

А. А. Абрамян и Р. С. Саркисян

## Окисление органических соединений перманганатом калия и объемное определение серы

Одним из нас совместно с Аташян и Балян [1] был разработан способ одновременного определения галогенов и серы в одной и той же навеске. Количество иона  $\overline{SO}_4$ , образующегося при окислении серусодержащих органических соединений, определялось весовым способом — осаждением иона  $SO_4$  5%-ным водным раствором  $Ba(NO_3)_2$ . Основное преимущество этого метода в том, что коэффициент пересчета серы ( $S/BaSO_4$ ) очень целесообразен. Недостатком весового метода по сравнению с объемным является длительность выполнения анализа, но при аккуратном выполнении результаты получаются хорошие. При массовом выполнении анализа целесообразно определять  $\overline{SO}_4$ -ион объемным способом, например алкалометрическим титрованием [2].

Очень часто в органических соединениях, содержащих одновременно серу, галогены и азот, для определения серы ион  $\overline{SO}_4$  осаждают хлорангидратом бензидина, образующийся сульфат бензидина титруют раствором щелочи [3]. В присутствии тетроксихинона ион  $SO_4$  можно титровать также раствором определенной концентрации хлорида бария. В этом случае цвет индикатора из желтого переходит в оранжевый [4]. В серусодержащих соединениях с галогенами и азотом ион  $\overline{SO}_4$ , образующийся при сжигании, титруют растворами солей бария ( $Ba(NO_3)_2$ ,  $Ba(ClO_4)_2$ ,  $BaCl_2$ ) в присутствии различных индикаторов (торон, ализарин, сульфонат натрия, карбоксиарсеназ, тетроксихинон).

Ион  $\overline{SO}_4$  можно определять также йодометрическим способом [6]. Ион  $\overline{SO}_4$  в присутствии дитизона (индикатор) титруют раствором  $Pb(NO_3)_2$  [7]. В этом случае цвет индикатора из зеленого превращается в красно-пурпуровый.

В настоящей работе органические вещества подвергались минерализации перманганатом калия в запаянных стеклянных трубках при 400–500°. Образовавшийся ион  $\overline{SO}_4$  определялся титрованием раствором  $Pb(NO_3)_2$  в присутствии дитизона.

### Экспериментальная часть

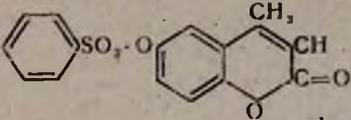
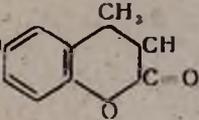
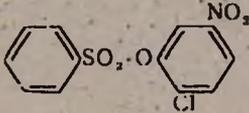
*Микроопределение серы в органических соединениях.* Разложение серусодержащего органического соединения производится так,

как описано ранее [1]. Величина навески (7—16 мг) зависит от точности весов и от содержания серы в веществе. Навеска исследуемого вещества взвешивалась на аналитических весах; твердые и нелетучие жидкие вещества взвешивались в запаянной с одного конца трубке, в которой затем и производилось сжигание. Летучие жидкие вещества брались в стеклянных шарообразных ампулах диаметром 3—5 мм. В случае твердых и нелетучих жидких веществ к навеске прибавлялись 100—150 мг порошкообразного перманганата калия, и открытый конец трубки запаивался. В случае же летучих жидких веществ в трубку вначале всыпались 100—150 мг перманганата калия, затем в нее помещалась вскрытая ампула, после чего трубка запаивалась, нагревалась в течение часа в электрической печи типа 6Т—15/250 при 400—500°. Вскрытие трубки и перенесение ее содержимого путем фильтрования в конические колбы емкостью 100 мл производится так, как при микрокариусе. Для получения кислой среды и освобождения от избытка перманганата калия прибавлялось 2 мл 0,5 н. азотной кислоты и 3—5 капель 10%-ного раствора перекиси водорода, смесь кипятилась до освобождения от следов перекиси водорода (в случае получения больших объемов растворы выпаривались до объема в 30—40 мл). После охлаждения растворов прибавлялось 2—3 капли бромфенола синего, и смесь нейтрализовалась 0,1 н. раствором NaOH до появления бледно-зеленого цвета, прибавлялся 1 мл 20%-ного  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 40 мл ацетона, 1 мл 0,1%-ного раствора дитизона (в свежем виде), и смесь титровалась 0,04—0,05 н. раствором  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  до появления пурпурового цвета. Полученные результаты приведены в таблице 1.

