

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ  
 ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ, ОСАЖДЕННОГО НА АСБЕСТЕ  
 ИЛИ ПЕМЗЕ, В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА СОЖЖЕНИЯ  
 И ПОГЛОТИТЕЛЯ ПРИ ЭЛЕМЕНТНОМ АНАЛИЗЕ  
 ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 II 1973

Разработан новый вариант микроопределения углерода и водорода, а также совместного микроопределения углерода, водорода и галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях, содержащих C, H, O, N, Cl, Br, I, F, S, P и Se с использованием в качестве катализатора сжигания и поглотителя продукта термического разложения перманганата калия (ПТРПК), осажденного на асбесте или пемзе.

Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

Ранее нами было показано [1], что ПТРПК, осажденный на асбесте, является не только катализатором сжигания но и хорошим поглотителем гетероэлементов и их соединений, мешающих определению углерода и водорода. Слабым местом данного метода являлась необходимость создания для полного сжигания специальной окислительной зоны перед слоем катализатора при помощи электропечи длиной в 100 мм, нагреваемой до 850—900°.

Дальнейшие наши исследования показали, что введение в трубку для сжигания осажденного на асбесте или пемзе [2] слоя ПТРПК длиной в 150—200 мм, нагреваемого до 400—450°, полностью обеспечивает количественное окисление органических соединений. Таким образом устраняется необходимость создания специальной окислительной зоны. В настоящей работе проведено микроопределение углерода и водорода, а также совместное микроопределение углерода, водорода и галогенов в органических соединениях с использованием по этому видоизмененному методу осажденного на асбесте или пемзе ПТРПК без создания окислительной зоны. Поглотитель на пемзе выгодно отличается от поглотителя на асбесте простотой и легкостью приготовления. Использование же пемзы вместо кварца облегчает извлечение катализатора из фарфоровой чашки после прокаливания в муфельной печи.

Таблица 1

Вещество	Навеска, мг	С, %			Н, %		
		вычислено	найдено	погрешность (абс. %)	вычислено	найдено	погрешность (абс. %)
Антрацен	3,360	94,26	94,47	+0,21	5,74	5,60	-0,14
	3,340		94,53	-0,27		6,02	+0,28
	3,760		93,97	-0,29		5,57	-0,17
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	3,582	42,12	42,36	+0,24	6,48	6,50	-0,02
	3,642		42,35	+0,23		6,28	-0,20
	3,882		42,40	+0,28		6,30	-0,18
ClCH <sub>2</sub> COOH	5,290	25,39	25,65	+0,26	3,17	3,05	-0,12
	4,160		25,29	-0,10		3,44	+0,27
	4,510		25,45	+0,06		3,47	+0,30
BrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	3,818	41,79	41,88	+0,09	2,48	2,60	+0,12
	5,033		41,80	+0,01		2,75	+0,27
	5,520		41,55	-0,24		2,35	-0,13
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>4</sub>	4,268	12,90	13,06	+0,16	1,08	0,99	-0,09
	5,935		12,64	-0,26		0,97	-0,11
	5,065		12,60	-0,30		1,34	+0,26
Тефлон	5,035	24,00	24,22	+0,22	0,00	0,27	+0,27
	4,120		24,18	+0,18		0,19	+0,19
	5,900		23,80	-0,20		0,00	0,00
H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	5,520	41,57	41,55	-0,02	4,04	4,14	+0,10
	5,400		41,38	-0,19		4,34	+0,30
	3,318		41,85	+0,28		4,27	+0,23
CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	3,670	15,79	15,63	-0,16	5,26	5,28	+0,02
	4,118		15,80	+0,01		5,35	+0,09
	5,060		16,00	+0,21		5,40	+0,14
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3 \\   \\ \text{I}^- \end{array}$	4,710	28,47	28,45	-0,02	4,41	4,46	+0,05
	4,080		28,23	-0,24		4,30	-0,11
	3,500		28,70	+0,23		4,59	+0,18
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	5,214	37,35	37,47	+0,12	7,78	8,01	+0,23
	4,345		37,59	+0,24		8,01	+0,23
	4,642		37,60	+0,25		7,87	+0,09

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора-поглотителя. ПТРПК, осажденный на асбесте, готовился по [1]. Для получения ПТРПК, осажденного на пемзе, в фарфоровой чашке готовилась смесь предварительно размельченных до 0,5—1,0 мм зернышек пемзы с перманганатом калия в соотношении 3:1, при перемешивании добавлялось небольшое количество дистиллированной воды, затем чашка оставлялась в сушильном шкафу 3—4 часа при 200—250°, после чего прокаливалась в муфельной печи 15—20 час. при 960—1050°.

