

МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VI 1972

Предложен новый вариант микроопределения галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях с использованием в качестве окислителя и поглотителя галогенов продукта термического разложения перманганата калия, осажденного на кварце. Окисление осуществляется в пробирках из тугоплавкого стекла при 400—600° в течение 20—40 мин. Хлор и бром определены меркурометрически, а йод—аргентометрически. Абсолютная погрешность определений не превышает $\pm 0,3\%$.

Табл. 2, библиографических ссылок 5.

Известно [1, 2], что продукт термического разложения перманганата калия является не только поглотителем галогенов (Cl, Br, I), но и хорошим катализатором сжигания. В продолжение этих исследований разработан способ определения галогенов в органических соединениях различного строения и элементного состава.

Экспериментальная часть

Приготовление продукта термического разложения перманганата калия, осажденного на зернистом кварце, описано ранее [3]. Окисление ведется в открытых (при содержании галогена $< 50\%$) или запаянных (при большем содержании галогена, а также при анализе легколетучих веществ) пробирках из тугоплавкого стекла длиной в 150—180 мм с диаметром 10—12 мм.

Навеска исследуемого соединения добавляется к продукту термического разложения перманганата калия и пробирка нагревается в муфельной печи типа МА-6К 20—40 мин. при 400—600°.

Широкие интервалы температуры и продолжительности нагревания обусловлены составом и структурой анализируемых соединений.

Выделяющиеся галогенсодержащие продукты разложения реагируют с окислами калия и марганца, находящимися в составе катализатора-поглотителя, образуя соответствующие галогениды. После обработки содержимого пробирки дистиллированной водой галогенид-ионы определяются объемным методом [4].

Навески твердых веществ (1,5—8 мг) берутся по разности, а жидких—при помощи стеклянных капилляров, после чего они помещаются

в пробирки для сожжения с заранее насыпанным слоем катализатора-поглотителя, осажденного на зернистом кварце, толщиной в 2 см (приблизительно 2 г). Затем добавляется катализатор-поглотитель в таком количестве, чтобы высота наполнения составляла 2/3 части пробирки, входящей в секцию муфельной печи, приблизительно 4,5—5 г.

После окончания окисления содержимое пробирки переносится в воронку для фильтрования, пробирка несколько раз промывается дистиллированной водой, осадок на фильтре также тщательно промывается малыми количествами дистиллированной воды, фильтрат собирается в конической колбе. К фильтрату добавляются HNO_3 и H_2O_2 . Хлор и бром-ионы определяются меркурометрически, а йод-ионы—аргентометрически [4,5]. Каждое определение при серийных анализах требует 20—30 мин. (табл. 1,2).

Обсуждение результатов

Исследования велись в направлении поиска оптимальных температуры и времени окисления при минимальном количестве катализатора-поглотителя. Для определения оптимального количества катализатора-поглотителя была проведена серия опытов с монохлоруксусной кислотой (табл. 1).

Опыты по микроопределению галогенов (Cl, Br, I) проводились с органическими соединениями различного состава и строения. Были выявлены оптимальные условия окисления в зависимости от содержания галогена в веществе. Оказалось, что при содержании галогенов меньше 50% требуется температура в 450—550° и 20—25 мин. При большем содержании галогенов оптимальная температура 600°, а время 40—45 мин. В этих условиях галогенсодержащие органические соединения успевают полностью разложиться, однако воспроизводимых данных не получается, т. к. некоторая часть продуктов сожжения улетучивается из реакционной зоны, не успевая полностью окислиться и поглотиться катализатором-поглотителем. Это осложнение устраняется проведением сожжения в запаянных пробирках. Открывание их не сопряжено с трудностями, имеющимися при других методах микроопределения галогенов, поскольку давление внутри пробирки приблизительно равно внешнему. Во избежание многократного запаивания и открывания пробирок можно пользоваться пробирками со шлифовыми пробками.

