

## СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И РТУТИ: УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА, РТУТИ, ХЛОРА ИЛИ БРОМА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и Р. А. МЕГРОЯН

Разработан вариант совместного микроопределения углерода, водорода и ртути, а также углерода, водорода, ртути, хлора или брома в органических соединениях. Ртуть- и галогеносодержащие органические соединения сжигают в кварцевой трубке для сожжения в токе кислорода. Углерод, водород и ртуть определяют весовым способом, а хлор или бром — объемным способом. Абсолютная точность определения водорода, углерода, ртути, хлора и брома  $\pm 0,3\%$ .

Исходя из того, что висмут при комнатной температуре легко соединяется с ртутью и образует амальгаму, разработан новый вариант совместного микроопределения углерода, водорода и ртути в органических соединениях. Используя вышеотмеченное свойство висмута, а также наши предыдущие работы [1], где показано, что продукт термического разложения перманганата калия, осажженный на кварце, количественно поглощает галогены, мы разработали совместное микроопределение углерода, водорода, ртути, хлора или брома в органических соединениях.

Найдено, что висмут при комнатной температуре в токе кислорода не подвергается изменению. Для этого мы провели холостой опыт. К трубке сожжения соединили поглотительный аппарат ртути, включили обогрев и в течение одного часа пропускали ток кислорода со скоростью 30—35 мл/мин. Поглотительный аппарат с висмутом сохраняет постоянство веса в пределах  $\pm 0,01$  до 0,03 мг.

### Экспериментальная часть

*Выполнение анализа.* Поглотитель хлора или брома — продукт термического разложения перманганата калия, осажженный на кварце — готовят как описано в [2].

а) *Совместное определение углерода, водорода и ртути.* В носовую часть кварцевого поглотительного аппарата вставляют асбестовый тампон толщиной 2—3 мм, затем помещают 8—10 г зернистого металлического висмута, который расстилают длиной на 40 мм; снова вставляют асбестовый тампон толщиной 2—3 мм и поглотительный аппарат присоединяют шлифом к носовой части трубки для сожжения.

| Вещества  | Навеска<br>в мг | С в %     |                |
|---|-----------------|-----------|----------------|
|   |                 | вычислено | найдено        |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$  | 3,950<br>3,080  | 15,06     | 14,94<br>14,77 |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$   | 3,450<br>3,840  |           | 40,60<br>40,74 |
| $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{HgBr}$  | 4,640<br>3,640  | 19,80     | 19,85<br>19,91 |
| $\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \\   \\ \text{ClHgCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHC}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{---O---} \end{array}$ | 4,860<br>4,090  |           | 29,62          |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13} \\   \\ \text{BrHgCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHC}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{---O---} \end{array}$ | 3,280<br>4,680  | 28,47     |                |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13} \\   \\ \text{ClHgCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHC}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{---O---} \end{array}$ | 4,180<br>4,05   |           | 31,49          |
| $\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_{15} \\   \\ \text{BrHgCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHC}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{---O---} \end{array}$ | 3,050<br>4,860  | 30,15     |                |

Таблица

| разница        | Н в %     |         |         | Hg в %    |         |         | Галоген в % |         |         |
|----------------|-----------|---------|---------|-----------|---------|---------|-------------|---------|---------|
|                | вычислено | найдено | разница | вычислено | найдено | разница | вычислено   | найдено | разница |
| -0,12<br>-0,29 | 1,88      | 2,06    | +0,18   | 62,9      | 62,70   | -0,20   | —           | —       | —       |
|                |           | 2,09    | +0,21   |           |         | 62,66   |             |         |         |
| -0,25<br>+0,14 | 2,82      | 3,04    | +0,22   | 56,57     | 56,49   | -0,08   | —           | —       | —       |
|                |           | 3,11    | +0,29   |           |         | 56,51   |             |         |         |
| +0,05<br>+0,11 | 3,03      | 3,32    | +0,29   | 55,17     | 54,95   | -0,22   | 22,00       | 22,00   | 0,00    |
|                |           | 3,11    | +0,08   |           |         | 54,94   |             | -0,23   | 21,92   |
| -0,08<br>-0,12 | 4,19      | 4,36    | +0,17   | 59,51     | 49,58   | +0,07   | 8,76        | 9,00    | +0,24   |
|                |           | 4,26    | +0,07   |           |         | 49,63   |             | +0,12   | 9,01    |
| -0,10<br>+0,01 | 4,09      | 4,22    | +0,13   | 43,27     | 43,30   | +0,03   | 17,27       | 17,54   | +0,27   |
|                |           | 4,23    | +0,14   |           |         | 43,37   |             | +0,10   | 17,44   |
| +0,24<br>+0,17 | 4,50      | 4,80    | +0,30   | 47,86     | 48,08   | +0,22   | 8,47        | 8,30    | -0,17   |
|                |           | 4,75    | +0,25   |           |         | 48,14   |             | +0,28   | 8,55    |
| -0,25<br>-0,05 | 4,39      | 4,58    | +0,19   | 42,00     | 41,96   | -0,04   | 16,75       | 17,00   | +0,25   |
|                |           | 4,60    | +0,21   |           |         | 42,18   |             | +0,18   | 16,80   |
| -0,24<br>+0,05 | 4,84      | 5,01    | +0,17   | 46,29     | 46,26   | -0,03   | 8,19        | 8,26    | +0,07   |
|                |           | 4,96    | +0,12   |           |         | 46,21   |             | -0,08   | 8,22    |