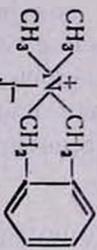
Таблица 2

Вещество	Навеска, мг	С, %			Н, %		
		вычислено	найдено	погрешность (абс. %)	вычислено	найдено	погрешность (абс. %)
CICH <sub>2</sub> COOH	4,130	25,39	25,57	+0,18	3,17	3,27	+0,10
	5,400		25,27	-0,12		3,14	-0,03
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	4,750	47,13	47,11	-0,02	2,41	2,58	+0,17
	3,400		47,03	-0,10		2,59	+0,18
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2HCl	3,890	55,99	55,99	0,00	5,44	5,29	-0,15
	3,880		55,94	-0,05		5,27	-0,17
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	4,272	12,90	13,27	+0,37	1,08	1,13	+0,05
	4,160		13,12	+0,22		1,34	+0,26
BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3,950	41,79	41,87	+0,08	2,48	2,77	+0,29
	4,020		41,93	-0,14		2,76	+0,26
CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4,880	15,90	15,61	-0,29	5,33	5,20	-0,13
	4,760		15,82	-0,02		5,05	-0,28
H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	4,330	41,57	41,73	+0,16	4,04	4,15	+0,11
	4,920		41,66	+0,11		4,13	+0,09
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> } SeCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> }	5,800	34,71	34,99	+0,28	3,30	3,06	-0,24
	4,225		34,83	+0,12		3,19	-0,11
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P	4,850	82,44	82,50	+0,06	5,72	5,41	-0,31
	4,672		82,52	+0,08		5,48	-0,24
Тетрафлон	6,225	24,00	24,18	+0,18	—	—	—
	3,790		23,94	-0,06		—	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	4,480	37,35	37,15	-0,20	7,77	8,00	+0,23
	4,560		37,25	-0,10		7,90	+0,13
Антрацен	3,670	94,24	94,21	-0,03	5,76	5,48	-0,28
	4,400		94,39	+0,15		5,60	-0,16
Сахароза	5,670	42,12	42,21	+0,09	6,68	6,57	-0,11
	5,330		42,33	+0,21		6,79	+0,11

### Выполнение анализов.

а) Микроопределение углерода и водорода. Определение углерода и водорода проводилось на стандартной установке. Носовая часть трубки для сжигания закрывалась пятимиллиметровым слоем асбеста, насыпался слой поглотителя длиной в 15 см, завершаемый асбестовым тампоном. До выполнения анализов слой катализатора-поглотителя нагревался 20 мин. при 800—900° в быстром токе кислорода (35—50 мл/мин). Во время анализов слой нагревался электропечью типа МА-2/14 до 450—500°, а в случае содержащих соединений до 400—450°. Кварцевая пробирка с навеской вещества (3—6 мг) вводилась в трубку. Сжигание производилось электропечью типа МА-Г/6р при 800—900° в токе кислорода со скоростью 12—15 мл/мин. Продолжительность анализов 35—40 мин. Ошибка определений углерода и водорода ±0,30% абс.

