

А. А. Абрамян и С. М. Аташян

Новый поглотитель галогенов при совместном микроопределении углерода, водорода и галогенов

При совместном микроопределении углерода, водорода и галогенов в органических соединениях сожжением их в токе кислорода в качестве поглотителя для галогенов обычно применяют металлическое серебро [1], помещаемое внутри трубки для сожжения или в кварцевый поглотительный аппарат, который присоединяют непосредственно к трубке сожжения, и нагреваемое в пределах 410—600°. При этой температуре образовавшееся галогенное серебро плавится, что вызывает коррозию кварцевых аппаратов, которые перестают сохранять постоянство веса, что приводит к неправильным результатам определения.

Инграм [2] предложил для поглощения галогенов перекись марганца при комнатной температуре; но этот поглотитель неприменим при анализе соединений, содержащих бром, и хлорорганических соединений, содержащих азот.

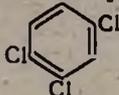
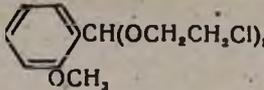
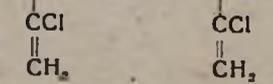
Забродина и Егорова [3] при одновременном микроопределении углерода, водорода и галогена применяли металлическую медь, которая при 10—15° количественно поглощает хлор и бром. Недостаток этого метода в том, что необходимо медь охлаждать током водопроводной воды, что усложняет выполнение анализа.

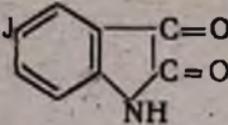
При совместном микроопределении углерода, водорода и галогенов как поглотитель галогенов мы применяли металлическую сурьму [4], которая при комнатной температуре количественно поглощает хлор, бром и йод. Привес аппарата с сурьмой дает вес галогенов или сумму галогенов, содержащихся в анализируемом веществе.

Экспериментальная часть

Органическое вещество подвергается термическому разложению в пустой кварцевой трубке для сожжения (длина 50—60 см, внутренний диаметр 10—12 мм) в токе кислорода, в котором помещен платиновой контакт. Трубку нагревают двумя электропечами; короткая электропечь типа МА—г/6р для сожжения вещества (температура 850—900°) и длинная типа МА—0/20 для нагревания платинового контакта (температура 800—850°). Продукты сожжения улавливают в поглотительных аппаратах. Непосредственно к трубке для сожжения присоединяют аппарат Прегля для поглощения воды, затем аппарат Прегля для поглощения галогенов, наполняемый следующим образом: сначала тампон из стеклянной ваты, затем мелкозернистая сурьма или

Таблица 1

| Вещества | Навеска в мг | С в % | | | Н в % | | | Галоген в % | | |
|--|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | вычис- лено | найде- но | разни- ца | вычис- лено | найде- но | разни- ца | вычис- лено | найде- но | разни- ца |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| ClCH_2COOH | 6,282 3,402 | 25,39 | 25,21 25,69 | -0,18 +0,30 | 3,03 | 2,96 3,02 | -0,07 -0,01 | 37,53 | 37,46 37,28 | -0,07 -0,25 |
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ | 6,145 6,480 | 24,25 | 24,01 24,48 | -0,24 +0,23 | 4,04 | 4,21 3,92 | +0,17 -0,12 | 71,71 | 71,71 71,35 | 0,00 -0,36 |
| $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ | 6,670 3,832 | 47,84 | 47,55 47,80 | -0,29 -0,04 | 7,30 | 7,40 7,50 | +0,10 +0,20 | 23,58 | 23,33 23,19 | -0,25 -0,39 |
| $(\text{CH}_2=\text{CClCH}_2)_n\text{CHCOOH}$ | 4,665 4,529 | 45,93 | 45,80 46,20 | -0,13 +0,27 | 4,78 | 4,81 4,90 | +0,03 +0,12 | 33,97 | 33,87 33,60 | -0,10 -0,37 |
| $\text{HC}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ | 5,512 4,010 | 33,49 | 33,54 33,70 | +0,05 +0,21 | 5,16 | 5,15 5,40 | -0,01 +0,24 | 42,34 | 42,52 42,30 | +0,18 -0,04 |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$ | 7,309 6,224 | 38,71 | 38,86 38,43 | +0,15 -0,28 | 5,16 | 5,06 5,20 | -0,10 +0,04 | 45,80 | 46,05 45,60 | +0,25 -0,20 |
|  | 5,540 6,960 | 41,97 | 42,21 42,27 | +0,24 +0,30 | 2,89 | 2,67 2,86 | -0,22 -0,03 | 49,67 | 49,88 49,30 | +0,21 -0,37 |
|  | 6,009 4,647 | 51,61 | 51,88 51,90 | +0,27 +0,29 | 5,73 | 5,90 5,55 | +0,17 -0,18 | 25,41 | 25,00 25,05 | -0,41 -0,36 |
| $\text{HC}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$ $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ | 5,242 4,991 | 47,05 | 47,32 47,19 | +0,28 +0,14 | 6,16 | 5,98 6,32 | -0,18 +0,16 | 19,83 | 19,53 19,45 | -0,30 -0,38 |
| Полимер 2,3,4,5-тетрахлоргекса-триена-1,3,5 $\left[-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CClCClCH}_2\text{CCl}=\text{CClCCl}- \right]_n$  | 5,455 4,990 | 33,02 | 33,20 32,81 | +0,28 -0,21 | 1,85 | 1,75 1,88 | -0,10 +0,03 | 65,13 | 64,90 65,33 | -0,23 +0,21 |

