

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.846+543.848

СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА И ГАЛОГЕНОВ
(Cl, Br, I) В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 III 1974

Предложен новый вариант совместного микроопределения азота и галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях с применением в качестве источника кислорода порошка перманганата калия, продукт термического распада которого служит катализатором сжигания и поглотителем галогена (Cl, Br, I) и их соединений. Точность определения азота и галогенов (Cl, Br, I) $\pm 0,20$ абс. %.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

В настоящее время известно весьма ограниченное число методов совместного определения азота и галогенов в органических соединениях. Некоторые из них основываются на нагревании или сплавлении органического вещества с металлами Na [1], K [2], Mg [3], сплавом Дебарда [4, 5] или силицидом магния [6], в результате чего азот определяется либо титриметрически в виде CN^- [1, 2], либо в виде NH_3 в диффузионном приборе [3—6]. Другие методы основываются на сжигании органического вещества с окислами металлов (например с $MgO + NiO$ [7] при совместном определении фтора, хлора и азота [7] и с MnO_2 при совместном определении азота и хлора [8]), служащими в качестве катализаторов сжигания и поглотителей галогенов и их соединений. Азот выделяется в свободном состоянии и определяется газометрически. Галогены во всех случаях определяются объемным способом.

Нами предложен новый вариант совместного определения азота и галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях с использованием в качестве источника кислорода порошка перманганата калия, продукт термического распада которого служит катализатором сжигания и поглотителем галогенов и их соединений.

Экспериментальная часть

При совместном микроопределении азота и галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях сжигание вещества проводится в атмосфере-

ре чистого углекислого газа. Поэтому в качестве источника углекислого газа использован сухой лед, помещенный в 2-литровый сосуд Дьюара, плотно закрывающийся пробкой с двумя отводными трубками, снабженными краниками. Одна из трубок служит для соединения сосуда с трубкой для сжигания. Вторая трубка П-образной формы вводится в мензурку с водой и служит в качестве предохранителя.

Наполнение кварцевой трубки для сжигания производится как описано в [9]. Длина слоя восстановленной металлической меди взята почти вдвое больше, чем по Дюма-Преглю для обеспечения длительности работы слоя, т. к. в нашем методе при разложении перманганата калия выделяется кислород, излишек которого (т. е. та часть, которая не расходуется на окисление органического вещества) должен связываться с восстановленной медью.

Подготовка трубки для сжигания к работе производится как обычно. Взятие навески перманганата калия и добавление зернистого кварца, сжигание навески и определение азота производятся по [9]. Сжигание проводится при 850—900°.

Серия опытов для выбора оптимальной температуры сжигания, проведенная на солянокислом бензидине, показала, что воспроизводимые результаты для азота и галогенов (Cl, Br, I) получаются в интервале 750—950°. При температурах ниже 750° не обеспечивается полного сжигания вещества, а выше 950° не были исследованы вследствие спекания содержимого пробирки. Сжигание веществ при 750—800° происходит медленно и требует больших затрат времени, поэтому более целесообразно производить его в интервале 850—900°.

Для определения содержания галогенов (Cl, Br, I) в органическом соединении содержимое пробирки количественно переносится дистиллированной водой в воронку с фильтром и несколько раз промывается дистиллированной водой с таким расчетом, чтобы фильтрат, собираемый в конической колбе, составлял приблизительно 30—40 мл. В фильтрат проходят ионы галогенов (Cl^- , Br^- , I^-). Для определения Cl^- или Br^- к фильтрату добавляют 3—4 капли перекиси водорода, 3—4 мл 0,1 н раствора HNO_3 и кипятят до объема 20 мл. Раствор охлаждают, содержание Cl или Br определяют меркуриметрическим методом. Для определения I^- к фильтрату добавляют 2 мл 10% раствора Na_2SO_4 , 1 мл CH_3COOH (1:2), 2 капли 0,5% водного раствора эозина и титруют 0,01 н раствором AgNO_3 .

Результаты анализов некоторых веществ приведены в таблице. Общая продолжительность анализа 30—40 мин, т. е. совместное определение азота и галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях занимает столько времени, сколько нужно только для определения азота.

Точность и надежность метода были проверены в широком диапазоне веществ с различным составом и структурой.