*Совместное микро- и полумикроопределение хлора и серы в органических соединениях* проводилось в аликвотных дозах. Навеска веществ бралась в большем количестве (14—32 мг), чем при отдельном определении серы. После сжигания органических веществ содержимое трубки с помощью дистиллированной воды переносилось в химические стаканы и фильтровалось. Фильтрат собирался в 100 мл мерной колбе, к нему прибавлялась дистиллированная вода до метки, и с помощью пипетки из раствора дозы по 20 мл переносились в четыре 100 мл конические колбы. К каждой аликвотной дозе прибавлялись 1 мл 0,5 н.  $\text{HNO}_3$  и 3—5 капель 10%-ного раствора перекиси водорода. Раствор кипятился до полного удаления  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После охлаждения двух аликвотных доз сера определялась так, как описано выше. В остальных двух дозах определялся хлор меркуриметрическим способом, как описано ранее [8]. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Тем же способом можно совместно с серой определять бром броммеркуриметрическим, а йод—йодометрическим способом.

Таблица 1

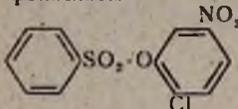
Вещества	Навеска в мг	S в %		
		вычислено	найдено	разница
сульфаниловая кислота $H_2NC_6H_4SO_3H$	12,90 12,42 13,14	18,53	18,78 18,73 18,53	-0,25 -0,20 0,00
бензолсульфамид $C_6H_5SO_2NH_2$	11,02 8,09 9,68	20,03	20,10 20,04 20,01	+0,07 +0,01 -0,02
4-метил-7-кумариловый-5 эфир сульфокислоты 	13,08 12,94 11,43	10,12	9,82 10,07 10,02	-0,30 -0,05 -0,10
4-метил-7-кумариловый эфир пропансульфокислоты $CH_3CH_2CH_2SO_2 \cdot O$ 	12,71 16,71 14,31	11,34	11,63 11,18 11,50	+0,29 -0,16 +0,16
2-хлор-5-нитрофениловый эфир бензолсульфокислоты 	16,01 10,78 14,10	10,27	10,08 10,34 10,43	-0,19 +0,07 +0,21
β-хлорэтиловый эфир этансульфокислоты $C_2H_5SO_2CH_2CH_2Cl$	13,54 11,25 14,00	18,45	18,21 18,50 18,45	-0,24 +0,05 0,00
β-хлорэтиловый эфир бензолсульфокислоты $C_6H_5SO_2CH_2CH_2Cl$	16,32 14,34 15,59	14,51	14,74 14,60 14,50	+0,23 +0,09 -0,01
β-хлорэтиловый эфир изобутансульфокислоты изо- $C_4H_9SO_2CH_2CH_2Cl$	8,28 10,85 11,10	15,96	15,86 15,96 15,69	-0,10 0,00 -0,30

## Выводы

В серусодержащих соединениях с атомами галогенов или без них при разложении перманганатом калия возможно определять серу и галогены объемным способом. После сжигания полученный ион  $\overline{SO}_3$  в присутствии дитизона (индикатор) титруется 0,04—0,05 н. раствором нитрата свинца (в присутствии ацетона) до перехода зеленого цвета в устойчивый пурпурный.

Разработан способ одновременного определения серы и галогенов в той же навеске. В одной аликвотной дозе меркуриметрическим способом определяется хлор или бром, а йодметрическим йод.

Таблица 2

Вещества	Навеска в мг	S в %			Cl в %		
		вычис- лено	найдено	разница	вычис- лено	найдено	разница
3-хлорэтиловый эфир этансульфокислоты $C_2H_5SO_2CH_2CH_2Cl$	31,39 21,76 22,05	18,45	18,72	+0,17	20,46	20,64	+0,18
	18,21		-0,24	20,74		+0,28	
	18,10		-0,35	20,69		+0,23	
3-хлорэтиловый эфир н-бутансульфокислоты $C_4H_9SO_2CH_2CH_2Cl$	17,62 14,63 21,37	15,96	15,83	-0,13	17,70	17,86	+0,16
	16,05		+0,09	17,58		+0,12	
	15,81		-0,15	17,73		+0,03	
3-хлорэтиловый эфир изобутансульфокис- лоты изо- $C_4H_9SO_2CH_2CH_2Cl$	16,77 21,76 19,50	15,96	15,75	-0,21	17,70	17,65	-0,05
	15,76		-0,20	18,02		+0,28	
	15,80		-0,16	17,72		+0,02	
3-хлорэтиловый эфир бензолсульфокислоты $C_6H_5SO_2CH_2CH_2Cl$	21,59 22,86 22,32	14,51	14,68	+0,17	16,31	16,07	-0,24
	14,76		+0,25	16,14		-0,17	
	14,46		-0,05	16,65		+0,34	
2-хлор-5-нитрофенило- вый эфир бензолсуль- фокислоты 	23,90 20,93 23,62	10,27	10,56	+0,29	11,63	11,69	+0,06
	10,62		+0,25	11,60		-0,03	
	10,10		-0,17	11,50		-0,13	

В другой аликвотной дозе титрованием раствора  $Pb(NO_3)_2$  определяется сера в присутствии дитизона в водно-ацетонной среде. Абсолютная точность определения серы и галогенов колеблется в пределах  $\pm 0,00 - 0,35\%$ .