| 1 | 2 |
|--|----------------|
| $\text{CH}_2\text{ClCHClCOOH}$ | 5,609 3,215 |
| $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ | 3,370 4,290 |
| $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}(\text{Cl})_2)\text{C}(\text{Cl})_2$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{O}$ | 3,565 5,098 |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CClCCl}=\text{CClCCl}=\text{CH}_2$ | 3,392 3,935 |
| $\text{CHCl}=\text{CClCCl}_2\text{CCl}_2$ | 3,930 4,625 |
| $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_2$ | 2,070 2,310 |
| $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ | 6,142 5,214 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ | 4,311 5,219 |
|  | 3,097 3,700 |
| $\text{CH}_2\text{CClBrCHBrCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ | 3,942 3,270 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CCl}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ | 4,381 4,490 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$ | 6,907 5,203 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CHClCCl}(\text{CH}_3)_2$ | 3,760 4,135 |

| 3 | 4 | 5 | 6 | 7. | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-------|----------------|----------------|------|--------------|----------------|-------|----------------|----------------|
| 25,17 | 25,20 25,40 | +0,03 +0,23 | 2,72 | 2,51 2,64 | -0,21 -0,08 | 49,65 | 49,35 49,89 | -0,30 +0,24 |
| 14,59 | 14,69 14,33 | +0,10 -0,26 | — | — | — | 85,52 | 85,32 85,70 | -0,20 +0,18 |
| 19,60 | 19,64 19,43 | +0,04 -0,17 | 1,20 | 1,16 1,11 | -0,04 -0,09 | 72,59 | 72,80 72,30 | +0,21 -0,29 |
| 33,01 | 32,87 33,00 | -0,14 -0,01 | 1,83 | 1,65 1,66 | -0,18 -0,17 | 65,13 | 65,44 64,80 | +0,31 -0,33 |
| 16,13 | 16,02 16,00 | -0,11 -0,13 | 0,33 | 0,56 0,25 | +0,23 -0,08 | 83,52 | 83,21 83,80 | -0,31 +0,28 |
| 14,07 | 14,10 14,31 | +0,03 +0,24 | 0,60 | 0,41 0,41 | -0,19 -0,19 | 85,03 | 84,80 84,94 | -0,23 -0,09 |
| 41,79 | 42,05 42,00 | +0,26 +0,21 | 2,48 | 2,67 2,63 | +0,19 +0,15 | 39,75 | 40,13 40,05 | +0,38 +0,30 |
| 45,85 | 45,89 45,55 | +0,04 -0,30 | 3,20 | 3,29 3,40 | +0,09 +0,20 | 50,95 | 50,60 51,35 | -0,35 +0,40 |
| 35,16 | 34,90 35,40 | -0,26 +0,24 | 1,46 | 1,28 1,60 | -0,18 +0,14 | 46,54 | 46,28 46,49 | -0,28 -0,05 |
| 23,33 | 23,54 23,60 | +0,21 +0,27 | 2,91 | 3,10 3,17 | +0,19 +0,25 | 63,37 | 63,42 63,00 | +0,05 -0,37 |
| 33,12 | 32,83 33,40 | -0,27 +0,28 | 5,86 | 5,89 6,09 | +0,03 +0,23 | 56,13 | 55,79 55,91 | -0,34 -0,22 |
| 37,79 | 37,81 37,83 | +0,02 +0,04 | 6,61 | 6,86 6,80 | +0,25 +0,19 | 51,18 | 51,54 51,48 | +0,36 +0,30 |
| 29,44 | 29,21 29,19 | -0,23 -0,25 | 5,52 | 5,37 5,69 | -0,15 +0,17 | 60,72 | 60,77 60,32 | +0,05 -0,40 |

сурьмированный асбест. Этот слой заключается в тампон из стеклянной ваты. Двуокись углерода и вода поглощаются, как обычно. При анализе соединений, содержащих азот, между аппаратами для поглощения галогенов и двуокиси углерода помещают поглотитель для окислов азота.

