

СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И ГАЛОГЕНОВ (ХЛОРА, БРОМА И ИОДА) В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН, Р. А. МЕГРОЯН и А. А. КОЧАРЯН

Разработан новый способ совместного микроопределения углерода, водорода и галогенов в органических соединениях. Галогены и галогеноводороды поглощают вне трубки сжигания продуктом термического разложения перманганата калия при 400—450°. Углерод и водород определяют обычным весовым способом, а галогены — объемным. Хлор и бром определяют меркуриметрически, а йод — аргентометрическим способом.

Абсолютная точность определения углерода, водорода и галогенов $\pm 0,3\%$.

Нами было показано [1], что продукт термического разложения перманганата калия является не только катализатором сжигания, но и универсальным поглотителем при определении углерода и водорода в органических соединениях. Эта работа дала нам возможность разработать новые методы совместного микроопределения углерода, водорода и фтора [2], углерода, водорода и серы [3] в органических соединениях.

Данная работа посвящена совместному определению углерода, водорода и галогенов в органических соединениях. Продукт термического разложения перманганата калия, осажденный на кварце, вне трубки сжигания в особом поглотительном аппарате, который присоединен к носовой части трубки, при 400—450° количественно поглощает галогены и галогеноводороды, что дает возможность определять углерод и водород обычным — весовым, а поглощенные галогены объемным способом.

Экспериментальная часть

Поглотитель галогенов готовят как уже было описано нами [2]. В носовой части поглотительного аппарата помещают предварительно прокаленный асбест, потом слой (60—80 мм) поглотителя галогенов. Сожжение органических веществ, содержащих галогены, ведут так, как описано в работах [2, 3].

Для определения галогенов поглотитель из поглотительного аппарата переносят в конические колбы. Дальнейшую переработку поглотителя, фильтрацию, промывание ведут как описано в [3]. Фильтрат собирают в конические колбы емкостью 100—150 мл. Расход

Таблица

Вещество	Навеска в мг	С в %			Н в %			Галогены в %		
		вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ClCH ₂ COOH	3,080		25,31	-0,08		3,18	+0,10		37,42	-0,14
	3,700	25,39	25,23	-0,16	3,08	2,93	-0,15	37,56	37,62	+0,06
	3,520		25,64	+0,25		3,27	+0,19		37,50	-0,06
C ₆ H ₄ Cl ₂	3,157		49,28	+0,28		2,93	+0,21		47,99	-0,29
	3,500	49,00	49,00	0,00	2,72	3,01	+0,29	48,28	48,26	-0,02
	4,360		49,30	+0,30		3,00	+0,28		48,05	-0,23
C ₆ Cl ₆	3,250		25,42	+0,16		0,10	+0,10		74,72	-0,02
	3,525	25,26	25,12	-0,14		—	—	74,74	74,86	+0,12
	3,310		25,24	-0,02		—	—		74,65	-0,09
(NH ₂ C ₆ H ₄) ₂ ·2HCl	3,220		56,14	+0,15		5,62	+0,18		27,69	+0,07
	2,850	55,99	55,68	-0,31	5,44	5,42	-0,02	27,62	27,47	-0,15
	3,140		56,24	+0,25		5,70	+0,26		27,67	+0,05
CH ₂ ClCFCICOOH·C ₆ H ₅ NH ₂ %Cl = 27,95	3,020		42,44	-0,08		3,96	+0,03		28,08	+0,13
	3,000	42,52	42,72	+0,20	3,93	3,77	-0,16	27,95	28,25	+0,30
	3,815		42,58	+0,06		3,65	+0,28		28,15	+0,20
C ₆ H ₅ NHNH ₂ ·HCl	3,230		50,00	+0,18		5,98	-0,25		24,69	-0,13
	3,812	49,82	49,54	-0,28	6,23	6,50	+0,27	24,56	24,35	-0,21
	3,548		49,70	-0,12		6,20	-0,03		24,52	-0,04
[-CH ₂ SC(=NH)NH ₂] ₂ ·2HCl	3,520		19,36	+0,24		4,64	-0,12		28,01	-0,28
	3,120	19,12	19,43	+0,31	4,76	4,67	-0,09	28,29	28,40	+0,11
	3,190		19,35	+0,23		4,80	+0,04		28,02	-0,27
CCl ₄	2,260		7,73	-0,07		—	—		91,85	-0,35
	2,790	7,80	7,81	+0,01	—	0,15	+0,15	92,20	91,90	-0,30
	3,630		8,10	+0,30		0,10	+0,10		92,00	-0,20

