

А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян

Микроопределение галогенов в органических соединениях

Сообщение III. Новый метод совместного микро- и полумикроопределения галогенов (Cl, Br и J) в органических соединениях

Очень часто органические соединения содержат одновременно два или три галогена. Классическим методом Кариуса и Прегля невозможно одновременно определить количество двух или трех галогенов; в лучшем случае можно определить их общую сумму.

Для совместного микроопределения галогенов (Cl, Br, J) в органических соединениях предложено ограниченное количество метод [1]. Все они имеют существенные недостатки: большую продолжительность анализа и необходимость применения относительно сложной аппаратуры.

Предыдущие наши сообщения [2] явились основой для предложения нового метода совместного микро- и полумикроопределения галогенов. Преимуществами разработанного нами метода являются непродолжительность и простота выполнения анализа. Органические вещества подвергаются полному разложению перманганатом калия в запаянных тугоплавких стеклянных трубках при температуре 400—500° в течение 1—2 часов. При этом галогены восстанавливаются и количественно переходят в ионную форму. Количества хлора и брома определяют меркуриметрическим способом, а количество йода—йодометрическим.

Экспериментальная часть

Величина навески зависит от точности весов: она должна составлять 10—30 мг, если применяют обыкновенные аналитические весы, и 4—7 мг—если взвешивают на микроаналитических весах.

При совместном определении двух или трех галогенов обычно имеют дело с аликвотными объемами; поэтому рекомендуется употреблять бидестиллят, а для титрования—сантинормальные растворы. Взятие навесок, запаивание трубок для разложения, процесс разложения, вскрывание трубок, перенос содержимого в раствор и дальнейшую его обработку производят так, как было описано ранее [2].

Определение хлора ведут так, как описано в наших предыдущих двух сообщениях [2]:

Определение брома производят тем же способом, что и определение хлора. После сожжения вещества содержимое трубки обрабатывают дистиллированной водой, фильтруют, затем фильтрат нейтрализуют 0,5 н. азотной кислотой, и раствор обесцвечивают 3%-ной пере-

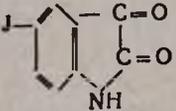
кисью водорода. После охлаждения раствора прибавляют 2—3 капли 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,02—0,025 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Результаты ряда анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Вещества	Навеска в мг	Br в %		
		вычис- лено	найдено	разница
изо- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	16,87	65,01	65,29	+0,28
	18,50		65,03	+0,02
	15,49		65,19	+0,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	16,22	73,37	73,06	-0,31
	11,80		73,39	+0,02
	16,02		73,08	-0,29
изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	12,01	58,29	58,36	+0,07
	13,01		58,24	-0,05
	12,00		58,04	-0,25
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	12,10	39,75	39,38	-0,37
	14,35		40,00	+0,25
	15,12		39,70	-0,05

Определение йода. Продукт сжигания обрабатывают дистиллированной водой и, если раствор окрашивается в зеленый цвет, прибавляют 0,5 мл 10%-ного CH_3COOH , 1—2 капли 3%-ной перекиси водорода до обесцвечивания раствора. Далее йод определяют по Лейперту [3]. Полученные результаты анализов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Вещества	Навеска в мг	J в %		
		вычис- лено	найдено	разница
 (1-J-изатин)	16,07	46,54	46,84	+0,30
	17,43		46,86	+0,32
	15,44		46,82	+0,28
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{J}$	16,26	64,08	64,43	+0,35
	15,85		64,21	+0,13
	13,21		64,30	+0,22

Совместное определение хлора и брома*. Продукт сжигания после обработки бидистиллированной водой фильтруют, фильтрат переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют бидистиллят до метки. В четыре конические колбы емкостью 100 мл переносят

* Не имея в нашем распоряжении достаточного количества органических веществ, содержащих одновременно 2 или 3 галогена, для исследования мы приготовили искусственно смесь органических веществ, содержащих отдельно хлор, бром и йод.

пипетками по 20 мл исследуемого раствора. Для нейтрализации раствора и получения кислой среды к двум из этих аликвотных доз прибавляют по 0,5 мл 0,5 н. HNO_3 , затем по 1—2 капли 3%-ного раствора H_2O_2 и кипятят до обесцвечивания. После охлаждения растворов к ним прибавляют 2—3 капли 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,01 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Израсходованному количеству раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ соответствует общее количество хлора и брома. Во вторую пару аликвотных доз прибавляют по 1 мл 0,5 н. HNO_3 и по две капли 5%-ного раствора KMnO_4 , кипятят раствор, упаривают до минимального объема, колбы промывают, прибавляют бидистиллят до начального объема (20 мл) и снова кипятят. Эту процедуру повторяют до тех пор, пока йодкрахмальной бумагой не обнаруживают присутствие брома. После удаления последнего к исследуемому раствору прибавляют 3%-ный раствор перекиси водорода до обесцвечивания, а после охлаждения к раствору прибавляют 2—3 капли 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,01 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Таким образом определяют количество хлора.

