

## Новый вариант микроопределения углерода и водорода в фторорганических соединениях

А. А. Абрамян и А. Г. Карапетян

Предложен новый вариант определения углерода и водорода в фторсодержащих органических соединениях. Фтор и его соединения, образующиеся при сжигании органических соединений, поглощаются в трубке сжигания продуктом термического разложения перманганата серебра, который поглощает не только фтор, но и хлор, бром, йод, серу, фосфор и т. д., а также является хорошим катализатором сжигания. Ошибка определения углерода и водорода не превышает  $\pm 0,35\%$ .

Одновременное определение углерода, водорода и фтора до сих пор не полностью усовершенствовано, и для выполнения анализа требуется довольно продолжительное время. Предложен метод поглощения фтора в отдельной навеске, в трубке сжигания особыми поглотителями, с обычным весовым определением углерода и водорода, с последующим определением фтора во второй навеске. Фтор в трубке сжигания поглощают с помощью  $MgO$  [1], фтористым калием при  $270^\circ$  [2], метаванадатом серебра ( $AgVO_3$ ) на пемзе при  $500^\circ$  [3].

Кёрбль [4], впервые введший в практику аналитической лаборатории продукты термического разложения перманганата серебра, указал на возможность определения с помощью этого катализатора углерода и водорода в фторсодержащих органических соединениях. В дальнейшем Горачек и Кёрбль [5] применили продукты термического разложения перманганата серебра в качестве катализатора сжигания для микро- и полумикроопределения углерода и водорода в фторсодержащих органических соединениях и пришли к выводу, что короткий слой продукта термического разложения  $AgMnO_4$  не полностью задерживает фтор, а при применении более длинного слоя хотя и имеет место полное его поглощение, адсорбционная емкость слоя снижается. Поэтому они предложили добавочные наполнения из  $Pb_3O_4$  на пемзе.

В настоящей работе предлагается упрощенный и более удобный вариант определения углерода и водорода в фторсодержащих органических соединениях с поглощением фтора только продуктом термического разложения перманганата серебра. Последний не только поглощает выделяющиеся при сжигании фтор и его соединения, но и является наилучшим катализатором сжигания.

Нами установлено, что, помещая в трубку сожжения только гранулы продукта термического разложения перманганата серебра на асбесте, фтор количественно поглощается, а углерод и водород определяются обычным—весовым способом. Продукт термического разложения перманганата серебра сохраняет активность долгое время, и его слой длиной в 100 мм служит для более чем 60 микроопределений.

### Экспериментальная часть

Приготовление катализатора сожжения (продукта термического разложения  $\text{AgMnO}_4$ ) описано нами ранее [6]. Кварцевая трубка длиной 500—600 мм с внутренним диаметром 11—12 мм наполняется в следующей последовательности. В носике трубки помещается асбестовая пробка толщиной в 2—3 мм, затем гранулы асбеста, покрытые продуктом термического разложения перманганата серебра, длиной 100 мм и асбестовая пробка упомянутой толщины. Непосредственно к носику трубки сожжения присоединяют аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода. Если органическое вещество содержит и азот, то образующиеся при сожжении окислы азота поглощают в особых поглотительных аппаратах, помещаемых между аппаратами для поглощения воды и двуокиси углерода, содержащих силикагель пропитанный насыщенным серноокислым раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Перед началом работы проводят холостой опыт. Все поглотительные аппараты взвешивают, затем вновь присоединяют к трубке для сожжения и приступают к сожжению веществ. Навески (3—6 мг) твердых веществ берут в кварцевых пробирках, а жидких — в кварцевых пробирках с притертыми пробками.

В первом случае вещество сжигают без добавления к навеске продукта термического разложения перманганата серебра, а во втором случае к навеске в пробирке добавляют 20—25 мг этого продукта. Пробирку с навеской помещают в трубку для сожжения. Сожжение веществ ведут при 800—900°, а катализатор сожжения нагревают при температуре 450—500°. Органические вещества сжигают в токе кислорода со скоростью 12—13 мл/мин. Сожжение веществ и вытеснение продуктов сожжения из трубки проводят как обычно. Продолжительность анализа 45 минут. Полученные результаты приведены в таблице.

