

Kvantitativno določanje klora v organskih substancah potom razkroja s kalijem po mikrometodi

Miha Tišler

Inštitut za organsko kemijo, Fakulteta za kemijo TVŠ, Ljubljana

Priljeno 8. oktobra 1952.

Opisana je mikrometoda za kvantitativno določanje klora v organskih substancah potom razkroja s kalijem in potenciometrično titracijo nastalega klorida. Metoda se je izkazala kot zelo enostavna, hitra in sigurna, odstraniti pa je treba vpliv nezaželenih produktov. Potenciometrična titracija klorida daje zelo dobre rezultate prispodaj navedenih pogojih. Prednost opisane metode je v tem, da je čas, potreben za izvršitev celotne analize, v primerjavi z drugimi metodami, zelo skrajšan, saj traja celotna analiza 30—45 minut.

Za kvantitativno določanje klora v organskih substancah so v rabi mnoge standardne mikrometode, v novejšem času pa se je uveljavila tudi metoda razkroja s kalijem in sicer pri organskih substancah, ki vsebujejo žveplo^{1, 2} ali pa halogene^{1, 3, 4, 5}. V naslednjem je podana izboljšana in poenostavljena mikrometoda kvantitativnega določanja klora v organskih substancah po Grodsky-ju⁴ s podobno metodiko razkroja kot jo uporabljata Zimmermann² pri razkroju substanc, ki vsebujejo žveplo, in Kainz⁵ pri razkroju substanc, ki vsebujejo klor, brom in jod.

Razkroj organske substance, ki vsebuje halogen, z alkalijsko kovino, n. pr. s kalijem, si predstavljamo takole: v prvi fazi odda kalij molekuli organske substance, ki vsebuje halogen, en elektron in pri tem nastane močno nestabilen organski anion ($R-Cl^+e^-$), ki takoj razpade v Cl^- in $R-e$. V drugi fazi pa bodo sledeče si pretvorbe zavisele predvsem od teh faktorjev: od stabilnosti nastalega prostega radikala in relativnih koncentracij drugih molekul in atomov, s katerimi bi lahko reagiral. Tako lahko nastane organokovinska spojina $R-K$, reakcija z drugim prostim radikalom lahko daje spojino $R-R$ ali pa parafin in olefin (disproporcionacija). Tvorbo spojine $R-R$ lahko pripisujemo tudi medsebojnem učinkovanju molekule $R-K$ z molekulo $R-Cl$. V splošnem je dana v drugi fazi reakcije možnost tvorbe številnih in različnih reakcij, bistveno pa je, da dobimo halogen v ionski obliki. V končni fazi poteka razkroj intermediarno nastalih razkrojnih produktov do konca, t. j. v zataljeni cevki v odsotnosti kisika dobimo ogljik in deloma še cracking-pline.

EKSPERIMENTALNI DEL

Razkroj organske substance. Poskusi, izvršeni po metodi Grodsky-ja⁴, so pokazali, da se pri 15 minutnem segrevanju zataljene cevke, ki vsebuje substanco in male množine kalija, v električno kurjeni peči pri 400°C, nekatere težje razkrojljive organske substance ne razkroje popolnoma. Variirani so bili tudi pogoji, t. j. uporabljena višja temperatura in večje množine kalija, vendar niso bili doseženi zadovoljivi rezultati. Le daljši čas segrevanja vodi do uspeha. Vzrok je predvsem v tem, ker se kalij pri staljenju skepi v kapljico in reagira le njegova površina z organsko substanco oziroma njenimi hlapi. Na površini kalija se izloči ogljik in tako hlapi organske substance ne morejo priti več v dotiko s kalijem in se le zaradi visoke temperature počasi razkrajajo ter se ogljik izloča na stenah cevke. Da se izognemo gornjim nedostatom, smo delali na sledeč način:

