

Продукт термического разложения перманганата калия как катализатор сжигания и универсальный поглотитель при определении углерода и водорода в органических соединениях

А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян и А. А. Кочарян

Предложен новый вариант определения углерода и водорода в органических соединениях, содержащих Cl, Br, J, F, S, P, N. Эти элементы и их соединения, образующиеся при сжигании органических соединений, поглощаются в трубке сжигания продуктом термического разложения перманганата калия. Последний является и хорошим катализатором сжигания. Точность определения углерода и водорода $\pm 0,3\%$

Для микро- и полумикроопределения хлора, брома, йода, фтора, серы, фосфора и кремния в органических соединениях в качестве окислителя одним из нас вместе с сотрудниками применен перманганат калия [1], который при 300—500° в запаянных стеклянных трубках в течение часа количественно разлагает органические соединения. Восстановленные хлор, бром, йод и фтор соединяются с продуктом термического разложения перманганата калия и образуют соответственные галогениды, сера и фосфор окисляются и соединяются с продуктом термического разложения перманганата калия, образуя сульфаты и фосфаты, кремний окисляется до SiO₂. В растворе получают вышеуказанные элементы (кроме Si) в ионном состоянии, количество которых определяют объемным или весовым способом.

В дальнейшем, для микроопределения дейтерия в органических соединениях, Горачек [2] в качестве катализатора сжигания употреблял продукт термического разложения перманганата калия и показал, что он количественно поглощает окислы азота. Для определения ртути в органических соединениях Пеханец и Горачек [3] в качестве катализатора сжигания использовали тот же продукт термического разложения перманганата калия, поглощающий галогены, серу и окислы азота. Для определения ртути и галогенов в галогенсодержащих ртуть-органических соединениях Пеханец [4] применял этот же продукт на гранулах стекла супермакса длиной 60 мм, при 450—550°. Ртуть вне трубки сжигания поглощали губчатым серебром в особых поглотительных аппаратах, а галогены поглощали в трубке для сжигания продуктом термического разложения перманганата калия, который после охлаждения трубки сжигания обрабатывали дистиллированной водой. Полученные ионы хлора, брома и йода в растворе определяли объемным способом.

Исходя из предыдущих вариантов, разработанных в нашей лаборатории, а также из работ Горачека и Пеханеца, нами разработан новый вариант микроопределения углерода и водорода в органических соединениях, содержащих хлор, бром, йод, фтор, фосфор, серу и азот. В качестве катализатора сжигания и универсального поглотителя трубку сжигания наполняли продуктом термического разложения перманганата калия длиной в 100 мм. Этот продукт в трубке сжигания поглощает образующиеся при горении галогены, их соединения и кислотные окислы, а вне трубки поглощения обычным способом определяли весовым методом двуокись углерода и воду. Выяснено, что при нагревании продукта термического разложения перманганата калия до 280—380° углерод получается с пониженным, а выше 500° — с повышенным результатом. Оптимальной температурой нагревания, когда углерод и водород получаются в допустимых пределах точности, является интервал 400—450°.

Асбест, покрытый продуктом термического разложения перманганата калия длиной в 100 мм, весит 3,2—3,3 г, в котором продукт термического разложения перманганата калия составляет 1,4—1,6 г. Его достаточно для 75—80 микроопределений фторсодержащих органических соединений (поглощает 135—140 мг фтора) для 110—120 микроопределений органических соединений, содержащих хлор, бром, йод (поглощает 180—190 мг хлора, брома и йода) и 80—90 микроопределений серусодержащих органических соединений (поглощает 170—190 мг SO_2).

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора сжигания—продукта термического разложения перманганата калия. К двум равным весовым частям KMnO_4 и тщательно измельченного асбестового картона прибавляют немного дистиллированной воды и готовят густую кашу, сушат ее в течение 1—2 часов при 200° в сушильном шкафу, потом в течение 4—5 часов прокачивают в муфельной печи при 500°. Затем температуру повышают до 900° и продолжают прокачивание в течение 1—2 часов, охлаждают, измельчают и просеивают. В качестве катализатора сжигания употребляют гранулы величиной 1—2 мм, их хранят в банке с резиновой пробкой. Перед началом анализа трубку сжигания наполняют соответственным количеством катализатора сжигания и нагревают около 2 часов, при 400—450° в быстром токе (35—50 мл/мин.) кислорода.

Методика проведения анализа. Кварцевую трубку для сжигания наполняют в следующей последовательности. В носике трубки помещается асбестовая пробка толщиной в 2—3 мм, затем гранулы из асбеста, покрытые продуктом термического разложения перманганата калия длиной в 100 мм, и опять асбестовая пробка. К носику трубки для сжигания непосредственно присоединяются аппараты для

поглощения воды и двуокиси углерода. Перед началом работы проводят холостой опыт. Все поглотительные аппараты взвешивают, затем вновь присоединяют к трубке для сжигания и приступают к сжиганию вещества. Трубка сжигания и расположение нагревательных печей приведены на рисунке 1.

