

УДК 642.943.7+543.842+543.843

СОВМЕСТНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ Co_3O_4 И ПРОДУКТА
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРМАНГАНАТА
КАЛИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СОЖЖЕНИЯ
И ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ПРИ МИКРООПРЕДЕЛЕНИИ
УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и М. А. БАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 13 III 1972

Предложен новый вариант определения углерода и водорода в органических соединениях, содержащих кроме С, Н, О также галоген, S и N. Последние элементы и их соединения, образующиеся при сжигании органических соединений, поглощаются в трубке для сжигания продуктом термического разложения перманганата калия и Co_3O_4 , которые кроме того, как известно, являются хорошими катализаторами сжигания. Точность определения углерода и водорода $\pm 0,2\%$ абс.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Предложенная Вечержой и Синеком [1,2] Co_3O_4 в качестве катализатора сжигания в технике элементного анализа органических соединений при микроопределении углерода и водорода, получила широкое применение под названием катализатора Вечержы. Однако ни Вечержа, ни другие авторы, пользовавшиеся Co_3O_4 в качестве катализатора сжигания, не обнаружили его поглотительных свойств.

Исследования, ведущиеся в нашей лаборатории, показали, что Co_3O_4 при $400\text{--}700^\circ$ количественно поглощает окислы серы и превращается в CoSO_4 [3, 4, 5]. Co_3O_4 нами применялась одновременно в качестве катализатора сжигания и поглотителя окислов серы. Таким образом в нашей лаборатории разработан новый весовой метод совместного микроопределения углерода, водорода и серы [5].

Ранее было показано [6], что получающийся при нагревании KMnO_4 до $900\text{--}1000^\circ$ продукт его термического разложения, осажденный на асбесте, является хорошим катализатором сжигания и при $400\text{--}450^\circ$ количественно поглощает галогены, их соединения и кислотные окислы, мешающие определению углерода и водорода. Были разработаны новые методы совместного микроопределения С, Н, F [7]; С, Н, S [8]; С, Н и галогенов [9,10]; С, Н, S и галогенов [11]; С, Н, Hg и галогенов [12].

Предлагаемое нами одновременное использование каталитических и поглотительных свойств Co_3O_4 и продукта термического разложения перманганата калия дает возможность определить с большой точностью углерод и водород в органических соединениях самой различной структуры и состава.

Экспериментальная часть

Расположение катализатора в трубке для сожжения и нагревательных печей дано на рисунке. Мы исследовали влияние температуры слоя Co_2O_4 , скорости подачи кислорода и продолжительности сожжения на полноту окисления органических соединений.

Методика проведения анализа. В носовой части кварцевой трубки помещается асбестовая пробка толщиной в 2—3 мм, затем гранулы из асбеста, покрытые продуктом термического разложения перманганата калия длиной 50 мм, вновь асбестовая пробка толщиной 2—3 мм, затем слой Co_2O_4 длиной в 100 мм и опять асбестовая пробка. К носику трубки непосредственно присоединяются аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода. Перед началом работы проводят холостой опыт.

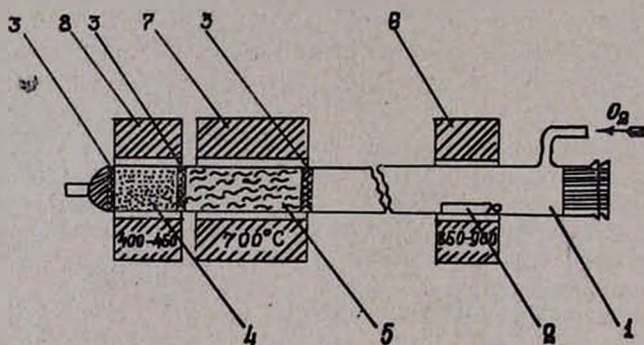


Рис. 1 — кварцевая трубка для сожжения; 2 — кварцевая пробирка с навеской вещества; 3 — асбестовая пробка; 4 — продукт термического разложения перманганата калия на асбесте (длина 50 мм); 5 — Co_2O_4 (длина 100 мм); 6 и 8 — электropечи типа МАГ-6р; 7 — электropечь типа МА-СН.

Поглотительные аппараты взвешивают, затем вновь присоединяют к трубке для сожжения и приступают к сожжению вещества.

