

СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕМ АЗОТА И ГАЛОГЕНОВ
С АВТОМАТИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ
ТИТРОВАНИЕМ ИОНОВ ГАЛОГЕНОВ

А. Х. ХАНЗАДЯН и А. А. АБРАМЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 II 1978

Предложен метод совместного определения азота, фтора и других галогенов, заключающийся в пиролизе органического соединения перманганатом калия с последующим автоматическим потенциометрическим титрованием ионов фтора и галогенов. Ошибка определений $\pm 0,10\%$ абс.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Целью настоящей работы является разработка методики совместного определения азота, фтора и других галогенов на основе предложенных нами ранее методов [1—4] с разложением навески органического вещества в атмосфере двуокиси углерода в присутствии осажденного на корунде перманганата калия. Последний является источником кислорода, а продукт его термического распада, образующийся при сжигании—катализатором сжигания и поглотителем галогенов и фтора и их соединений, которые поглощаются также корундом и медной пробиркой. Азот определяется волюмометрически, а галогены—потенциометрически.

Экспериментальная часть

Пиролиз азот-, фтор- и галогенсодержащих органических соединений проводится по предложенному нами новому варианту метода Дюма-Прегля для микроопределения азота [1]. В качестве источника углекислого газа вместо аппарата Киппа применяют сосуд Дьюара с сухим льдом [2].

Навеска органического соединения (2,5—5 мг) помещается в медную пробирку [3], добавляется 1,5 г гранул искусственного корунда с осажденным на них перманганатом калия (40—60 мг), затем пробирка осторожно встряхивается для смешения навески с носителем.

Сжигание проводится по [4]. Температура сжигания 850—950°. Постоянное наполнение нагревается до 650—700°.

Определение азота производится волюмометрическим методом.

Определение фтора, хлора, брома и иода. Содержимое медной пробирки переносят бидистиллированной водой в коническую колбу емкостью в 250 мл, куда затем помещают и медную пробирку, содержимое которой кипятят 3—5 мин., пробирку удаляют, предварительно тщательно промыв бидистиллированной водой. Для растворения мало растворимых в воде фторидов (CuF_2 , $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$, AlF_3 , MnF_2), а также окислов марганца и меди раствор в колбе кипятят, добавляя небольшими порциями 4—5 мл 1,0 н HNO_3 и 2,5—5 мл пергидроля. По охлаждении переносят его в 100 мл мерную колбу. Носитель несколько раз промывают бидистиллятом с декантацией. Раствор собирают в мерной колбе и добавляют бидистиллят до метки. Для определения в две потенциометрические ячейки берут аликвотные части по 20 мл и титруют вручную или автоматически. Очередность определения фтора и других галогенов не играет роли. Ионы фтора титруют 0,01 н раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, а другие галогены—0,001 н раствором AgNO_3 .

Для количественного определения ионов фтора и галогенов потенциометрическим методом применяют автоматический импульсный титратор типа ОР-504 (Юпитер).

Опыты показали, что потенциометрическая ячейка, представляющая собой обычный химический стакан (емкость 200 мл, высота 70 мм и диаметр 70 мм), непригодна для нормального размещения электродов и потенциометрического титрования малых количеств растворов. Поэтому нами был использован конический стакан емкостью 150 мл, с верхним диаметром 80 мм, диаметром основания 35 мм и высотой 55 мм.

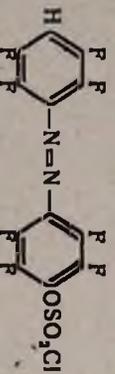
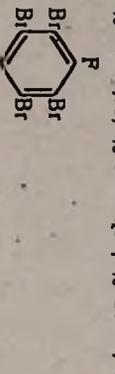
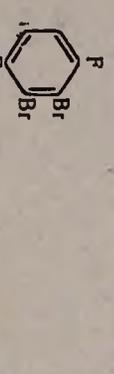
Конечная точка титрования определялась с помощью дифференциальной кривой.

Если определение фтора и других галогенов проводится не для серийных анализов, то рекомендуется потенциометрическое титрование проводить вручную, в случае же серийных анализов—автоматически. Количество милливольт, соответствующее конечной точке титрования и регистрируемое ламповым вольтметром, устанавливается на диске противонапряжения, и титрование остальных образцов производится автоматическим способом согласно инструкции.

Для титрования ионов фтора в качестве индикаторного электрода применялась металлическая платина, для титрования остальных галогенов—металлическое серебро, в качестве электрода сравнения в обоих случаях использовался насыщенный каломельный электрод.

Результаты анализа некоторых веществ приведены в таблице.