1	2	3	4
$\text{CH}_2=\text{CHPOCl}_2$	3,270	16,55	16,67
	4,890		16,73
	3,400		16,61
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	3,310	41,79	42,01
	2,858		41,97
	3,020		42,00
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	2,920	45,86	45,76
	3,160		45,82
	3,470		46,00
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$	3,550	37,35	37,25
	3,920		37,59
	3,640		37,45
$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ J	4,020	35,14	35,28
	3,630		35,47
	3,770		34,93

Продолжение таблицы

5	6	7	8	9	10	11
+0,12	2,07	2,20	+0,13	48,96	48,62	-0,34
+0,18		2,30	+0,23		48,70	-0,26
+0,06		2,23	+0,16		49,24	+0,28
+0,22	2,48	2,46	-0,02	39,80	39,91	+0,11
+0,12		2,38	-0,10		39,97	+0,17
+0,21		2,50	+0,02		39,72	-0,08
-0,10	3,18	3,44	+0,26	50,95	50,83	-0,12
-0,04		3,43	+0,25		51,10	+0,15
+0,14		3,40	+0,22		51,23	+0,28
-0,10	7,78	8,08	+0,30	49,41	49,10	-0,31
+0,24		7,76	-0,02		49,54	+0,13
+0,10		7,93	+0,15		49,30	-0,11
+0,14	5,85	5,98	+0,13	53,13	53,27	+0,14
+0,33		6,09	+0,24		52,82	-0,31
-0,21		6,08	+0,23		53,40	+0,27

дистиллированной воды стараются производить так, чтобы в конической колбе объем раствора составлял 30—40 мл (при получении большего объема раствор выпаривают до достижения указанного).

При определении хлора и брома для получения кислой среды прибавляют 1—1,5 мл 0,5 н. азотной кислоты, нагревают до кипения, для освобождения от следов перманганата калия прибавляют несколько капель пергидроля, продолжают кипячение до полного разложения перекиси водорода. После охлаждения раствора прибавляют 5—6 капель 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,01—0,02 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

При определении йода поглотитель обрабатывают дистиллированной водой, фильтруют, к фильтрату прибавляют 30—40 мг Na_2SO_4 (если раствор получается окрашенный, прибавляют 0,5 мл 10%-ной CH_3COOH , 1—2 капли 3%-ной перекиси водорода, нагревают до обесцвечивания раствора. Продолжают кипячение до полного разложения перекиси водорода). После охлаждения раствор в присутствии фенолфталеина нейтрализуют 10%-ным раствором уксусной кислоты и для получения кислой среды добавляют еще 0,5 мл того же раствора, потом прибавляют одну каплю 0,5%-ного раствора эозина (индикатор) и титруют 0,01—0,02 н. раствором нитрата серебра.

Результаты анализов некоторых галогенсодержащих органических веществ приведены в таблице.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 X 1965

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱԾԽԱԾՆԻ, ՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ՀԱՆՈՑԵՆՆԵՐԻ
(ՔՂՈՐ, ԲՐՈՄ, ՅՈՒ) ՀԱՄԱՏԵՎ ՄԻԿՐՈՐՈՇՈՒՄ

Ա. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Հ. Ա. ՄԵՂՐՈՅԱՆ և Ա. Ա. ՔՈՉԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարագրվում է ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների համատեղ միկրո-որոշման նոր եղանակ: Կվարցի վրա նստեցրած կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման արդյունքը այրման խողովակից դուրս, այրման խողովակի քթամասին միացած հատուկ կլանող ապարատում 400—450°-ում քանակապես կլանելով հալոգենները և նրանց ջրածնային միացությունները, հնարավորություն է տալիս ածխածինը և ջրածինը որոշել սովորական կշռային եղանակով, իսկ կլանված հալոգենները՝ ծավալային եղանակով: Դրոբը և բրոմը որոշվում են մերկուրիմետրիկ, իսկ յոդը՝ արգենտամետրիկ եղանակով: Ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների որոշման բացարձակ ճշտությունը $\pm 0,3\%$ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
2. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Р. С. Саркисян, Р. А. Галстян, Арм. хим. ж., 19, 859 (1966).
3. А. А. Абрамян, А. А. Кочарян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 20, 25 (1967).