Trdne substance zatehtamo v tehtalni cevki po Lieb-Krainick-u, tekočine pa v kapilarah, ki se uporabljajo za mikrozatehte tekočin⁶. Trdno substanco ali kapilaro s tekočino denemo v spodaj zataljeno stekleno cevko, najbolje iz jenskega stekla, dolgo 6 cm, z notranjim premerom 0,5 cm in debelino stene 1 mm. Za razkroj uporabimo koščke kalija velikosti 3×3×2 do 4×3×2 mm. Kalij očistimo naprej v petroletru, kateremu dodamo nekaj kapljic amilalkohola, nato pa še v čistem petroletru. Posušen košček kalija natakemo na cca 8 mm dolgo tanko stekleno palčko tako, da substanca ne pride v dotiko s kalijem. Pri tekočinah pa natakemo kalij na gornji konec kapilare in odlomimo spodnji zataljeni konec kapilare. Stekleno cevko na koncu zatalimo in izvlečemo v palčko, primerno za držanje. Cevke ni potrebno evakuirati, ker pritisk pri razkroju večinoma ne naraste mnogo, oksidacijski vpliv kisika v cevki pa ne pride v poštev. Nato poševeno nagnjeno cevko vrtimo v plamenu mikrogorilnika (z desno roko držimo palčko cevke, spodnji del cevke je v posebno izoblikovani pinceti, ki omogoča vrtenje) tako, da najprej segrevamo kalij, ki se raztali, napravi obroč in se počasi staljen pomika proti substanci v spodnjem delu cevke. Prednost tega načina je v tem, da dobimo veliko površino staljenega kalija in tako substanca skoro ne more preko plasti kalija, ne da bi se preje razkrojila. Vžig je večinoma buren. Po vžigu prežarimo med stalnim vrtenjem vso cevko, da se eventualno nerazkrojeni hlapi popolnoma razkroje. Iz varnostnih razlogov je pri razkroju nositi vedno zaščitna očala.

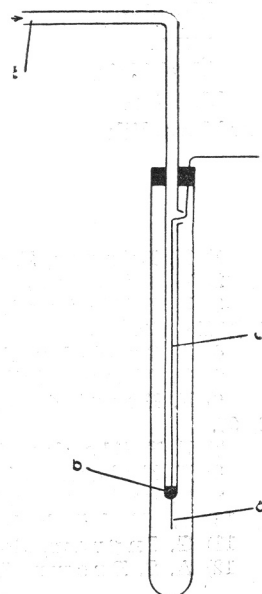
Po ohlajenju zmeščamo steklo na zgornjem koncu cevke v plamenu mikrogorilnika tako, da pritisk sam napravi v cevki luknjico in se s tem uniči. Cevko napilimo, prelomimo na dvoje, odlomimo tudi palčko z zgornjega dela in vse skupaj damo v 150 ml erlenmajerico, dodamo 1 ml etanola in s stresanjem uničimo preostali kalij. S HNO₃ 1 : 3 raztopino nakisamo (indikator fenolftalein) ter dodamo 5 ml destilirane vode. Raztopino segrevamo do vrenja, pri tem odparimo alkohol in izženemo nezaželjene spojine, ki motijo pri argentometričnem ali merkurimetričnem določanju klorida. To sta predvsem cijanvodik in žveplovodik, če je organska substanca vsebovala dušik in žveplo, pri razkroju pa nastanejo, kot je ugotovil Kainz, tudi vodotopne nenasičene cracking spojine, ki enako motijo. Raztopino pred določanjem klorida filtriramo in

ostanke izperemo trikrat s čim manj vroče destilirane vode, tako da končni volumen ne presega 30—40 ml.

Določanje klorida. Za določanje klorida, dobljenega pri razkroju organskih substanc, ki vsebujejo klor, s kalijem, so bile preizkušene sledeče metode: merkurimetrično določanje klorida z uporabo difenilkarbazona kot indikator (aplicirana metoda po Clarke-u⁷, argentometrično določanje klorida z uporabo diklorfluoresceina kot adsorbcijskega indikatorja^{4, 8, 9}, alkalimetrično določanje klorida z uporabo živosrebrnega oksicianida^{10, 11} in potenciometrično določanje klorida z uporabo diferenčne titracije (metoda s praktično ovirano difuzijo). Kot najprimernejši metodi sta se izkazali argentometrična titracija z uporabo adsorbcijskega indikatorja in pa potenciometrična titracija, ker so tudi dobljeni rezultati najboljše. Ker je prva metoda splošno znana, je opisana tu le potenciometrična titracija.