Навески (3—7 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. Пробирки с навеской помещают в трубку для сожжения. Сожжение веществ и вытеснение продуктов сожжения из трубки производят как обычно и при 850—900°. Часть трубки для сожжения, где помещается продукт термического разложения перманганата калия, нагревали электropечью МАГ-6р до 400—450°. При этой температуре продукт термического разложения перманганата калия количественно поглощает мешающие определению углерода и водорода элементы и их соединения, и получаются данные анализа углерода и водорода, близкие к теоретическим. Часть трубки с Co_2O_4 нагревали до 500—800°. Сожжение органических веществ проводили пропусканием тока кислорода с различной скоростью и временем. В качестве при-

мера приводятся данные анализов сульфаниловой кислоты. Тем же закономерностям подчиняется целый ряд других органических соединений. Результаты анализов некоторых веществ приводятся в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Сульфаниловая кислота $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, % C=41,57, % H=4,04
Время сжигания 15–20 мин

Темпер. нагрев. Co_2O_4 , °C	Скорость тока кислорода, мл/мин	Навеска, мг	C, %		H, %		
			найдено	разница	найдено	разница	
500	8–10	4,588	41,88	+0,31	4,10	+0,06	
		5,235	41,37	-0,20	4,45	+0,41	
	10–15	3,717	41,20	-0,37	4,38	+0,34	
		3,987	41,35	-0,22	3,80	-0,21	
	15–20	5,181	41,98	+0,41	4,55	+0,56	
		3,111	42,00	+0,43	4,05	+0,01	
600	8–10	3,999	41,90	+0,33	4,05	+0,01	
		4,391	41,95	+0,38	4,14	+0,10	
	10–15	4,340	41,88	+0,31	3,86	-0,18	
		5,693	41,80	+0,23	4,00	-0,04	
	700	8–10	5,352	41,48	-0,09	3,84	-0,20
			3,951	41,50	-0,07	4,00	-0,04
10–15		5,508	41,50	+0,03	4,34	+0,30	
		6,000	41,85	+0,28	4,15	+0,11	
15–20	5,840	41,23	-0,29	4,20	+0,16		
	5,563	41,69	+0,12	4,22	+0,18		
	20–25	5,338	41,31	-0,26	4,31	+0,27	
		4,480	41,25	-0,38	4,31	+0,27	
800	8–10	5,164	41,40	-0,18	3,85	-0,19	
		4,743	41,70	+0,13	3,93	-0,11	
	10–15	4,251	41,88	+0,31	4,30	+0,26	
		5,006	41,65	+0,08	4,20	+0,16	
	15–20	4,750	42,37	+0,80	4,54	+0,50	
		5,120	42,40	+0,83	4,39	+0,35	

Таблица 2

Вещество	Время сожж., мин	Темпер. нагрев. Co_2O_4 , °C	Скорость тока кислорода, мл/мин	Навеска, мг	C, %		H, %	
					най-дено	раз-ница	най-дено	раз-дено
Антрацен $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH})_2$ % C=94,26, % H=5,74	15–20	700	8–10	3,530	94,32	+0,06	5,83	+0,09
				3,638	94,19	-0,07	5,64	-0,10
ClCH_2COOH % C=25,39, % H=3,17	15–20	700	8–10	5,329	25,12	-0,27	3,31	+0,14
				3,198	25,18	-0,21	3,05	-0,12
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ % C=41,79, % H=2,48	15–20	700	8–10	3,651	41,50	-0,29	2,72	+0,24
				5,751	41,80	+0,01	2,56	+0,08
$(\text{CF}_2-\text{CF})_n$ % C=21,00, % H=0,00	15–20	700	8–10	4,181	23,80	-0,20	0,00	0,00
				3,185	24,10	+0,10	0,15	+0,15
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NJ}$ % C=37,35, % H=7,77	20–25	700	8–10	4,194	37,31	-0,04	7,73	-0,04
				5,938	37,65	+0,30	7,85	+0,08
$(\text{CH}_3)_2\text{NJ}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$ $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ % C=35,14, % H=5,85	20–25	700	8–10	3,425	35,24	+0,10	6,03	+0,18
				4,300	35,29	+0,15	5,80	-0,05

