

М. О. КОРШУН и Н. С. ШЕВЕЛЕВА

## СКОРОСТНОЙ МЕТОД ОДНОВРЕМЕННОГО МИКРООПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА, ГАЛОИДОВ ИЛИ СЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 7 II 1948)

В недавно опубликованной работе <sup>(1)</sup> описан разработанный нами скоростной метод микро- и полумикроопределения углерода и водорода в веществах состава С, Н и О сжиганием в быстром токе кислорода, в пустой трубке.

Целью настоящего исследования является применение этого нового принципа работы к анализу веществ состава С, Н, О и Сl, С, Н, О и Вг, С, Н, О и J, С, Н, О и S.

В классических методах микроэлементарного анализа окисляют вещество либо газообразным кислородом и кислородом окислителя <sup>(2)</sup>, либо только газообразным кислородом в присутствии платинового катализатора <sup>(3)</sup>.

Кроме окисления вещества, в трубке для сжигания должно происходить поглощение всех образующихся при сгорании продуктов, проникновение которых в абсорбционные аппараты для улавливания  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  недопустимо. Независимо от того, какой метод окисления избран, наполнение трубки для сжигания содержит, кроме окислительной смеси или катализатора, металлическое серебро для поглощения галогидов и серы и двуокись свинца для поглощения окислов азота. Чем сложнее наполнение трубки, тем в большей степени оно создает трудно устранимые источники ошибок.

Окислительная смесь обычно является причиной завышенных результатов анализа. Двуокись свинца, вследствие непостоянства своих абсорбционных свойств при незначительных колебаниях температуры, создает особенно большие трудности. Серебро и окислительные смеси сильно корродируют трубку для сжигания.

Сжигание в пустой трубке, при скорости кислорода 35—50 мл в минуту, с вынесением поглощения побочных продуктов за ее пределы, позволяет не только освободиться от этих недостатков, но и определять одновременно с углеродом и водородом другие элементы, присутствующие в молекуле анализируемого вещества.

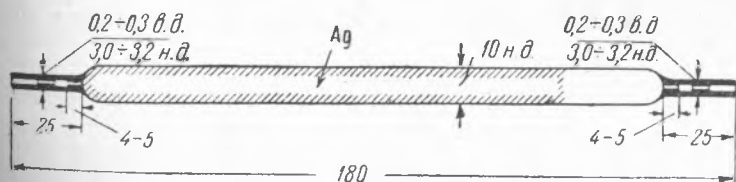


Рис. 1

Галогиды и сера улавливаются металлическим серебром, применяющимся в виде тонкой ленты 2—3 мм ширины, которую помещают

Таблица 1

## Результаты одновременного определения углерода, водорода и галогенов

Название вещества и эмпирическая формула	Навеска в мг	Вес CO <sub>2</sub> в мг	Вес H <sub>2</sub> O в мг	Вес NaI в мг	Количество найденного в %			Количество вычисленного в %			ΔС в %	ΔН в %	ΔНаI в %			
					С	Н	NaI	С	Н	NaI						
Гексахлорэтан C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> . . . . .	5,390	1,942	—	Cl—4,820	9,83	—	Cl—89,42	10,13	—	89,87	—	—	—	—	—	—
Дибромпропан C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> . . . . .	10,100 6,120	6,650 4,025	2,750 1,670	Br—8,045 4,864	18,13 17,95	3,05 3,05	Br—79,67 79,48	17,83 17,83	2,99 2,99	79,18 79,18	+0,30 +0,12	+0,06 +0,06	+0,49 Br +0,30			
Диметилловый эфир иофумаровой кислоты C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> J	4,530 6,518	4,465 6,432	1,130 1,555	J—2,075 3,030	26,90 26,93	2,79 2,67	J—45,80 46,49	26,66 26,66	2,59 2,59	47,03 47,03	+0,24 +0,27	+0,20 +0,08	—1,23 J —0,54			
Иодохлорид метилового эфира хлорфумаровой кислоты C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	5,860	3,980	0,490	Cl, J—3,580	18,54	0,94	Cl, J—61,09	18,47	0,95	60,90	+0,07	+0,01	+0,19 Cl, J			

Таблица 2

## Результаты одновременного определения углерода, водорода и серы

Название вещества и эмпирическая формула	Навеска в мг	Вес CO <sub>2</sub> в мг	Вес H <sub>2</sub> O в мг	Вес SO <sub>2</sub> в мг	Количество найденного в %			Количество вычисленного в %			ΔС в %	ΔН в %	ΔS в %	Температура плавления
					С	Н	S	С	Н	S				
Сульфон 2,5-диметилтетрагидро- J-тиопиран-4-он C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> SO <sub>3</sub>	5,190 5,592 4,130 4,107 5,120 5,412	9,095 11,247 7,670 7,205 8,970 9,517	3,217 3,375 2,530 2,480 3,120 3,300	— — 1,335 2,020 2,635 2,750	47,82 54,90 50,68 47,87 47,81 47,99	6,93 6,75 6,85 6,75 6,82 6,82	— — 10,79 16,42 17,18 16,96	47,70 47,70 47,70 47,70 47,70 47,70	6,87 6,87 6,87 6,87 6,87 6,87	18,20 18,20 18,20 18,20 18,20 18,20	+0,12 +7,08 —2,98 —0,17 —0,11 —0,19	+0,06 —0,13 —0,02 —0,12 —0,05 —0,05	— — —7,08 —1,78 —1,02 —1,24	750 450 450 750 750 750
Сульфон 2,3,6-триметилтетрагидро- J-тиопиран-4-он C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> SO <sub>3</sub>	4,788 4,070	8,850 7,510	3,212 2,630	2,220 1,950	50,44 50,36	7,50 7,23	15,48 15,99	50,53 50,53	7,37 7,37	16,84 16,84	—0,09 —0,17	+0,13 —0,14	—1,36 —0,85	750 750

в специально сконструированном поглотительном аппарате (рис. 1). Этот аппарат непосредственно присоединяется к трубке для сжигания, а за ним следуют аппараты для поглощения воды и углекислоты.

Установлено, что при температуре  $450^{\circ}\text{C}$  металлическое серебро полностью удерживает хлор, бром и иод, а при  $700^{\circ}$  — серу. При этом результаты анализа на углерод и водород получаются хорошие (табл. 1 и 2).

Хотя по предварительным данным по одновременному определению углерода, водорода и галоидов или углерода, водорода и серы точность определения галоидов лежит в пределах  $0,5\%$ , а для серы в пределах  $1,5\%$ , эти данные могут оказать большую помощь при определении строения вещества.

Заниженные результаты по сере ( $-1,5\%$ ) могут быть объяснены тем, что не вся сера окисляется до  $\text{SO}_3$  и некоторая часть поглощается серебром в виде  $\text{SO}_2$ . Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Экспериментальные данные показывают, что принцип сжигания вещества в быстром токе кислорода, в пустой трубке с вынесением поглощения побочных продуктов в отдельный аппарат, применим также к анализу веществ состава С, Н, О и Hal, и С, Н, О и S.

Лаборатория микроанализа  
Института органической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
6 II 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. О. Коршун и В. А. Климова, ЖАХ, 2, 274 (1947). <sup>2</sup> Ф. Прэгл, Количественный органический микроанализ, 1934. <sup>3</sup> А. Фридрих, Практика количественного органического микроанализа, 1939.