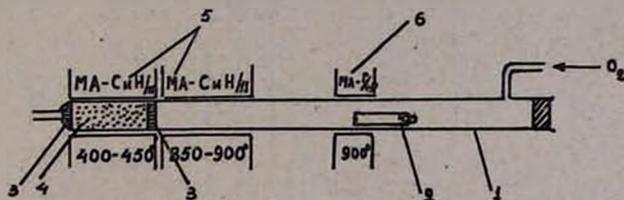


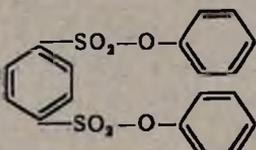
Рис. 1. 1 — кварцевая трубка сжигания, 2 — кварцевая пробирка с навеской вещества, 3 — асбестовая пробка, 4 — продукт термического разложения перманганата калия на асбесте, 5 — электropечь типа МА — Си Н/И, 6 — электropечь типа МА — Г/6 р.

Навески (3—6 мг) твердых веществ берут в кварцевых пробирках, навески жидких веществ с высокой температурой кипения — в кварцевых пробирках с притертыми пробками, а навески жидких веществ с низкой температурой кипения — в кварцевых ампулах, вставляемых в кварцевые пробирки. Пробирку с навеской помещают в трубку сжигания. Сжигание веществ и вытеснение продуктов сжигания из трубки проводят как обычно. Сжигание веществ ведут при 850—900°. Окислительную зону нагревают при температуре 850—900° (если вещество в своем составе содержит хлор или серу, тогда в зону окисления вставляют платиновый контакт), а катализатор сжигания — при температуре 400—450°. Органические вещества сжигают в токе кислорода со скоростью 12—15 мл/мин, расходуя 300—400 мл кислорода. Сжигание длится 20—25 минут; продолжительность анализа 40—45 минут. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Вещества	Навеска в мг	С в %			Н в %		
		вычис- лено	найде- но	разни- ца	вычис- лено	найде- но	разни- ца
1	2	3	4	5	6	7	8
ClCH ₂ COOH	4,540	—	25,31	—0,08	3,17	3,34	+0,17
	5,180	25,39	25,23	—0,16		3,41	+0,24
	4,632		25,63	+0,24		3,43	+0,26
C ₆ H ₄ Cl ₂	4,960	48,99	49,28	+0,29	2,72	3,07	+0,35
	4,838		48,98	—0,01		2,97	+0,25
	4,586		48,83	—0,16		2,60	—0,12
	5,300		49,30	+0,31		3,04	+0,32
	4,758		49,15	+0,16		2,83	+0,11

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
$(H_2N \cdot C_6H_4)_2 \cdot 2HCl$	3,724	55,99	55,80	-0,19	5,44	5,57	+0,13
	3,493		55,74	-0,25		5,43	-0,01
	3,510		56,18	+0,19		5,65	+0,21
	3,622		56,28	+0,29		5,70	+0,26
BrC_6H_4COOH	3,759	41,79	41,66	-0,13	2,48	2,59	+0,11
	4,746		41,69	-0,10		2,59	+0,11
	3,870		41,47	-0,32		2,20	-0,21
	5,204		42,10	+0,31		2,68	+0,20
 $NH \cdot NH_2 \cdot HCl$	3,347	49,82	49,78	-0,04	6,22	6,40	+0,18
	4,140		49,51	-0,31		6,10	-0,12
	3,377		49,96	+0,14		6,51	+0,29
$(CH_3)_3N \cdot CH_2CCl=C(CH_3)_2$	3,975	33,16	33,27	+0,11	5,87	6,15	+0,28
	3,653		33,32	+0,16		5,63	-0,24
$\cdot CH_2CClBrCHBrCH_2CH_2COOH$	4,538	23,35	23,57	+0,22	2,89	2,68	-0,21
	4,278		23,68	+0,33		3,14	+0,25
	3,099		23,52	+0,17		2,61	-0,28
	3,438	54,54	54,48	-0,06	5,02	5,25	+0,23
	3,935		54,58	+0,04		5,03	+0,01
$CH=CHSO_2Cl$ \parallel $CH-CH_2SO_2Cl$	3,188	18,97	18,82	-0,15	2,37	2,45	+0,08
	4,920		19,24	+0,27		2,59	+0,22
	3,318		19,21	+0,24		2,63	+0,26
$CS(NH_2)_2$	4,415	15,79	15,98	+0,18	5,26	5,12	-0,14
	5,062		15,72	-0,07		5,13	-0,13
	4,826		15,87	+0,08		5,22	-0,04
$H_2NC_6H_4SO_3H$	4,185	41,57	41,37	-0,20	4,04	4,34	+0,30
	4,942		41,53	-0,04		4,14	+0,10
	4,340		41,32	-0,25		4,12	+0,08
$\cdot CH_2ClCFCICOOH \cdot C_2H_5NH_2$	3,980	42,52	42,55	+0,03	3,93	4,17	+0,24
	5,080		42,76	+0,24		4,05	+0,12
	4,210		42,72	+0,20		4,09	+0,16
	3,860		42,80	+0,28		3,88	-0,05
	3,290		42,68	+0,16		4,08	+0,15
$(CF_3)_2COHCH_2COOC_2H_5$	4,410	33,07	33,16	+0,09	3,15	3,34	+0,19
	4,435		32,95	-0,12		3,28	+0,13
	4,350		33,10	-0,03		3,18	+0,03
	3,230		32,92	-0,15		3,19	+0,04
	4,210		33,12	+0,05		3,03	-0,12
тефлон $(CF_2=CF_2)_n$	5,090	24,00	24,26	+0,26	0,00	—	—
	5,460		23,95	-0,05		0,28	+0,28
	4,080		24,02	+0,02		—	—
	4,310		24,10	+0,10		—	—
	3,600		24,16	+0,16		0,20	+0,20