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 4 I 1963

Ա. Ա. Աբրահամյան և Ռ. Ս. Սարգսյան

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ  
ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՄԱՆԳԱՆԱՏՈՎ ԵՎ ԾԾՈՒՄԻ  
ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր աշխատանքներից մեկում օրգանական միացությունը օքսիդացնելով կալիումի պերմանգանատով մշակել ենք նույն կշռանքի մեջ հալոգենների և ծծումբի միաժամանակյա որոշման տեխնիկան: Մծումբ պարունակող օրգանական միացությունը  $KMnO_4$ -ով օքսիդացնելիս ծծումբը փոխարկվում է  $SO_4$  իոնի, որի քանակը որոշում էինք կշռովին նդանակով՝  $SO_4$  իոնը նրան հանելով  $Ba(NO_3)_2$ -ի  $50\%$ -անոց լուծույթով:

Մտտության անալիզների դեպքում ազելի նպատակահարմար է  $SO_4$  իոնը որոշել ծավալային նդանակով, որի կատարման համար պահանջվում է շատ ազելի կարճ ժամանակամիջոց, քան կշռովին նդանակի դեպքում:

Մեր այս աշխատանքում ծծումբ պարունակող օրգանական միացու-  
թյունը օքսիդացրել ենք կալիումի պերմանգանատով, ապակյա զոլված խո-  
ղովակում, 400—500-ում: Առաջացած  $SO_2$  իոնի մեջ ծծումբի քանակը  
որոշել ենք հետազոտվող լուծույթը դիսոլվոնի ներկալուծվածք տիտրելով  
0,04—0,05 ն. կապարի նիտրատի ջրալին լուծույթով, ջրի և ացետոնի խառ-  
նուրդում, մինչև որ լուծույթի կանաչ գույնը փոխվի կալուն կարմիր-ծիր-  
նապուրնի:

Մշակել ենք նաև նույն կշռանքի մեջ ծծումբի և հալոգենների միաժա-  
մանակյա որոշման տեխնիկան: Ալիկոտալին լաժիններից մեկում մերկու-  
րամետրիկ եղանակով որոշում են քլորը կամ բրոմը, իսկ յոզը որոշում  
յոգամետրիկ եղանակով: Ալիկոտալին մյուս բաժնում ծծումբը որոշում  
են դիսոլվոնի ներկալուծվածք տիտրելով  $Pb(NO_3)_2$ -ի ջրալին լուծույթով ջրի  
և ացետոնի միջավայրում:

Ծծումբի և հալոգենների որոշման բացարձակ ճշտությունը տատան-  
վում է  $\pm 0,00—0,65\%$  սահմաներում:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Баян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 343 (1960).
2. Дж. Нидерль, В. Нидерль, Микрометоды количественного органического анализа. ИЛ, М—Л, 1949; Б. М. Пац, А. С. Непомнящая, Л. П. Стюляренко, Зав. лаб. 17, 1425 (1951); J. P. Dixon, Analyst 86, 597 (1961); D. T. Gibson, T. H. Caulfield, Analyst 60, 522 (1935); G. Ingram, Analyst 69, 265 (1944).
3. Tai Lan-Fook, Tang Teng-Han, Acta pharmac. sinica 6, 82 (1958); Tseng-Cee Sun, Tang Teng-Han, Acta pharmac. sinica 6, 228 (1958).
4. E. Abrahamczik, F. Blümel, Mikrochim. Acta 1937, 354; H. L. Hallet, L. Kuipers, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 360 (1940); C. L. Ogg, C. C. Willits, F. J. Cooper, Anal. Chem. 20, 83 (1948); Al. Steyermark, E. Bass, B. Littmann, Anal. Chem. 20, 587 (1948).
5. W. Grote, H. Krekeler, Angew. Chem. 46, 103 (1933); A. S. Inglis, Mikrochim. Acta 1956, 1834; Al. Steyermark, A. Bas Esther, Johnson Catherine Condon, Dell June C., Microchem. J. 4, 55 (1960); А. И. Лебедева, И. В. Новожилова, ЖАХ 16, 223 (1961); К. Ф. Новикова, Н. Н. Бесарчана, М. Ф. Цыганова, ЖАХ 16, 348 (1961).
6. Б. И. Сойбольман, ЖПХ 3, 258 (1948).
7. В. А. Рязанов, Науч. труды Моск. техн. инст. легкой промыш. 16, 62 (1960); H. Soer, P. Detoen, Mikrochim. J. 4, 77 (1960).
8. А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 35 (1961).