Таблица 3

Вещество	Навеска, мг	C, %			H, %			галоген, %		
		вычислено	найдено	погрешность (абс. %)	вычислено	найдено	погрешность (абс. %)	вычислено	найдено	погрешность (абс. %)
$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	5,720 4,330	25,39	25,63 25,45	$\pm 0,24$ $\pm 0,06$	3,17	3,30 2,99	$\pm 0,13$ $-0,18$	37,56	37,43 37,61	$-0,13$ $\pm 0,05$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	5,090 5,940	12,90	13,20 13,09	$\pm 0,30$ $\pm 0,19$	1,08	1,28 0,99	$\pm 0,20$ $-0,09$	86,02	85,79 86,11	$-0,23$ $\pm 0,09$
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	5,240 5,120	56,80	56,50 56,66	$-0,30$ $-0,14$	5,91	5,83 5,68	$-0,08$ $-0,23$	23,66	23,51 23,77	$-0,15$ $\pm 0,11$
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	2,720 3,462	41,79	41,94 41,78	$\pm 0,15$ $-0,01$	2,48	2,70 2,47	$\pm 0,22$ $-0,01$	39,80	39,73 40,01	$-0,07$ $\pm 0,21$
	4,020 4,127	45,63	45,90 45,76	$\pm 0,27$ $\pm 0,13$	5,57	5,75 5,69	$\pm 0,18$ $\pm 0,12$	43,98	43,71 43,64	$-0,22$ $-0,29$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Br}^-$	3,030 4,192	37,35	37,21 37,51	$-0,14$ $\pm 0,16$	7,77	7,74 7,99	$-0,03$ $\pm 0,22$	49,41	49,12 49,25	$-0,29$ $-0,16$

Результаты анализов ряда веществ с использованием ПТРПК, осажденного на асбесте, приведены в табл. 1, а на лемзе — в табл. 2.

б) Совместное микроопределение углерода, водорода и галогенов. При совместном микроопределении углерода, водорода и галогенов использовалась обычная трубка для сжигания с гильзой [3]. Донушко гильзы закрывалось асбестовым тампоном и вся суженая часть ее засыпалась поглотителем. Сжигание вещества проводилось по [4]. Углерод и водород определялись весовым способом, а галогены — объемным [4]. Ошибка определений углерода, водорода и галогенов  $\pm 0,30\%$  абс. Результаты анализов приведены в табл. 3.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԷԼԵՄԵՆՏԱՅԻՆ ՄԻԿՐՈԱՆԱԼԻԶՈՒՄ  
ԿԱԼԻՌՄԻ ՊԵՐՄԱՆԳԱՆԱՏԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՊՐՈԴՈՒԿՏԻ,  
ՆՍՏԵՑՐԱՍՏ ՊԵՄՋԱՅԻ ՎՐԱ, ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ԱՅՐՄԱՆ  
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԵՎ ԿԼԱՆԻԶ

Ա. Ա. ԱԲՐԱՄՅԱՆ, Հ. Ա. ՄԵՂՐՈՅԱՆ, Ա. Ա. ՔՈՉԱՐՅԱՆ և Ա. Ս. ՔԵՎՈՍՅԱՆ

Առաջարկված է օրգանական միացութիւններում ածխածնի և ջրածնի, ինչպես նաև ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների (Cl, Br, I) որոշման միկրո-  
հղանակի նոր տարբերակ: Որպես այրման կատալիզատոր և որպես ածխածնի  
ու ջրածնի որոշմանը խանգարող հետերոէլեմենտների և նրանց միացութիւն-  
ների կլանիչ օգտագործվել է կալիումի պերմանգանատի ջերմաչին քայքայման  
պրոդուկտը՝ նստեցրած ասբեստի կամ պեմզայի վրա: Պիմզան՝ որպես կրո-  
ղի օգտագործումը կվարցի հետ համեմատած ունի այն առավելութիւնը, որ  
հեշտացնում է կատալիզատորի պատրաստման տեխնիկան, փոքրացնում է  
կատալիզատորի արժեքը և մեծացնում է ծառայման ժամանակամիջոցը:

Ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների որոշման բացարձակ ճշտութիւնը  
0,30% է:

## THE USE OF THE THERMAL DESTRUCTION PRODUCT OF POTASSIUM PERMANGANATE PRECIPITATED ON PUMICES STONE AS A CATALYST AND ABSORBER IN THE ELEMENTAL MICROANALYSIS OF ORGANIC COMPOUNDS

A. A. ABRAMIAN, H. A. MEGHROYAN, A. A. KOCHARIAN  
and A. S. TEVOSSIAN

A new modification for the determination of carbon and hydrogen, as well as of carbon, hydrogen and halogens (Cl, Br, J) has been proposed. The thermal destruction product of potassium permanganate precipitated on pumice has been used as the combustion catalyst and absorber for halogens and halogen containing compounds, for nitrogen and sulfur oxides.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, Р. А. Мегррян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
2. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 13, 695 (1958).
3. Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 12, 526 (1957).
4. А. А. Абрамян, Р. А. Мегррян, Арм. хим. ж., 20, 191 (1967).