Обсуждение результатов

Для полного сжигания органических соединений, содержащих азот, серу, фтор, хлор и бром, необходимо 15—20 мин. При быстром сжигании йодсодержащих органических соединений продукт термического разложения перманганата калия не успевает количественно связать йод, который задерживается в поглотительных аппаратах, для воды и углекислого газа; вследствие этого получаются повышенные результаты анализа углерода и водорода. Поэтому сжигание йодсодержащих органических соединений надо проводить медленно, в течение 20—25 мин. Наблюдения показали, что при нагревании Co_3O_4 до 500—600° данные для углерода и водорода получаются ниже теоретических, т. к. в трудноокисляющихся органических веществах, например в тефлоне, углерод количественно не окисляется. При нагревании Co_3O_4 до 800° при большой скорости тока кислорода (15—25 мл/мин) данные углерода и водорода во многих случаях получаются выше теоретических. Это объясняется тем, что элементы и их соединения, мешающие определению углерода и водорода, не успевают долго соприкоснуться с катализатором сжигания и, не поглощаясь в трубке для сжигания, выходят и задерживаются в поглотительных аппаратах для воды и углекислого газа. Поэтому Co_3O_4 должна нагреваться до 700°. В этом случае продукты пиролиза количественно окисляются, и данные углерода и водорода получаются с ошибками в пределах допустимого. Оптимальная скорость тока кислорода 8—15 мл/мин, что обеспечивает полное удержание в трубке элементов и их соединений, мешающих определению углерода и водорода.

Предлагаемое совместное использование при микроопределении углерода и водорода в качестве катализатора сжигания Co_3O_4 и продукта термического разложения перманганата калия устраняет недостатки, имеющиеся при их раздельном использовании, обеспечивает как полное окисление органических соединений, так и количественное поглощение элементов и их соединений, мешающих определению углерода и водорода. Использование Co_3O_4 в качестве катализатора устраняет зону окисления впереди слоя продукта термического разложения перманганата калия, сокращает длину слоя от 10 до 5, устраняет использование специального поглотителя для галогенов и окислов азота.

Точность определения углерода и водорода $\pm 0,20\%$ абс. Продолжительность анализа 35—40 мин. Одна загрузка трубки для сжигания достаточна для 140—150 микроопределений.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱՄԵԱՆԻ ԵՎ ԶՐԱՄԻ
ՄԻԿՐՈՐՈՇՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ Co_3O_4 -Ի ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՄԱՆԳԱՆԱՏԻ
ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԱՐԳԱՄԻՔԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄ, ՈՐՊԵՍ
ԱՅՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ ԵՎ ԿԼԱՆԻԶՆԵՐ

Ա. Ա. ԱՐԲԱՆՄՅԱՆ և Մ. Ա. ԲԱԼՅԱՆ

Առաջարկված է C, H, O, F, Cl, Br, I, S և N պարունակող օրգանական միացությունների մեջ ածխածնի և ջրածնի միկրոորոշման նոր տարբերակ:

Ածխածնի և ջրածնի որոշմանը խանգարող տարրերը և նրանց միացութիւնները այրման խողովակում կլանվում են կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման արգասիքներով և Co_3O_4 -ով: Վերջինս միայն կլանում է ծծումբի օքսիդները: Կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման արգասիքը և Co_3O_4 -ը միաժամանակ հանդիսանում են այրման կատալիզատորներ: Այրման խողովակում տեղադրվում է կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման արգասիքը և Co_3O_4 համապատասխանաբար 50 և 100 մմ երկարութիւնը շերտով, իրարից բաժանված ասրեստյա խցանով:

Անալիզի տևողութիւնը՝ 35—40 րոպե, հողովակի մեկ լցվածքը բավարարում է 140—150 միկրորոշման Ածխածնի և ջրածնի որոշման բացարձակ ճշտութիւնը $\pm 0,20\%$ է:

THE SIMULTANEOUS USE OF Co_3O_4 AND THERMAL DESTRUCTION PRODUCTS OF POTASSIUM PERMANGANATE AS COMBUSTION CATALYSTS AND ABSORBENTS IN THE DETERMINATION OF CARBON AND HYDROGEN IN ORGANIC COMPOUNDS

A. A. ABRAHAMIAN and M. A. BALYAN

A modified method for micro determination of carbon and hydrogen in organic compounds has been proposed. The elements and the compounds interfering in the determination of carbon and hydrogen are adsorbed by the thermal destruction products of potassium permanganate and Co_3O_4 which act as combustion catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. L. Synek, M. Večeřa, Chem. listy, 51, 551 (1957).
2. M. Večeřa, L. Synek, Chem. listy 51, 2266 (1957).
3. A. A. Абрамян, Автореф. докт. дисс., Изд. ЕГУ, Ереван, 1970.
4. С. М. Аташян, Автореф. канд. дисс., Изд. ЕГУ, Ереван, 1970.
5. С. М. Аташян, А. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 24, 673 (1971).
6. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
7. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Р. С. Саркисян, Г. Л. Галстян, Арм. хим. ж., 19, 859 (1966).
8. А. А. Абрамян, А. А. Кочарян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 20, 25 (1967).
9. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 20, 29 (1967).
10. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 20, 191 (1967).
11. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 21, 111 (1968).
12. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 21, 115 (1968).