Обобщая сказанное, мы приходим к выводу, что предложенный вариант микроопределения галогенов обладает рядом преимуществ по сравнению с имеющимися, например, с методом Шенигера. Они заключаются в возможности применения метода к веществам: а) трудно разлагающимся, например, полимерным; б) с высоким процентным содержанием галогена; в) взрывающимся при горении в кислороде (1000°). Кроме того, кварц, на котором осаждается катализатор-поглотитель, может быть использован многократно, что удешевляет стоимость анализа.

Таблица 1

Зависимость точности определения хлора в хлоруксусной кислоте от температуры, времени разложения и количества катализатора-поглотителя (в открытых пробирках), % Cl=37,59

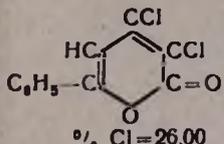
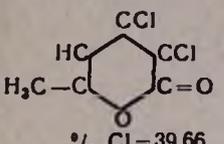
Температура сожжения, °С	Время сожжения, мин	Кол-во катализатора-поглотителя, г	Навеска, мг	Галоген, %	
				найдено	отклонение (абс. %)
300	10	2-2,5	7,945	36,03	-1,56
			8,550	35,55	-2,04
			5,030	36,74	-0,85
300	15	2-2,5	7,852	36,59	-1,00
			8,195	36,49	-1,10
			6,850	36,45	-1,14
300	20	2-2,5	7,490	37,71	+0,12
			7,562	38,32	+0,73
			7,735	37,70	+0,11
400-450	10	2-2,5	8,500	37,46	-0,13
			6,500	36,78	-0,81
			5,050	37,46	-0,13
400-450	15	2-2,5	4,310	38,12	+0,53
			5,120	37,38	-0,21
			5,630	37,15	-0,44
400-450	20	2-2,5	6,510	37,41	-0,18
			7,345	37,19	-0,40
			7,440	37,49	-0,10
400-450	10	4,5-5,0	4,120	37,64	+0,05
			7,072	37,42	-0,17
			6,110	37,80	+0,21
400-450	15	4,5-5,0	4,660	37,49	-0,10
			5,130	37,37	-0,22
			5,210	37,56	-0,03
450-500	20	4,5-5,0	5,408	37,58	-0,01
			5,052	37,69	+0,10
			6,220	37,45	+0,14

Таблица 2

Количественное определение галогенов в органических веществах с использованием продукта термического разложения перманганата калия

Вещества	Температура сожжения, °С	Время сожжения, °С	Кол-во катализатора-поглотителя, г	Навеска, мг	Галогены, %	
					най-дено	откло-нение (абс. %)
1	2	3	4	5	7	7
$ \begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ (\text{CH}_2)_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{S}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \text{S}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} \right. \cdot 2\text{HCl} \\ \parallel \\ \text{NH} \\ \text{\% Cl=28,28} \end{array} $	450-500	20	4,5-5,0	9,080 7,320 7,400	28,49 28,22 28,59	+0,21 -0,06 +0,31

