

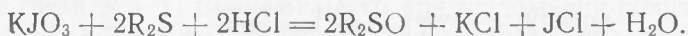
В. Г. ЛУКЪЯНИЦА и А. С. НЕКРАСОВ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ
МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 11 IV 1953)

До сих пор нет разработанной методики потенциометрического определения органических сульфидов, особенно в углеводородных средах, что имеет большой практический интерес, например, при анализе нефтепродуктов. Не приводя условий анализа и данных о точности и специфичности метода, Сейз и сотр. (1) указывают на принципиальную возможность потенциометрического определения сульфидов окислением иодатом калия. По данным авторов, 2 эквивалента иодата расходуется на 1 моль сульфида и на этом основании они считают, что продуктом окисления должна быть сульфокись.

Проведя опыты с очень чистым дибензилсульфидом (т. пл. 51°), мы получили отношение иодата к сульфиду равное 1 : 2, точно соответствующее стехиометрическому уравнению окисления сульфида в сульфокись:



Методика анализа. В стаканчик для титрования из бюретки наливают 20 мл растворителя (смесь 35% дибутилфталата, 60% уксусной

Таблица 1

Сульфид	Сульфидная сера, в %				Растворитель
	в исходн. растворе	найдено			
		потенциометрич. методом	микротомом *	ламповым методом	
(C ₄ H ₉) ₂ S	0,50	{ 0,53 0,52 0,52	0,53	0,53	Обессеренный керосин
(C ₆ H ₁₃) ₂ S	0,29	{ 0,27 0,26 0,26	0,27 0,28	0,39 0,39	
(C ₄ H ₉) ₂ S; (C ₆ H ₁₁) ₂ S; (C ₆ H ₁₃) ₂ S	0,56	{ 0,57 0,57 0,55	0,56 0,59 0,59	0,55 0,57 0,57	.
C ₄ H ₈ S; (C ₄ H ₉) ₂ S; (C ₅ H ₁₁) ₂ S; (C ₆ H ₅) ₂ S; (C ₆ H ₁₁) ₂ S; (C ₆ H ₁₃) ₂ S	0,70	{ 0,70 0,69 0,72	0,51 0,54 0,50	0,74 0,73	.
(C ₁₀ H ₂₁) ₂ S	0,12	{ 0,11 0,10 0,12	0,11 0,12	0,13 0,13	Трансформат. масло МК-8

* Сожжение в горизонтальной трубке в токе сухого кислорода.

кислоты и 5% воды, 0,005 *N* по JCl и 0,4 *N* по HCl (¹, ²)), опускают платиновый и насыщенный каломельный электроды, прибавляют навеску анализируемого вещества и при не очень быстром перемешивании мешалкой титруют раствором иодата калия в 90% уксусной кислоте. В наших опытах изменение эдс в процессе титрования регистрировалось потенциометром ЛП-5 завода МОСКИП. Из эквивалентного объема иодата (отвечающего максимуму дифференциальной кривой) вычитают объем иодата, израсходованный на титрование 20 мл растворителя в тех же условиях. Процентное содержание сульфидной серы рассчитывается по формуле

$$S_{\text{сульфидн}} = 0,1603 \frac{v}{a} \%,$$

где *v* — объем 0,1 *N* раствора KJO₃ в мл; *a* — навеска анализируемого вещества в г.

Результаты анализа растворов индивидуальных сульфидов в обессеренном туймазинском керосине и трансформаторном масле МК-8 из балаханской масляной нефти первого сорта, приведенные в табл. 1, показывают, что метод обладает достаточно большой точностью. На титрование навески в 0,2 г при содержании сульфидной серы до 1% затрачивается 15—20 мин.

Для выяснения влияния других соединений на точность определения сульфидов к растворам последних прибавлялась свободная сера, а к растворам в керосине также сероводород, тиофен и освобожденная от кислородных соединений фракция синтина (т. кип. 180—245°, иодное число 90,8). Приведенные в табл. 2 данные показывают, что взятые соединения в условиях анализа не влияют на точность определения.

Таблица 2

Сернистые соединения в исходн. растворе	Сера в рас- творе в %	Найдено сульфидной серы потен- циометрич. методом в %	Растворитель
(C ₆ H ₁₃) ₂ S; элементарн. сера	{ 0,092 0,032	0,096 0,094	Обессерен- ный керосин
(C ₆ H ₁₃) ₂ S; C ₄ H ₄ S; элементарн. сера	{ 0,210 0,162 0,021	0,207 0,198	То же
(C ₆ H ₁₃) ₂ S; C ₄ H ₄ S; элементарн. сера; H ₂ S	{ 0,197 0,231 0,024 0,016	0,203 0,193	"
(C ₆ H ₁₃) ₂ S; C ₄ H ₄ S; элементарн. сера; H ₂ S	{ 0,447 0,147 0,012 0,035	0,446 0,457	Обессерен- ный керосин +2,455 % непред. уг- леводородов
(C ₁₀ H ₂₁)S; элементарн. сера	{ 0,208 0,019	0,209 0,207	Трансфор- мат. масло МК-8

Мы предлагаем распространить этот метод на определение других классов сернистых соединений.

Поступило
29 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. W. Sease et al., *Ann. Chem.*, 20, 431 (1948). ² Я. А. Фиалков, Ф. Е. Коган, *Укр. хим. журн.*, 18, в. 1, 55 (1952).