Отняв из общего количества раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, израсходованного на определение хлора и брома, количество, израсходованное на определение хлора, получают количество раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, соответствующее содержанию брома.

Полученные результаты анализов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Вещества	Навеска отд. комп. в мг	Общая навеска в мг	Cl в %			Br в %		
			вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница
$\text{CH}_2\text{CClBrCHBrCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	14,32	14,32		11,70	+0,21		51,98	+0,15
	12,29	12,29	11,49	11,69	+0,20	51,83	52,08	+0,25
	12,62	12,62		11,65	+0,16		52,02	+0,19
I. $\sigma\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3)_2$ о-ди-γ-хлоркротилфталат Cl=20,68%	10,40							
		21,39	10,05	10,01	-0,04	33,40	33,44	+0,04
II. изо- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ Br=65,01%	10,99							
	10,60							
		20,90	10,40	10,63	+0,23	32,97	32,95	-0,02

Совместное определение хлора и йода. Продукт сожжения после обработки бидистиллированной водой фильтруют. Фильтрат переносят в 100 мл мерную колбу, прибавляют бидистиллят до метки. В первой паре аликвотных доз (20 мл) определяют хлор, как описано выше, а во второй паре (20 мл)—йод по Лейперту. Полученные нами результаты анализов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Вещества	Навеска в мг	Cl в %			J в %		
		вычис- лено	найдено	разница	вычис- лено	найдено	разница
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ ↓	12,81	21,76	21,80	+0,04	38,97	39,03	+0,06
	12,52		21,88	+0,12		39,05	+0,08
	11,45		22,00	+0,24		39,04	+0,07
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ↓	13,75	12,15	12,45	+0,30	43,52	43,81	+0,29
	14,80		12,46	+0,31		43,61	+0,09
	12,65		12,31	+0,16		43,78	+0,26
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$ ↓	15,20	11,24	11,46	+0,22	39,98	40,00	+0,02
	16,37		11,60	+0,36		40,20	+0,22
	14,49		11,21	-0,03		39,64	-0,34

Совместное определение брома и йода ведется так, как совместное определение хлора и йода. Полученные результаты анализов приведены в таблице 5.

Таблица 5

Вещества	Навеска отд. комп. в мг	Общая на- веска в мг	Br в %			J в %		
			вычис- лено	найдено	разница	вычис- лено	найдено	разница
I. $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{ONBr}$ Br=46,22%	14,41	29,23	22,76	22,96	+0,20	23,63	23,84	+0,21
II. 1-J-изатин J=46,54%	14,82							
I	11,65	25,27	21,29	21,32	+0,03	26,08	26,13	+0,05
II	13,62							
I	13,54	26,53	23,58	23,69	+0,11	22,79	22,81	+0,02
II	12,99							
I. $\text{изо-C}_6\text{H}_4\text{Br}$ Br=65,01%	14,78	29,27	32,82	33,03	+0,21	23,03	23,17	+0,14
II. 1-J-изатин J=46,54%	14,49							
I	15,05	27,56	35,50	35,54	+0,04	19,67	19,74	+0,07
II	12,51							
I	13,42	27,43	32,17	32,20	+0,03	29,67	30,00	+0,33
II	14,01							
I. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ Br=50,92%	15,05	30,84	24,84	24,88	+0,04	23,83	23,86	+0,03
II. 1-J-изатин J=46,54%	15,79							
I	11,56	24,71	23,82	23,71	-0,11	24,76	24,98	+0,22
II	13,15							
I	11,45	26,38	22,13	22,25	+0,12	26,33	26,38	+0,05
II	14,93							