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{OH})_2\text{P}-\text{C}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{P}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	3,580	28,23	28,34	+0,11	7,64	7,71	+0,07
	3,270		28,35	+0,12		7,90	+0,26
	4,320		27,96	-0,27		7,55	-0,09
	3,450		28,34	+0,11		7,71	+0,07
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	3,120	34,77	35,04	+0,27	8,02	8,06	+0,04
	3,160		34,72	-0,05		8,14	+0,12
	3,830		34,86	+0,09		8,02	0,00
	3,660		34,64	-0,13		8,20	+0,18
	3,350		34,56	-0,21		8,04	+0,02
$\text{CH}_2=\text{CHPOCl}_2$	4,200	16,56	16,42	-0,14	2,07	2,07	0,00
	3,270		16,68	+0,12		2,10	+0,03
	4,110		16,42	-0,14		2,25	+0,18
	4,430		16,70	+0,14		2,04	-0,03
	3,270		16,67	+0,11		2,12	+0,05

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 IV 1965

**KMnO₄-ի ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՊՐՈԴՈՒԿՏ
ՈՐՊԵՍ ԱՅՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԵՎ ՈՒՆԻՎԵՐՍԱԼ ԿԼԱՆԻԶ
ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԵՋ C ԵՎ H ՈՐՈՇԵԼԻՍ**

Ա. Ա. Աբրահամյան, Հ. Ա. Մեղրոյան և Ս. Ա. Քոչարյան

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Աբրահամյանը և աշխատակիցները նախորդ աշխատանքներում օրգանական միացությունների մեջ քլորի, բրոմի, լողի, ֆտորի, ծծմբի, ֆոսֆորի և սիլիցիումի միկրո- և կիսամիկրոորոշման համար որպես օքսիդիչ օգտագործել են KMnO₄։

Ելնելով մեր լաբորատորիայում մշակված վարիանտների արդյունքներից, ինչպես նաև այլ հեղինակների աշխատանքներից, մշակել ենք քլոր, բրոմ, լող, ֆտոր, ծծումբ, ֆոսֆոր և ազոտ պարունակող օրգանական միացությունների մեջ ածխածնի և ջրածնի միկրոորոշման մի նոր վարիանտ։

Ածխածինը և ջրածինը որոշելու համար որպես այլրման կատալիզատոր և ունիվերսալ կլանիչ այլրման խողովակի մեջ տեղադրել ենք 100 մմ երկարությամբ KMnO₄-ի շերմալին քայքայված արդյունքը՝ նստեցրած ասբեստի վրա, որը տաքացնում ենք 400—450°։ Ածխածինը և ջրածինը որոշում ենք սովորական կշռալին եղանակով։ Անալիզի տևողությունը 40—45 րոպե, ածխածնի և ջրածնի որոշման ճշտությունը 0,3% է։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 34, 341 (1959); 14, 3 (1961); 15, 127 (1962); 16, 131 (1963); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 441 (1961); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Балян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 343 (1960); А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, М. А. Балян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 561 (1961); А. А. Абрамян, Хим. и хим. технол., № 4, 38 (1961).
2. J. Horaček, Coll., 26, 772 (1961).
3. V. Pechanec, J. Horaček, Coll., 27, 239 (1962).
4. V. Pechanec, Coll., 27, 1702 (1962); 27, 2976 (1962).