Pri titraciji sta bili uporabljene Ag-AgCl elektrodi, 2×8 mm, pripravljene s kloriranjem 0,1 mm debele srebrenne pločevine po metodi Brown-a¹² v 10/0-ni raztopini NaCl 1 uro pri maksimalni gostoti toka 0,5 mA/cm². Tako pripravljene elektrode so dobro uporabne v ombočju pH 6,5 do 7,5, pri neuporabi naj bodo kratko sklenjene in zaščitene pred direktno svetlobo ter shranjene v destilirani vodi. Ena elektroda je nameščena prosto v raztopini, druga pa v širši cevi, ki je zgoraj zvezana s puhalnico, spodaj pa ima majhno odprtino s premerom, ne večjim kot 0,8 mm (slika 1.). Za dobro mešanje je pri titraciji uporabiti električno mešalo. Za merjenje napetosti lahko uporabljamo pH-meter, najbolje pa se dajo izpremembe napetosti vrednotiti z natančnostjo, ki je potrebna, če uporabljamo zrcalni galvanometer, vezan preko pretikala na elektrodi.

Po razkroju substance, uničenju prebitnega kalija, izkuhanju nakisane raztopine ter filtraciji vstavimo pravilen pH z uporabo nevtralnedečega kot indikator. Končni volumen raztopine naj ne bo večji od 30—40 ml. 0,01 n raztopino srebrovega nitrata dodajamo v bližini ekvivalentne točke v količinah po 2 kapljici iz 10 ml semimikrobirete. Po vsakem dodatku počakamo 30 sekund, nakar odčitamo potencialno razliko in izpihemo tekočino, ki se nahaja okoli druge elektrode v stekleni cevi, da tako izenačimo koncentracijo. Ekvivalentno točko vrednotimo iz maksima dobljene krivulje.



Slika 1. a — Ag-AgCl elektroda, b — zasmolitev, c — bakrena žica, pritaljena na srebrno pločevino pred kloriranjem, d — zveza s puhalnico

Fig. 1. a — Ag-AgCl electrode, b — pitch, c — copper wire, sealed on a silver plate before the chlorination, d — connection with the compressed air

$$\text{Račun: } \% \text{Cl} = \frac{\text{vol. reag.} \times 35,46 \times \text{normaliteta} \times 100}{\text{zatehta}}$$

Eksperimentalni rezultati.

Substanca	Brutto formula	Zatehta mg	Teoret. % Cl	Dobljeno % Cl
m-nitrobenzensulfonske kislina klorid	$C_6H_4O_4NSCl$	4,889	16,00	16,18
p-klorbenzoe kislina	$C_7H_5O_2Cl$	3,399	22,65	22,48
kloracetamid	C_2H_4ONCl	4,465	37,91	38,04
p-diklorbenzen	$C_6H_4Cl_2$	3,645	48,24	48,34
butilkloralhidrat	$C_4H_7O_2Cl_3$	4,005	54,98	55,03
pentaklorfenol	C_6HOCl_5	3,430	66,65	66,48
heksaklorcikloheksan	$C_6H_6Cl_6$	3,423	73,15	72,87
heksakloretn	C_2Cl_6	4,124	89,85	89,66
klorbenzen	C_6H_5Cl	4,813	31,50	31,57
etilenklorhidrin	C_2H_5OCl	5,070	44,04	43,97
tetrakloretn	$C_2H_2Cl_4$	4,710	84,49	84,31
tetraklorogljik	CCl_4	3,243	92,19	92,03

LITERATURA

- 1) K. Bürger, *Z. angew. Chem.* **54** (1941) 479; *Die Chemie* **55** (1942) 245.
- 2) W. Zimmermann, *Mikrochemie* **31** (1943) 15.
- 3) P. J. Elving in W. B. Ligett, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **7** (1935) 1781;
14 (1942) 449.
- 4) J. Grodsky, *Anal. Chem.* **21** (1949) 1551.
- 5) C. Kainz, *Mikrochemie* **25** (1950) 466.