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
$(C_6H_4NH_2)_2 \cdot 2HCl$ % Cl = 27,96	450—500	20	4,5—5,0	5,600 5,550 7,410	27,90 27,85 27,66	—0,06 —0,11 —0,30
 % Cl = 26,00	450—500	20	4,5—5,0	4,090 4,200 7,590	25,87 26,07 26,25	—0,13 —0,07 —0,25
 % Cl = 39,66	450—500	20	4,5—5,0	7,450 6,590 9,550	39,79 39,52 39,40	+0,13 —0,14 —0,26
диаддукт-6-метил-3,4-ди- хлорпирона-2 с малеино- вой кислотой $C_{13}H_8Cl_2O_4$ % Cl = 21,45	450—500	15	4,5—5,0	5,050 4,620 4,770	21,27 21,40 21,35	—0,18 —0,05 —0,10
BrC_6H_4COOH % Br = 39,80	550—600	20	4,5—5,0	7,230 5,840 6,070	39,79 39,99 39,58	—0,01 +0,19 —0,22
6-метил-3,4-дибромпирон-2 $C_8H_6Br_2O_2$ % Br = 59,70	550—600	25	4,5—5,0	3,300 3,320 2,900	59,65 59,73 59,71	—0,05 +0,03 +0,01
йодистый-2-метил, 2-этил- изоиндольный $C_{16}H_{18}IN$ % I = 43,93	450—500	20	4,5—5,0	4,000 3,350 4,410	43,82 44,01 43,95	—0,11 +0,08 +0,02
$(C_2H_5)_2NI$ % I = 49,41	550—600	30	4,5—5,0	4,100 3,500 3,820	49,47 49,36 49,20	+0,06 —0,05 —0,21
$CCl_3-CCl_2-COOH^*$ % Cl = 72,02	450—500	40	4,5—5,0	1,600 2,093 2,070	71,80 70,05 68,55	—0,22 —1,97 —3,47
CCl_3-CCl_2-COOH % Cl = 72,02	550—600	40	4,5—5,0	1,850 1,650 3,280	72,25 72,24 72,01	+0,23 +0,22 —0,01
CCl_4 % Cl = 92,20	550—600	40	4,5—5,0	3,025 2,850 2,785	92,23 92,15 91,95	+0,03 —0,05 —0,25
$C_6H_4Br_2$ % Br = 86,02	550—600	40	4,5—5,0	3,910 3,500 3,500	85,92 86,24 85,84	—0,10 +0,22 —0,18

* При сожжении CCl_3-CCl_2COOH навески умышленно взяты меньше, чем в остальных случаях. При взвешивании пользовались весами типа ВЛМ-20М. Результаты анализа при 550—600° воспроизводимы.

ՀԱՆՈՒՅՆՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՐԲԱՄՅԱՆ, Հ. Ա. ՄԵՂՐՈՅԱՆ և Ա. Ս. ԹԵՎՈՍՅԱՆ

Առաջարկված է օրգանական միացություններում հալոգենների (Cl, Br, I) միկրոորոշման մի նոր սարքերակ, որի դեպքում, որպես օքսիդիչ և հալոգենների կլանիչ օգտագործվել է կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման պրոդուկտը՝ նստեցրած հատիկավոր կվարցի վրա: Օրգանական միացությունների օքսիդացումը տարված է ապակյա դժվարահալ փորձանոթում 400—600°-ում 10—40 րոպե տևողությամբ МА-6К տիպի մուֆելային վառարանում: Յուրյց է սրված, որ եթե օրգանական միացությունը պարունակում է մինչև 50% հալոգեն, ապա նրա օքսիդացումը կարելի է տանել բաց փորձանոթում, 50% -ից ավելի հալոգեն պարունակելու դեպքում քայքայումը պետք է տանել զոդված ապակյա փորձանոթում: Օքսիդացումից հետո ջրը և բրոմը սրոշում են մերկուրիմետրիկ եղանակով, իսկ յոդը՝ արգենտոմետրիկ: Առաջարկված տարրերակով կարելի է կատարել մասսայական որոշում: Յուրաքանչյուր որոշման համար պահանջվում է 20—30 րոպե: Բացարձակ ճշտությունը է ±0,3% է:

THE MICRODETERMINATION OF HALOGENS IN ORGANIC COMPOUNDS

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

A new variant for the determination of halogens (Cl, Br, I) in organic compounds is suggested where the thermal destruction product of potassium permanganate precipitated on quartz is used as the oxidizing and halogen adsorbing agent. Oxidation was carried in glass tubes at 400--600° for 10--40 minutes. Chlorine and bromine were determined by mercurimetric and iodine by argentometric methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Абрамян, P. A. Мегроян, A. A. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
2. A. A. Абрамян, A. A. Кочарян, Арм. хим. ж., 20, 515 (1967)
3. A. A. Абрамян, P. A. Мегроян, P. C. Саркисян, P. A. Галстян, Арм. хим. ж., 19, 859 (1966)
4. A. A. Абрамян, P. A. Мегроян, A. A. Кочарян, Арм. хим. ж., 20, 29 (1967).
5. A. A. Абрамян, P. A. Мегроян, Арм. хим. ж., 20, 191 (1967).