

Н. В. СВЕРКУНОВА, В. М. АКСЕНЕНКО, Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ

МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА И БРОМА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ПОСЛЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ИХ В КОЛБЕ С КИСЛОРОДОМ

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

Определение галогенов в органических соединениях сводится в большинстве случаев к разложению навески вещества тем или иным способом с последующим определением галогенида в растворе. Из разнообразных методов разложения большое внимание заслуживает сожжение органических веществ в колбе с кислородом [1, 2], отличающееся простотой аппаратуры и удобством в текущей работе. Опубликовано большое число работ, относящихся к модификации этого метода для определения элементов в органических соединениях, в том числе и галогенов [3, 4, 5]. Различные авторы усовершенствуют технику разложения [9, 12], вводят новые абсорбенты [6, 7, 9, 10, 12, 13], изменяют конечную стадию анализа [8, 10, 12].

Мы поставили себе целью выяснить возможность титрования галогенидов меркуринитратом после сожжения навески в колбе с кислородом в присутствии смешанного индикатора. Последний был впервые применен одним из нас для определения галогенидов в разбавленных растворах [14] и галогенов в органических соединениях после разложения навески металлическим натрием или калием [15, 16]. Смешанный индикатор, представляющий собой смесь двух меркуриметрических индикаторов: β -нитрозо- α -нафтола и дифенилкарбазона в спирте, обладает высокой чувствительностью, резко изменяет окраску в эквивалентной точке, даже в растворах со значительной кислотностью.

Прежде чем решить основной вопрос, надо было подобрать абсорбент, который бы не только поглощал газообразные продукты, но и направлял вторичные реакции в сторону образования галогенидов. Рекомендуемая в литературе смесь растворов гидроокиси калия и перекиси водорода [3, 4], по нашим данным, вполне пригодна для определения хлора. Однако при анализе бромсодержащих материалов мы получали, как правило, заниженные результаты на бром. Этот факт мы объясняем тем, что при сожжении анализируемых веществ наряду с основным продуктом, бромистым водородом, образуются элементарный бром и даже положительно заряженный бром. Применяя в качестве поглотителя раствор сульфита натрия, который одновременно создает щелочную среду, что удобно для поглощения кислых продуктов, и легко восстанавливает побочные продукты превращения брома до бромид ионов, мы добились устойчивых результатов при определении брома и хлора. Как и другие исследователи, мы применяли пере-

кись водорода, но не как компонент поглотительного раствора, а для окисления избытка сульфита натрия и улучшения последующего титрования. Окисление сульфита натрия перекисью водорода не сопровождается повышением кислотности раствора, который при этом становится нейтральным. Введенный избыток перекиси водорода не только не вредит определению, а, наоборот, необходим для титрования галогенидов, так как в условиях описуемого опыта смешанный индикатор более резко изменяет окраску в эквивалентной точке.

Экспериментальная часть

Аппаратура

1. Колба емкостью 250 мл с пришлифованной пробкой (рис. 1). В нижний конец пробки впаян крючок, на который подвешивается платиновая проволочка диам. = 0,5—1 мм и длиной 4—5 см. К нижнему концу проволоки прикрепляется платиновая сетка размером 1,5×3 мм.

2. Микробюретка с баллоном, ГОСТ 1770-51.

Реактивы

1. Сульфит натрия, чда, 2 н. раствор.
2. Перекись водорода, медицинский, 30%-ный раствор.
3. Хлористый натрий, х. ч., 0,02 н. раствор.
4. Нитрат окисной ртути, х. ч., ГОСТ 4521-48 0,2 н. раствор.
5. Спирт этиловый, ректификат, ГОСТ 5962-51.
6. Дифенилкарбазон, ч., ГОСТ 2536-51, 1%-ный спиртовой раствор.
7. β-нитрозо-α-нафтол ч., ГОСТ 3492-52, 1%-ный спиртовой раствор

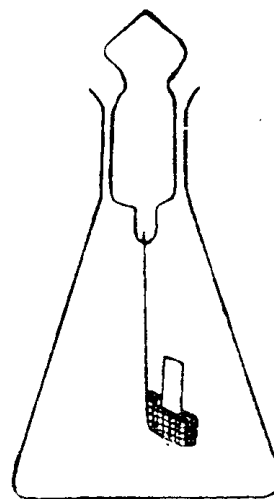


Рис. 1.

Ход анализа

Навеску вещества (5—9 мг) берут в трубочке по разности и высыпают на середину фильтровальной бумаги (пакетика), предварительно сложенного, как указано на рис. 2.

Пакетик зажимают в платиновую сетку так, чтобы длинная полоска бумажки была обращена кверху, и все это подвешивают на крючок пробки.

В колбу наливают 2,5 мл бидистиллята и 1 мл 2 н. раствора сульфита натрия и пропускают в нее кислород из баллона в течение 1—2 минут со скоростью 100 мл/мин. Обертывают колбу полотенцем, поджигают выступающий конец фильтровальной бумажки и быстро вставляют пробку в колбу. Последнюю прижимают рукой и место соприкосновения пробки с горлом колбы заливают несколькими каплями бидистиллята, создавая при этом гидравлический затвор. После сжигания навески колбу оставляют стоять 45—60 минут для полного поглощения продуктов сгорания. Открывают пробку, обмывают ее и стенки колбы 7—10 мл бидистиллята, добавляют 0,5 мл перекиси водорода, 4—5 мл этилового спирта, по одной капле 1% спиртовых

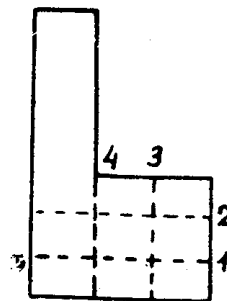


Рис. 2.

