

## МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА И СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА И ФТОРА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и А. Х. ХАНЗАДЯН

Институт органической химии АН Арм. ССР, Ереван

Поступило 23 III 1977

В литературе известны работы, посвященные совместному определению азота и фтора в органических соединениях [1—3]. В настоящей работе для определения фтора и совместного определения азота и фтора применен перманганат калия, являющийся источником кислорода. Продукт его термического распада, образующийся при сжигании, служит катализатором сжигания и поглотителем фтора и его соединений [4].

## Экспериментальная часть

Использована установка для микроопределения азота по методу Дюма-Прегля с той разницей, что отсутствуют переменное наполнение и второй слой окиси меди постоянного наполнения, считая от носовой части трубки для сжигания. Длина восстановленной металлической меди для поглощения избытка кислорода, образовавшегося при разложении  $KMnO_4$ , составляет 80 мм.

Порядок наполнения трубки для сжигания, начиная от носовой части, следующий: асбестовый тампон толщиной 2—3 мм, слой проволокообразной окиси меди длиной 70—100 мм, асбест в 2—3 мм, восстановленная медная сетка длиной 80 мм, асбест в 2—3 мм. Подготовка трубки к работе производится как обычно. Кварцевая пробирка заменена медной пробиркой стандартных размеров (длиной 70 мм и внутренним диаметром 5—6 мм), работающей длительно.

Навеска органического вещества (2,5—5 мг) помещается в медную пробирку, затем добавляется 1,5 г гранул искусственного корунда, покрытых 40—60 мг перманганата калия, и пробирка осторожно встряхивается для смешения навески с гранулами корунда [5]. Пробирку вводят в место, где обычно помещается сменяемое наполнение. Дальнейшая подготовка трубки к сжиганию производится как обычно.

Сжигание проводится электропечью типа МА-Г/6р при 850—950°. Постоянное наполнение нагревается до 650—700° электропечью типа МА-02/20. Разложение вещества проводят с предварительным пироли-

зом. Для этого передвигают электропечь против направления углекислого газа, начиная с открытого конца пробирки. Скорость передвижения должна быть такой, чтобы в азотомер за 1 сек. выходили 2—3 пузырька газа. Это достигается передвижением электропечи на несколько миллиметров за 2—3 мин. В этих условиях продолжительность сожжения составляет 15—20 мин. в зависимости от состава и структуры вещества, а также от величины взятой навески. Окончание анализа на азот проводят как обычно.

Для определения фтора содержимое пробирки переносят дистиллированной водой в коническую колбу емкостью 250 мл, куда помещают медную пробирку. Содержимое пробирки кипятят 3—5 мин., пробирку удаляют, предварительно тщательно промыв дистиллированной водой. Для растворения малорастворимых в воде фторидов ( $\text{CuF}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MnF}_2$ ), а также окислов марганца и меди раствор в колбе кипятят, добавляя небольшими порциями 4—5 мл 1,0 н  $\text{HNO}_3$  и 2,5—5 мл пергидроля. По охлаждении раствор нейтрализуют 1,0 н раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  в присутствии фенолфталеина. Выпадают осадки  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Для разрушения аммиачного комплекса меди к раствору при нагревании добавляют пергидроль. По охлаждении осадок отфильтровывают и несколько раз промывают горячей дистиллированной водой. Фильтрат выпаривают до 30—40 мл и после охлаждения добавляют 3 мл буферного раствора, доводя pH до 2,9—3,0. Затем добавляют 8—10 капель ализаринового красного С и титруют 0,025 н раствором  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  до перехода желтой окраски в розовую. Расчет процентного содержания фтора в исходном органическом соединении производят как обычно. Результаты анализов приведены в таблице. Ошибка определения азота и фтора  $\pm 0,15$  абс. %.

