1934; Дж. Нидерль, В. Нидерль, Микрометоды количественного органического анализа. ГНТИ, Москва—Ленинград, 1949.
2. П. Н. Федосеев, Р. М. Лагошная, ЖАХ 9, 37, 224 (1954); R. Belcher, A. J. Nutten, W. J. Stephen, Microchim. Acta 1953, 51.
3. W. Schoniger, Microchim. Acta 1955, 123.
4. М. О. Коршун, ЖАХ 7, 101 (1952).
5. М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ 7, 104 (1952).
6. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа. Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1949.