растворов β -нитрозо- α -нафтола и дифенилкарбазона и титруют 0,02 н. раствором меркуринитрата до изменения окраски из желто-зеленой в розово-фиолетовую. Параллельно проводят глухой опыт, сжигая вместо навески пустой пакетик.

Содержание галогена рассчитывают по формуле:

$$\% \text{ гал} = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 100}{v}$$

где

a — расход меркуринитрата в мл, пошедшее на титрование галогенида;

b — количество меркуринитрата в мл, затраченное на глухой опыт;

T — титр меркуринитрата по галогениду;

v — навеска вещества в г.

Некоторые результаты определения хлора и брома в органических соединениях приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Определение галогенов в органических галогенопроизводных методом сжигания в колбе с кислородом *

№ пп.	Наименование вещества	Содержание галогена, %		Ошибка, %
		теоретическое	найдено	
1	<i>n</i> -Бромбензойная кислота	39,75	39,42	−0,33
			39,93	+0,18
2	Гексабромэтан	95,23	95,52	+0,29
			95,28	+0,05
3	1,4-Бромнитробензол	39,55	39,94	+0,39
			39,75	+0,20
4	<i>n</i> -Броманилин	46,45	46,97	+0,52
			46,78	+0,33
5	<i>n</i> -Дибромбензол	67,75	67,81	+0,06
			67,43	+0,32
6	Монохлоруксусная кислота	37,52	37,85	+0,33
			37,67	+0,15
7	<i>n</i> -Динитрохлорбензол	17,53	17,64	+0,11
			17,40	−0,13
8	Гексахлорбензол	74,68	75,00	+0,32
			74,47	−0,21
9	2, 4, 6-Трихлорфенол	53,86	53,93	+0,07
			53,86	—
10	<i>n</i> -Хлорфенол	27,59	27,71	+0,12
			27,64	+0,05

*) Чистота веществ проверялась по температуре плавления и определением элементарного состава на углерод, водород, азот.

Как показывают данные таблицы меркуриметрический метод с применением смешанного индикатора оказался весьма пригодным для определения хлора и брома в органических соединениях после сжигания в колбе с кислородом.

Выводы

1. Предложена модификация меркуриметрического определения хлора и брома в органических соединениях со смешанным индикатором.
2. Показано, что для более резкого изменения окраски индикатора в эквивалентной точке необходимо присутствие перекиси водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Schöniger. Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organische Substanzen. *Mikrochim. acta*, № 1, 123, 1955.
2. W. Schöniger. Die mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Verbindungen. *Mikrochim. acta*, № 4-6, 869, 1956.
3. Н. В. Соколова, В. А. Орестова, Н. А. Николаева. Скоростной микрометод определения галогидов в органических соединениях. *ЖАХ*, 14, в. 4, 472, 1959.
4. И. А. Фаворская, В. И. Лукина. Определение хлора и брома в жидких органических соединениях по микрометоду Шенигера-Бенневитца. *Вест. Лен. унив., серия физики и химии*, № 10, в. 2, 148, 1961.
5. A. M. Macdonald. The oxygen flask method. *Analyst*, 48, 164, 1959.
6. A. M. Macdonald. The oxygen flask method. *Analyst*, 86, 3, 1961.
7. D. G. Newman, C. Tomlinson. Potentiometric finish in the Schöniger Halogen method. *Mikrochim. acta*, № 1, 73, 1961.
8. C. Walter. A modified method for the microdetermination of halogens in organic compounds. *Microchem.*, № 1, 5, 67, 1961.
9. G. Otten. Электрический способ зажигания при анализе методом Шенигера. *РЖХим.*, ЗД 178, 1961.
10. G. Giesselmann, Y. Hagedorne. Mikroanalytische Bestimmung von Chlor (Brom) und Schwefel in organischen Verbindungen in einer Einwaage. *Mikrochim. acta*, № 3, 390, 1960.
11. Mizukami Satoshi, Ieki Tadayoshi, Kasugai Ushio. Усовершенствование метода микроопределения хлора и брома в органических соединениях. *РЖХим.*, 6Г157, 1963.
12. G. Haslam, G. Hamilton, D. C. M. Sguerreil. Определение хлора методом сжигания в колбе с кислородом. *РЖХим.*, 5Д156, 1961.
13. E. C. Olson, A. F. Krivis. Rapid micromethods of elemental analysis. I. Determination of chlorine in organic compounds. *Microchem. I.*, 4, № 2, 181, 1960.
14. Р. Д. Глуховская, Н. А. Угольников. Новый смешанный индикатор в меркуриметрии. *Известия вузов, серия химия и хим. техн.*, № 1, 49, 1960.
15. Р. Д. Глуховская, Н. А. Угольников. Бомба для разложения органических веществ. *Труды ТГУ*, 45, 173, 1957.
16. Р. Д. Глуховская, Н. А. Угольников, З. М. Муравьева. Меркуриметрический метод определения галогенов в органических соединениях. *Изв. ТПИ*, 92, 169, 1960.