Для приготовления катализатора сожжения и поглотителя фтора и его соединений в фарфоровую чашку помещают 30 г гранул искусственного корунда с размерами частиц 0,5—1,0 мм, 0,8—1,2 г  $\text{KMnO}_4$ , добавляют несколько капель дистиллированной воды и тщательно перемешивают до получения однородной массы. Катализатор-поглотитель используют в воздушно-сухом состоянии. Использованный корунд после промывания и прокалывания может быть вновь употреблен для изготовления катализатора-поглотителя. Опыты показали, что оптимальная температура сожжения 850—950°. Понижение температуры до 750° не отражается на данных азота, они получаются воспроизводимыми, однако данные для фтора в большинстве случаев ниже теоретических. Применение кварца в качестве разбавителя [5] в данном случае исключается, т. к. фторорганическое соединение в большинстве случаев образует с кварцем  $\text{SiF}_4$ , который не полностью поглощается внутри пробирки. Поэтому при определении фтора кварц заменяется корундом, одновременно являющимся поглотителем фтора и его соединений. Медная сетка может служить для 200—300 определений. Точность и правильность метода проверены на ряде органических соединений с различной структурой (табл.).

Таблица

Микроопределение фтора и совместное микроопределение азота и фтора  
в органических соединениях (навеска 2,5–5 мг)

Вещество	n	N, %				F, %			
		вычислено	$\bar{x}$	S	$\epsilon$	вычислено	$\bar{x}$	S	$\epsilon$
Тефлон	9	—	—	—	—	76,00	75,82	0,149	$\pm 0,11$
$C_6H_5COOH^*$	8	—	—	—	—	44,81	44,92	0,162	$\pm 0,12$
$C_6H_5CF_3$	7	—	—	—	—	39,04	39,06	0,163	$\pm 0,14$
$\begin{array}{c} C_6H_5 \\   \\ (CF_3)_2C=C \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\   \quad   \\ C_6H_5 \end{array} C=C(CF_3)_2 \\   \\ C_6H_5 \end{array}$	7	5,53	5,56	0,159	$\pm 0,14$	45,06	45,20	0,082	$\pm 0,07$
$\begin{array}{c} CF_3 \\   \\ O_2NCF_2-C(NHCOC_6H_5)_2 \\   \\ CF_3 \end{array}$	10	10,07	10,13	0,132	$\pm 0,09$	22,78	22,87	0,118	$\pm 0,08$
$\begin{array}{c} CF_3 \\   \\ O_2NCF_2-C \begin{array}{c} \diagup C_6H_4OH \\ \diagdown OH \end{array} \\   \\ O \end{array}$	10	4,87	4,87	0,198	$\pm 0,13$	33,10	32,99	0,109	$\pm 0,04$
$\begin{array}{c} O \\    \\ (CF_3)_2CCICNHC_6H_5 \end{array}$	5	4,58	4,67	0,035	$\pm 0,04$	37,31	37,48	0,129	$\pm 0,14$
$\begin{array}{c} O \\    \\ C_6F_5CNHC_6H_5 \end{array}$	6	4,88	4,97	0,087	$\pm 0,08$	33,10	33,14	0,083	$\pm 0,08$
$\begin{array}{c} (CF_3)_2C=C-NC_6H_5 \\   \\ C-C=NC_6H_5 \\   \\ (CF_3)_2 \end{array}$	7	5,53	5,57	0,138	$\pm 0,12$	45,06	45,15	0,127	$\pm 0,11$

n — число определений,  $\bar{x}$  — среднее арифметическое значение, S — стандартное отклонение,  $\epsilon$  — абсолютная ошибка среднего арифметического результата.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Brown, W. K. R. Musgrave, Anal. Chim. Acta, 12, 29 (1955).
2. Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, М. Н. Чумаченко, Н. И. Ларина, ДАН СССР, 123, 468 (1958).
3. Н. Э. Гельман, Н. И. Ларина, ЖАХ, 19, 593 (1964).
4. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Р. С. Саркисян, Р. А. Галстян, Арм. хим. ж., 19, 859 (1966).
5. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян, ЖАХ, 30, 817 (1975).