К поглотительному аппарату для ртути присоединяется поглотительный аппарат для воды с ангидроном; к последнему присоединяют поглотительный аппарат двуокиси углерода с аскаритом и ангидроном. Навеску исследуемого вещества (3—7 мг) берут в кварцевой пробирке. Зону окисления нагревают до 800—850° электропечами типа МА-2/14 и при быстром токе кислорода (30—35 мл/мин) проводят продувку системы, после чего снимают поглотительные аппараты, взвешивают и снова присоединяют к системе. Вещества сжигают при 900—950° в токе кислорода со скоростью 10—20 мл/мин. Продолжительность сожжения 10 минут. После сожжения нагревают шлифовую часть трубки для сожжения, чтобы ртуть, находящаяся в этой части, была поглощена поглотительным аппаратом, снимают печи с зоны окисления, отделяют поглотительные аппараты для воды и двуокиси углерода. Отделяют от системы поглотительный аппарат для ртути. Отсчет весов поглотительных аппаратов берут в следующей последовательности: отсчет веса поглотительного аппарата воды на 13 минуте; двуокиси углерода — на 16 минуте, ртути — на 25 минуте. Одно наполнение поглотительного аппарата для поглощения ртути мелкозернистым висмутом достаточно для 20 микроопределений.

Результат анализов приведен в таблице.

б) *Совместное микроопределение углерода, водорода, ртути и хлора или брома.* Для поглощения хлора или брома в трубку для сожжения перед окислительной зоной вставляют большую кварцевую лодочку, которая наполнена продуктом термического разложения перманганата калия, осажденным на мелкозернистом кварце (вес 2—2,5 г), который нагревают при 400—450° электропечью типа МА-Г/бр. Техника выполнения анализа та же, что и при совместном определении углерода, водорода и ртути.

Для определения хлора или брома из трубки для сожжения вынимают кварцевую лодочку, содержание которой переносят на фильтр и 5—6 раз промывают дистиллированной водой (общий расход дистиллированной воды 25 мл). Если фильтрат получается бесцветный, прибавляют 3 мл 0,5 н раствора  $\text{HNO}_3$ , 8—10 капель 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,01 н раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Если фильтрат окрашен, то прибавляют 3 мл 0,5 н раствора  $\text{HNO}_3$ , 3—4 капли пергидроля и кипятят 5 минут для разложения и удаления перекиси водорода. После охлаждения раствор фильтруют как указано выше.

Результаты анализа некоторых галоген- и ртутьсодержащих органических веществ приведены в таблице.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱԾԽԱԾՆԻ, ՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ՍՆԳԻԿԻ,  
ԱԾԽԱԾՆԻ, ՋՐԱԾՆԻ, ՍՆԳԻԿԻ ԵՎ ՔՂՈՐԻ ԿԱՄ ԲՐՈՄԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՈՒՄ

Ա. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ և Շ. Ա. ՄՆՂՐՈՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Մշակված է օրգանական միացություններում ածխածնի, ջրածնի և սընդիկի ինչպես նաև ածխածնի, ջրածնի, սնդիկի և քլորի կամ բրոմի համատեղ միկրոորոշման նոր տարբերակ: Մնդիկ պարունակող օրգանական միացությունն այրում են կվարցե խողովակում, թթվածնի հոսանքում (10—20 մլ/րոպե): Քլորը կամ բրոմը այրման խողովակում կլանում են կվարցե մեծ նավակի մեջ տեղավորված կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման պրոդուկտով, 400—450°-ում: Մնդիկը կլանում են այրման խողովակից դուրս, այրման խողովակի քթամասին միացած կլանող ապարատում, մետաղական քիամոթով, սենյակային ջերմաստիճանում: Այրման ժամանակ առաջացած  $H_2O$  և  $CO_2$ -ը կլանում են սովորական եղանակով: Ածխածինը, ջրածինը և սնդիկը որոշում են կշռային եղանակով, իսկ քլորը կամ բրոմը ժավալային (մերկուրիմետրիկ) եղանակով, Նյութի կշռանքը վերցնում են 3—7 մգ, այրումը տևում է 10 րոպե, Բիամոթի քանակը կլանող ապարատում 8—10 գ է և բավարարում է 20 միկրորոշման: Ածխածնի, ջրածնի, սնդիկի, քլորի և բրոմի որոշման մացարձակ ճշտությունը  $\pm 0,3\%$  է:

### Լ Ի Ե Ր Ա Տ Ր Ա Մ Ր Ա

1. A. A. Абрамян, P. K. Мегроян, A. A. Кочарян, Арм. хим. ж., 20, 29 (1967);  
A. A. Абрамян, P. A. Мегроян, Арм. хим. ж., 20, 191 (1967).
2. A. A. Абрамян, P. A. Мегроян, P. C. Саркисян, Г. А. Галстян, Арм. хим. ж., 19, 859 (1966).