Таблица 6

Вещества	Навеска отд. комп. в мг	Общая навеска в мг	Cl в %			Br в %			J в %		
			вычис- лено	найдено	разница	вычис- лено	найдено	разница	вычис- лено	найдено	разница
I. Йодистый триметил (3-метил-2,3-хлорбутил)аммоний Cl=21,76% J=38,94%	13,42										
II C ₂ H ₅ Br Br=50,92%	17,69	33,11	10,13	10,24	+0,11	27,20	27,01	-0,19	17,99	18,06	+0,07
I	13,99	28,27	10,76	10,88	+0,12	25,72	25,50	-0,22	19,27	19,26	-0,01
II	14,28										
I	14,10	27,13	11,30	11,45	+0,15	24,45	24,44	-0,01	20,75	20,38	-0,37
II	13,03										
I. γ-д-дибром-δ-хлоркапроновая кислота Cl=11,49% Br=51,83%	12,29										
II. 1-J-изатин J=46,54%	12,52	24,81	5,65	5,63	-0,02	25,68	25,79	+0,11	23,49	23,60	+0,11
I	14,06	25,32	6,38	6,49	+0,11	28,80	28,95	+0,15	20,67	20,77	+0,10
II	11,26										
I	13,05	26,75	5,60	5,75	+0,15	25,37	25,35	-0,02	23,78	24,00	+0,22
II	13,70										
I. Йодистый триэтилхлорбутиламмоний Cl=11,24% J=39,98%	12,50										
II. изо-C ₂ H ₇ Br Br=65,01%	14,25	26,75	5,25	5,36	+0,11	34,63	34,60	-0,03	18,68	18,64	-0,04
I	12,49	26,77	5,24	5,36	+0,12	34,64	34,71	+0,07	18,68	18,73	+0,05
II	14,28										
I	14,69	27,80	5,90	6,03	+0,13	30,65	30,65	0,00	21,10	21,16	+0,06
II	13,11										

Совместное определение хлора, брома и йода. Продукт сожжения после обработки бидистиллированной водой фильтруют, фильтрат переносят в 100 мл мерную колбу, прибавляют бидистиллят до метки. Берут три пары аликвотных доз по 10 мл. В первой паре определяют общее количество хлора и брома, во второй паре—хлор, а в третьей йод. Присутствие хлора и брома не мешает определению йода. Полученные результаты анализов приведены в таблице 6.

В ы в о д ы

Предложен новый микро- и полумикрометод совместного определения галогенов (Cl, Br и J) в органических соединениях разложением последних перманганатом калия. При этом галогены количественно переходят в ионную форму в течение 1—2 часов при 400—500°. Количество галогенов определяют объемным методом, хлор и бром определяют меркуриметрическим методом, а йод—йодометрическим. В одной и той же навеске можно совместно определить два или три галогена. Точность определения галогенов $\pm 0,00-0,35\%$.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 IX 1960

Ս. Ա. Ս. Բրահամյան, Ռ. Ս. Սարգսյան

ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՋ

Հաղորդում III. Օրգանական միացությունների մեջ հալոգենների (քլորի, բրոմի և յոդի) համառոտ որոշման նոր միկրո- և կիսամիկրոեղանակ

Ա մ փ ո փ ու մ

Առաջարկված է օրգանական միացությունների մեջ հալոգենների (քլորի, բրոմի և յոդի) համառոտ որոշման նոր միկրո- և կիսամիկրո եղանակ: Օրգանական միացությունների քայքայումը կատարվում է KMnO_4 -ի օգնությամբ 400--500°-ում, 1—2 ժամվա ընթացքում: Այս պայմաններում հալոգենները քանակապես փոխարկվում են հալոգենների իոնների: Հալոգենների քանակը որոշվում է ծավալալին եղանակով, ըստ որում քլորը և բրոմը որոշվում են մերկուրիմետրիկ, իսկ յոդը՝ յոդամետրիկ եղանակով:

Կշռումները կատարվում են սովորական АДВ—200 տիպի անալիտիկ կշեռքով:

Նույն կշռանքի մեջ հնարավոր է որոշել ինչպես երկու, նույնպես և երեք հալոգենների քանակը:

Հալոգենների որոշման ճշտությունը տատանվում է $\pm 0,00-0,35\%$ սահմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. О. Коршун, Н. М. Чумаченко, ДАН СССР 99, 769 (1959); М. О. Коршун, Е. А. Бондаревская, ДАН СССР 110, 220 (1956); П. Н. Федосеев, М. Я. Собко, ЖАХ 10, 323 (1955); 13, 595 (1958); 14, 118 (1959); Л. Н. Лапин, Р. Х. Заманов, ЖАХ 10, 364 (1955); R. Belcher, A. M. G. Macdonald, A. J. Nutten, Mikrochim. acta 1, 104 (1954); W. Schöniger, Mikrochim. acta 1, 123 (1956).
2. А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 341 (1959); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Балян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 343 (1960).
3. А. Фридрих, Практика количественного органического микроанализа. ИЛ, Москва, 1939.