Вещество	С в % вычислено	Н в % вычислено	Навеска в мг
Анилиновая соль $\alpha$ -фтор- $\alpha$ , $\beta$ -дихлорпропионовой кислоты $\text{CH}_2\text{ClCFClCOONHC}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	42,52	3,93	3,680 3,060
Анирид $\beta$ , $\beta$ -ди-(трифторметил)-акриловой кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCONH}$ 	46,64	2,47	3,670 3,660
Этиловый эфир $\beta$ , $\beta$ -ди-(трифторметил)- $\beta$ -оксипропионовой кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{CCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{OH}$	33,46	3,15	4,430 3,850
Анирид $\alpha$ -гидроперфторизомасляной кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{CHCONHC}_6\text{H}_5$	44,28	2,58	4,950 2,980
Тефлон $(\text{CF}_2=\text{CF}_2)_n$	24,00	0,00	4,242 3,830 5,250

Таблица

Навеска без доб. прод. термич. разложения $AgMnO_4$				Навеска в мг	Навеска с прибавлением продукта термич. разложения $AgMnO_4$			
С в %		Н в %			С в %		Н в %	
найдено	разница	найдено	разница		найдено	вычислено	найдено	вычислено
42,72	+0,20	4,13	+0,20	3,105	42,65	+0,13	3,99	+0,06
42,84	+0,32	4,26	+0,33	3,130	42,79	+0,26	4,15	+0,22
46,48	-0,16	2,20	-0,27	3,930	46,88	+0,24	2,33	-0,14
46,60	-0,04	2,24	-0,23	4,000	46,62	-0,02	2,51	+0,04
33,80	+0,34	3,14	-0,01	6,140	33,23	-0,23	3,25	+0,10
33,77	+0,21	2,98	-0,17	5,338	33,52	+0,06	3,18	+0,03
44,60	+0,32	2,52	-0,06	3,765	44,52	+0,24	2,53	-0,05
44,52	+0,24	2,43	-0,15	3,760	44,41	+0,13	2,59	+0,01
24,06	+0,06	—	—	4,960	24,00	0,00	—	—
23,72	-0,28	—	—	4,865	24,29	+0,29	—	—
24,25	+0,25	—	—	5,485	23,95	-0,05	—	—

## ՖՏՈՐՐՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱԾԻԱԾՆԻ ԵՎ ՋՐԱԾՆԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՄԱՆ ՆՈՐ ՏԱՐԲԵՐԱԿ

Ս. Ս. ՍԷՐՈՒՅԱՆԻ ԵՎ Ա. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆԻ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ֆտորորգանական միացությունների մեջ ածխածինը և ջրածինը որոշելիս ֆտորն ալյուման խողովակում կլանում են  $MgO$ -ով,  $KF$ -ով, արծաթի մետաղականադատով: Որպես ալյուման կատալիզատոր օգտագործվել է  $AgMnO_4$ -ի ջերմալին քայքայման արդյունքը:

Ներկա աշխատանքում առաջարկվում է ֆտորորգանական միացությունների մեջ ածխածինը և ջրածինը որոշելու համար ֆտորն ալյուման խողովակում կլանել միայն արծաթի պերմանգանատի ջերմալին քայքայման արդյունքով՝ նստեցրած ասբեստի վրա: Վերջինս ոչ միայն կլանում է ալյուման ժամանակ անջատվող ֆտորը կամ նրա միացությունները, այլև հանդիսանում է ալյուման լավագույն կատալիզատոր:

Արծաթի պերմանգանատի ջերմալին քայքայման արդյունքը ներկա ժամանակ պահպանում է իր ակտիվությունը՝ 100 մմ նրկարոթյամբ նրա շերտը բավարարում է 60-ից ավելի միկրորոշման: Ածխածնի և ջրածնի որոշման բացարձակ սխալը չի գերազանցում  $\pm 0,35\%$ -ից:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. R. Throckmoton, G. H. Hutton, Anal. Chem., 24, 2003 (1952).
2. Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 12, 526 (1957); A. D. Campbell, A. M. G. Macdonald, Analyt. Chim. Acta, 26, 275 (1962); W. Funasaka, T. Ando, T. Murase, Japan Analyst, 10, 294 (1961); P. R. Wood, Analyst, 85, 764 (1960); R. Belcher, R. Coulden, Mikrochemie, 36/37, 679 (1951); G. Ingram, Analyst, 86, 539 (1961).
3. А. И. Лебедева, Н. А. Николаева, В. А. Орестова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961 1350; ЖАХ, 17, 993 (1962).
4. J. Kőrbi, Chem. Listy, 49, 862 (1955).
5. J. Horáček, J. Kőrbi, Chem. Listy, 51, 2132 (1957); Coll., 24, 286 (1959).
6. А. А. Абрамян, А. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 184 (1966).