Перед началом работы, когда электропечи нагреты до нужной температуры, присоединяют поглотительные аппараты для воды, галогенов и двуокиси углерода и проводят холостой опыт; все три аппарата взвешивают, затем вновь присоединяют к трубке для сжигания и приступают к сжиганию веществ. Навеску вещества (4—6 мг) в кварцевом стаканчике вдвигают в трубку сжигания. Короткую электропечь помещают у открытого конца стаканчика с навеской и постепенно пододвигают ее к закрытому концу. Навеску сжигают в течение 20—25 минут при скорости тока кислорода 20—25 мл/мин. В случае конденсации паров воды в носике трубки для сжигания электропечь передвигают к носику, и в течение 1—2 минут вытесняют воду в поглотительные аппараты.

После окончания сжигания аппараты взвешивают и отсчет весов поглотительных аппаратов берут: для поглощения воды—на 13 минуте, для поглощения двуокиси углерода—на 16 минуте и для поглощения галогенов—на 19 минуте. Полученные результаты приведены в таблице.

Поглотитель галогенов—мелкозернистая сурьма или сурьмированный асбест. Металлическую сурьму измельчают, просеивают через сито (диаметр отверстий 0,25 мм) и поглотительный аппарат наполняют так, чтобы вес его с сурьмой не превышал 17—18 г. Обычно вес сурьмы колеблется в пределах 10—11 г. Практика показала, что такой поглотительный аппарат может поглощать 90—120 мг хлора, брома или йода и пригоден для производства 50—70 сжиганий. Более точные результаты получаются при наполнении аппарата сурьмированным асбестом. Его готовят следующим образом: очень тщательно смешивают 9 г асбеста с 12 г тонко измельченной сурьмы, прошедшей через сито с 4900 отверстий/1 см², затем прибавляют 10% раствор NaSiO₃ до получения густой каши. Последняя сушится при 110—120° до постоянного веса. После охлаждения измельчается до величин зерна в 1—2 мм и употребляется для поглотительных аппаратов. Сурьмированный асбест, наполненный по всей длине поглотительного аппарата, весит 1,8—1,9 г, в котором находится всего приблизительно 1 г сурьмы. В таком поглотительном аппарате поглощается около 110—120 мг хлора, брома или йода, и с ним можно производить 50—65 сжиганий. Сурьма или сурьмированный асбест хранятся в банках с резиновой пробкой.

В ы в о д ы

Предложен новый поглотитель галогенов при совместном микроопределении углерода, водорода и галогена—металлическая сурьма.

которая при комнатной температуре количественно поглощает хлор, бром и йод.

Точность определения для углерода $\pm 0,30\%$, для водорода $\pm 0,20\%$, для галогена $\pm 0,40\%$.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 IX 1962

Ս. Ս. Սերահամյան և Ս. Մ. Սրաբյան

ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ԿԼԱՆԻՋ ԱԾԻԱԾՆԻ, ՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՄԻԿՐՈՎՈՐՈՇՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա մ ֆ ո ֆ ո ռ մ

Ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների համատեղ որոշման ժամանակ հալոգենները սովորաբար կլանում են մետաղական արծաթով, $410-800^\circ$ -ում: Այսպիսի ջերմաստիճանում արծաթի հալոգենալին միացութունները կորոզիալի են ենթարկում կվարցյա կլանող ապարատները, որի հետևանքով վերջիններս որոշ ժամանակից հետո դադարում են հաստատուն կշիռ ունենալուց և որոշման արդյունքներն էլ ճիշտ չեն ստացվում:

Ինդրամը առաջարկել է հալոգենները որոշելու համար վերցնել MnO_2 -ը որը սենյակալին ջերմաստիճանում քանակապես կլանում է քլորը: Սակայն այս կլանիչը պիտանի չէ բրոմի, ինչպես նաև ազոտ պարունակող քլորոքանական միացութունների համար:

Ջարրոդիան և Եգորովան ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների համատեղ միկրովորոշման համար կիրառել են մետաղական պղինձը, որը $10-15^\circ$ -ում քանակապես կլանում է քլորը և բրոմը:

Մենք առաջարկում ենք ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների համատեղ միկրովորոշման ժամանակ հալոգենների կլանման համար գործածել մետաղական մանր հատիկավորված անտիմոն, կամ անտիմոնապատված սարքստ, որոնք սենյակալին ջերմաստիճանում քանակապես կլանում են քլորը, բրոմը և յոդը:

Որոշման ճշտությունը ածխածնի համար կազմում է $\pm 0,30\%$, ջրածնի՝ $\pm 0,20\%$, իսկ հալոգենների համար $\pm 0,40\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Teston, McKenna, Anal. Chem. **19**, 193 (1947); М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа. М.—Л., 1949; М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ДАН СССР **60**, 63 (1948); ЖАХ **11**, 376 (1956); М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Н. С. Шевелева, ЖАХ **13**, 695 (1958); В. А. Климова, Е. Н. Меркулова, Изв. АН СССР, ОХН **1959**, 781.
2. G. Ingram, Mikrochim. Acta **1953**, 71.
3. А. С. Забродина, Н. Ф. Егорова, Вест. Моск. унив. **4**, 66 (1960).
4. А. А. Абрамян, С. М. Аташян, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 401 (1961).