Таблица

Вещество	Навеска, г	%, N			%, Hal			
		вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница	
$\text{H}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ —  — NH_3^+Cl^-	3,550 4,160	10,89	10,95 10,82	+0,06 -0,07	27,62	27,49 27,42	-0,13 +0,20	
 NCH ₂ CH=C(CH ₂ Cl)CH=CH ₂	3,690 4,250	7,54	7,73 7,50	+0,19 -0,04	19,13	18,95 19,01	-0,18 -0,12	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	3,870 4,520	5,30	5,45 5,20	+0,15 -0,10	13,42	13,55 13,48	+0,13 +0,06	
 N ⁺ $\begin{cases} \text{CH}_2\text{COCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$ Br ⁻	3,895 3,860	4,86	5,06 4,94	+0,20 +0,08	27,78	27,72 27,60	-0,06 -0,18	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{Br}^-$ $\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	3,230 3,620	4,18	4,25 4,10	+0,07 -0,08	24,09	24,28 24,00	+0,19 -0,09	
 N ⁺ $\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{cases}$ Br ⁻	4,190 3,830	4,06	4,11 4,20	+0,05 +0,14	23,25	23,40 23,29	+0,15 -0,04	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{I}^-$ $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	4,135 3,640	4,33	4,50 4,36	+0,17 +0,03	39,31	39,14 39,36	-0,17 +0,05	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{I}^-$	4,150 4,510	5,44	5,34 5,29	-0,10 -0,15	49,41	49,37 49,30	-0,04 -0,11	
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	3,850 4,290	9,62	9,70 9,51	+0,08 -0,11	24,39	24,52 24,59	+0,13 +0,20	
I. H ₂ NC ₆ H ₄ SO ₃ H	3,400	7,50	3,50	3,65	+0,15	20,50	20,34	-0,16
II. CH ₂ ClCH ₂ COOH	4,100							
I.	3,710	7,660	3,95	4,09	+0,14	19,38	19,45	+0,07
II.	3,950							

ԱՋՈՏԻ ԵՎ ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

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

Առաջարկված է օրգանական միացություններում ազոտի և հալոգենների (Cl, Br, I) համատեղ միկրոորոշման նոր տարբերակ: Օր-

դանական միացությունը պիրոլիտիկ քայքայման են ենթարկում կվարցե խողովակում մաքուր ածխածնի դիօքսիդի մթնոլորտում: Միացության լրիվ օքսիդացումը ապահովելու համար հետազոտվող նյութի կշռանքի հետ խառնում են 25—30 մգ $KMnO_4$ -ի փոշի, որը հանդիսանում է թթվածնի աղբյուր, իսկ նրա ջերմային քայքայման պրոդուկտը որպես այրման կատալիզատոր և հալոգենների ու նրանց միացությունների կլանիչ: Օրգանական միացության այրումը տանում են Դյումա-Պրեգլի եղանակով ազոտի միկրոորոշման սարքում, միայն այն տարբերությամբ, որ վերականգնված պղնձի շերտի երկարությունը մոտ 2 անգամ մեծ է, քան Դյումա-Պրեգլի սարքումն է: Ազոտը որոշում են սովորական Դյումա-Պրեգլի եղանակով, իսկ հալոգենները՝ ծավալային եղանակով:

Որոշման տեղությունը 30—40 բոպե է: Ազոտի և հալոգենների (Cl, Br, I) որոշման բացարձակ ճշտությունը = 0,20% է:

SIMULTANEOUS MICRODETERMINATION OF NITROGEN AND HALOGEN (Cl, Br, I) IN ORGANIC COMPOUNDS

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

A new method of simultaneous microdetermination of nitrogen and halogen (Cl, Br, I) is described. Potassium permanganate is the source of oxygen and its thermal destruction product is used as an oxydation catalyst and absorbent of halogens (Cl, Br, I) and their compounds. Combustion is carried out in a Dumas-Pregle apparatus. Nitrogen is determined by the Dumas-Pregle method, and halogens are determined by volumetry.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Brawn, W. K. R. Musgrave, Anal. chim. Acta, 12, 29 (1955).
2. М. Н. Чумаченко, Р. А. Мухамедшина, Пробл. аналит. хим., «М», т. 1, 1970, стр. 164.
3. П. Н. Федосеев, В. Д. Осадчий, Изв. ВУЗ, Техн. легк. пром., 1969, 57.
4. В. М. Владимирова, П. Н. Федосеев, В. Д. Осадчий, Изв. ВУЗ, Техн. легк. пром., 1972, 51.
5. П. Н. Федосеев, В. М. Владимирова, В. Д. Осадчий, Изв. ВУЗ, Химия и хим. техн., 15, 1885 (1972).
6. В. Д. Осадчий, П. Н. Федосеев, Зав. лаб., 36, 1042 (1970).
7. Н. Э. Гельман, Н. И. Ларина, ЖАХ, 19, 593 (1964).
8. Iasufi Ito, Taisa Ueda, C. A., 61, 13874 (1964).
9. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян, ЖАХ, 30, 817 (1975)