

А. А. Абрамян и Р. С. Саркисян

Новый, упрощенный метод микро- и полумикроопределения фтора в органических соединениях

За последние годы опубликовано значительное число статей, посвященных разработке методов количественного определения фтора в органических соединениях.

Определение фтора в органических соединениях, как известно, осуществляется разложением фторорганического соединения путем окисления, восстановления, щелочного сплавления или гидролитическим способом с переводом связанного фтора в ионную форму, и определением фтор-иона разными методами.

Самое большое распространение в аналитической практике получило определение фтор-иона титрованием с помощью водных растворов нитрата тория [1].

Предыдущие наши сообщения [2] явились основой для предложения нового, упрощенного метода микро- и полумикроопределения фтора в органических соединениях. Преимуществами разработанного нами метода являются непродолжительность и простота выполнения анализа. Органические вещества подвергаются полному разложению перманганатом калия в запаянных тугоплавких стеклянных трубках при 400° в течение одного часа. При этом фтор восстанавливается и количественно переходит в ионную форму. Количество его определяют объемным способом—ториумометрически.

Экспериментальная часть

Разложение фторсодержащих органических веществ производили в запаянных трубках тугоплавкого стекла. Вес навески 7—16 мг, в зависимости от содержания фтора в анализируемом веществе. Запайвание трубок, процесс разложения и вскрывание трубок производят так, как описано нами ранее [2]; перманганата калия берется приблизительно 180 мг.

Содержащееся в трубке вещество при помощи дистиллированной воды переносят в коническую колбу емкостью в 150 мл. Трубку два раза промывают малым количеством 0,5 н. HNO_3 и 10% H_2O_2 так, чтобы общий расход HNO_3 был 5,5 мл, а H_2O_2 —2 мл, затем промывают дистиллированной водой. Содержимое колбы нагревают до полного разложения остатка MnO_2 и H_2O_2 , упаривают, пока объем раствора не составит 20 мл. После охлаждения раствора

прибавляют 10 капель 0,1%-ного водного раствора ализарин-сульфоната натрия (индикатор). Остаток азотной кислоты нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH и добавляют 25 мл буферного раствора, приготовленного из смеси 1 н. монохлоруксусной кислоты и 1 н. NaOH [3]. Затем добавляют дистиллированной воды в таком количестве, чтобы общий объем составил приблизительно 25 мл (оптимальная pH раствора должна быть 2,9—3). Холодный раствор титруют 0,04—0,05 н. раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, пока цвет раствора из розового не станет слабо-фиолетовым. Титр $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ определяют по осадку, полученному при прокаливании $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ [3, 4]. 1 мл 0,05 н. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ соответствует 0,8341 мг фтора.

Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Вещества	Навеска в мг	F в %		
		вычислено	найденно	разница
анилиновая соль α -фтор- α,β -дихлор-пропионовой кислоты $\text{CH}_2\text{ClCFClCOOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	14,38 11,47		7,18 7,70	—0,30 +0,22
т. пл. 139—140°	12,56 11,06	7,48	7,30 7,54	—0,18 +0,06
анилид β,β -ди-(трифторметил)-акриловой кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCONH}-\text{C}_6\text{H}_5$	16,24 14,05 10,47	40,24	40,29 40,35 40,52	+0,05 +0,11 +0,28
т. пл. 114—114,5°	14,50		40,09	—0,15
этиловый эфир β,β -ди-(трифторметил)- β -оксипропионовой кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{CCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ OH	13,27 11,56	44,88	44,87 44,73	—0,01 —0,15
т. кип. 157—158°	15,32 12,85		44,64 45,13	—0,24 +0,25
анилид α -гидроперфторизомасляной кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{CHCONH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	7,25 10,52 9,08 14,30	42,06	42,37 42,15 42,00 42,25	+0,31 +0,09 —0,06 +0,19

Выводы

Предложен новый, упрощенный метод микро- и полумикроопределения фтора в органических соединениях разложением последних перманганатом калия в запаянных тугоплавких стеклянных трубках при 400° в течение одного часа. При этом фтор количественно переходит в ионную форму. Количество фтор-иона определяют объемным

методом, титрованием 0,04—0,05 н. раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в присутствии ализарин-сульфоната натрия.

Точность определения фтора $\pm 0,30\%$:

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 16 III 1962

Ս. Ս. Մ. Բրաժմանյան և Ռ. Ս. Սարգսյան

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՋ ՖՏՈՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՆՈՐ, ՊԱՐԶԵՑՐԱԾ ՄԻԿՐՈ- ԵՎ ԿԻՍԱՄԻԿՐՈՆԵՂԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկված է ֆտորօրգանական միացությունների մեջ ֆտորի որոշման նոր, պարզեցրած միկրո- և կիսամիկրոնեղանակի մետոդ պարունակող օրգանական միացությունների քայքայումը կատարվում է կալիումի պերմանգատի միջոցով 400° -ում մեկ ժամվա ընթացքում: Այս պայմաններում ֆտորը քանակապես փոխարկվում է ֆտոր իոնի: Վերջինիս քանակը որոշվում է ծավալային եղանակով: Ֆտոր իոնը նատրիումի ալիզարին սուլֆոնատի ներկայությամբ (ինդիկատոր) տիտրում են 0,04—0,05 ն. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -ի լուծույթով:

Ֆտորի որոշման բացարձակ ճշտությունը $\pm 0,30\%$ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. И. Лебедева, Н. А. Николаева, В. А. Орестова, ЖАХ 18, 469 (1961); R. D. Strahm, Analyt. Chem. 31, 615 (1959); Ch. Eger, A. Yarden, Analyt. Chem. 28, 512 (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, 313 (1961); А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 35 (1961); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 441 (1961); А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, М. Е. Балян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 561 (1961).
3. М. О. Коршун, В. А. Климова, М. Н. Чумаченко, ЖАХ 10, 358 (1955).
4. Н. Е. Гельман, М. О. Коршун, К. И. Новожилова, ЖАХ 15, 342 (1960).