Таблица

Вещество	Навеска, мг	N		F				Галогены (Cl, Br, I)					
		найдено, %	ошибка, абс. %	расход $Tb(NO_3)_4$, мл	кол-во F в 20 мл, мг	общее к-во F в р-ре, мг	найдено, %	ошибка, абс. %	расход $AgNO_3$, мл	кол-во гал. в 20 мл, мг	общее к-во гал. в р-ре, мг	найдено, %	ошибка, абс. %
$(C_2F_4)_n$ % F=76,00	3,585	—	—	3,95	0,550	2,73	76,02	+0,02	—	—	—	—	—
	3,275	—	—	3,61	0,498	2,49	76,06	+0,06	—	—	—	—	—
$(CF_3)_2C=O$ % N=4,58; % F=34,51; % Cl=11,62	4,070	4,66	+0,08	2,20	0,303	1,52	37,29	-0,02	2,75	0,090	0,47	11,55	-0,07
	3,690	4,65	+0,07	2,00	0,276	1,38	37,39	+0,08	2,50	0,080	0,43	11,58	-0,04
 % N=6,35; % F=34,51; % Cl=8,06	2,720	6,42	+0,07	1,36	0,187	0,938	34,50	-0,01	1,29	0,040	0,22	8,11	+0,05
	2,620	6,41	+0,06	1,31	0,181	0,904	34,49	-0,02	1,25	0,043	0,21	8,15	+0,09
 % F=3,87; % Br=81,46	3,710	—	—	0,21	0,028	0,140	3,91	+0,04	7,85	0,604	3,02	81,40	-0,06
	4,285	—	—	0,24	0,033	0,165	3,86	-0,01	9,07	0,698	3,49	81,49	+0,03
 % F=8,83; % Br=74,42	3,490	—	—	0,45	0,062	0,310	8,89	+0,06	6,75	0,520	2,60	74,46	+0,04
	3,825	—	—	0,49	0,066	0,330	8,84	+0,01	7,30	0,569	2,84	74,38	-0,04
$(C_2H_4)_{10}NI$	I. 4,005	1,38	+0,08	2,34	0,320	1,62	21,31	+0,08	3,25	0,397	1,98	26,17	+0,08
	II. 3,570	1,35	+0,07	2,27	0,310	1,56	21,15	-0,02	3,18	0,378	1,94	26,20	+0,01
II. $(CF_3)_2C=C-NC_6H_5$	I. 3,925	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	II. 3,480	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$(CF_3)_2C=C-NC_6H_5$	I. 4,005	1,38	+0,08	2,34	0,320	1,62	21,31	+0,08	3,25	0,397	1,98	26,17	+0,08
	II. 3,570	1,35	+0,07	2,27	0,310	1,56	21,15	-0,02	3,18	0,378	1,94	26,20	+0,01

ԱԶՈՏԻ, ՖՏՈՐԻ ԵՎ ՀԱՎՈԳԵՆՆԵՐԻ (Cl, Br, I) ՀԱՄԱՏԵՂ
ՄԻԿՐՈՈՐՈՇՈՒՄԸ ՖՏՈՐԻ ԵՎ ՄՅՈՒՍ ՀԱՎՈԳԵՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ
ՊՈՏԵՆՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄ

2. Խ. ԽԱՆԶԱԴԻԱՆ Լ Ա. Ա. ԱԲՐԱՄԻԱՆ

Առաջարկված է օրգանական միացություններում ազոտի, ֆտորի և մյուս հալոգենների համատեղ որոշման եղանակ, նյութի կշռանքը (2,5—5,0 մգ) պղնձի փորձանոթում խառնում են 1,5 գ կորունդի հատիկների հետ, որի վրա նստեցված է 40—60 մգ կալիումի պերմանգանատ, նյութը այրում են 850—950°-ում մեր կողմից առաջարկված Դյումա-Պրեգլի եղանակով ազոտի որոշման նոր տարբերակով: Աղտոը որոշում են սովորական ծավալաչափման եղանակով: Փորձանոթի պարունակությունը հատուկ վերամշակման ենթարկելուց հետո որոշում են պոտենցիոմետրիկ եղանակով՝ օգտագործելով ՕՐ 504 տիպի հունգարական ավտոմատ իմպուլսային տիտրման սարքը:

Ազոտի, ֆտորի և մյուս հալոգենների որոշման բացարձակ սխալը $\pm 0,10\%$ է:

SIMULTANEOUS MICRODETERMINATION OF NITROGEN,
FLUORINE, AND OTHER HALOGENS (Cl, Br, J) USING
A POTENTIOMETRIC METHOD FOR HALOGEN DETERMINATION

A. Kh. KHANZADIAN and A. A. ABRAMIAN

A method of simultaneous microdetermination of nitrogen, fluorine, and other halogens in organic compounds has been proposed. A sample of the substance to be analysed (2.5—5.0 mg) was mixed with 40—60 mg of potassium permanganate deposited on 1.5 g of granulated corundum and placed in a copper tube. The combustion of the mixture was carried out at 850—950°C according to a new version of the Duma-Pregle's method for the microdetermination of nitrogen. The determination of nitrogen was accomplished volumetrically, while that of fluorine and other halogens was performed potentiometrically. The absolute error in the determination was in the order of $\pm 0.1\%$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, А. Х. Ханзадян, А. С. Тевосян, Арм. хим. ж., 30, 228 (1977).
2. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мезроян, ЖАХ, 30, 817 (1975).
3. А. Х. Ханзадян, А. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 31, 793 (1978).
4. А. А. Абрамян, А. Х. Ханзадян, Арм. хим. ж., 31, 790 (1978).