

2. Франковский В. А., Тарасевич В. Ю. — ЖАХ, 1989, т. 44, № 3, с. 503.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Фж., Тупс Э. — Органические растворители. М., ИЛ, 1958, 518 с.
4. Киприанов А. И. — Введение в электронную теорию органических соединений. Киев, Наукова думка, 1975, с. 192.
5. Теренин А. Н. — Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., Наука, 1967, с. 616.
6. Рао Р. Н. Р. — Электронные спектры в химии. М., Мир, 1964, с. 264.
7. Штерн Э., Тиммонс К. — Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М., Мир, 1974, с. 296.
8. Саввин С. Б., Кузин Э. Л. — Электронные спектры и структура органических реагентов. М., Наука, 1974, с. 278.
9. Гордон П., Грегори П. — Органическая химия красителей. М., Мир, 1987, с. 344.
10. Альбота Л. А., Альбота И. Л. — Укр. хим. ж., 1989, т. 55, № 3, с. 278.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 355—358 (1991 г.)

УДК 543.846

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В ГАЛОГЕН- И ГЕТЕРОАТОМСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ. IV.

Э. Г. ШАМАМЯН, С. М. АТАШЯН и М. Г. ВОСКАНЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 18 VI 1990

Продукт термического разложения перманганата калия предложен для использования в качестве катализатора сжигания и поглотителя для галогенов и их соединений, кислых оксидов, что дает возможность определить С и Н в органических соединениях, содержащих С, Н, О, N, S и Hg в закрытой системе при температуре 1000°.

Табл. 2, библиограф. ссылки 12.

В литературе имеются многочисленные работы, посвященные использованию разных катализаторов сжигания органических веществ для определения углерода и водорода [1—8]. Большое применение в качестве катализатора сжигания получил продукт термического разложения перманганата серебра [9]. Последний, Co_3O_4 [4] и Fe_2O_3 [5] служат также для частичного поглощения продуктов сжигания.

Ранее в качестве катализатора сжигания был предложен продукт термического разложения перманганата калия (ПТРПК) [10]. Авторами установлено, что он является не только лучшим катализатором сжигания, но и универсальным поглотителем. Каталитические свойства последнего нами были использованы для определения С и Н в С-, Н-, О-содержащих кристаллических органических соединениях окислительной деструкцией вещества путем быстрого его сжигания в закрытой системе при 1000° [11].

Как известно, продукт термического разложения перманганата калия при 450—500° в открытой системе количественно поглощает галогены и их соединения, кислые оксиды (NO_2 , SO_2 , SO_3), кроме CO_2

и H_2O . При повышении температуры до $750-800^\circ$ идет частичное разложение поглощенных веществ, что приводит к завышенным результатам анализа [12].

Было интересно изучить поведение универсального поглотителя при сжигании галоген- и гетероатомсодержащих органических соединений в условиях быстрого сжигания в закрытой системе при 1000° [11].

Возможность использования этого катализатора-поглотителя обосновывается тем, что при сжигании в приборе закрытой системы может не произойти изменения поглощенных веществ за 60 с. С этой целью нами проведен «слепой» опыт с использованием в качестве катализатора сжигания Cl-, Br-, N-, S-содержащих органических соединений. Без сжигания какого-либо органического вещества, соблюдая условия выполнения анализа, взвешивали поглотительные аппараты углерода и водорода. Выяснилось, что при минутном нагревании при 1000° разницы в весе поглотительных аппаратов почти нет, или она настолько незначительна, что не влияет на результаты анализа (табл. 1).

Таблица 1

Разница веса поглотительного аппарата, H_2O	Разница веса поглотительного аппарата, CO_2	Температура $^\circ C$
0,061	0,005	10,0
0,070	0,064	
0,049	0,070	
0,063	0,050	
0,067	0,082	
0,055	0,049	

Выяснив поведение поглотителя в «слепых» опытах, мы приступили к сжиганию галоген- и гетероатомсодержащих органических соединений. Поскольку при анализе галогенсодержащих органических соединений выделяющийся галоген является ингибитором реакции окисления углерода до двуоксида, нужно было вести поглощение галогенов в зоне окисления. Цель нашего исследования заключалась в применении такого катализатора-поглотителя. Нами проанализированы галогенсодержащие кристаллические и жидкие вещества. При сжигании жидких веществ возникли определенные трудности. Взятие навески и внесение ее в пробирку сжигания так, как это было предложено нами ранее для кристаллических веществ в алюминиевой фольге [11], нам не удалось. Для осуществления опыта навеску пришлось брать в специальных кварцевых коротких ампулах ($l=16$ мм, $d=3$ мм). Удовлетворительные результаты получены при сжигании вещества лишь в течение 60 с. Результаты анализа некоторых веществ приведены в табл. 2.

Определенный интерес представляет сожжение азотсодержащих органических соединений, при окислении которых образуются оксиды азота и элементарный азот. Азот вместе с током кислорода выходит, а оксид азота в присутствии кислорода переходит в NO₂. Образующийся NO₂, соединяясь с поглотителем, образует нитраты марганца и калия, что и было показано на примере с пикриновой кислотой, когда в присутствии катализатора-поглотителя произошло полное поглощение NO₂.

Таблица 2

Результаты микроопределения С и Н в различных кристаллических и жидких соединениях (л - 8—10, т - 3—5 мг)

Вещество	С				Н			
	Вычис. % С	\bar{X}	S	ϵ	Вычис. % Н	\bar{X}	S	ϵ
ClC ₁₂ H ₂₂ O ₂ OH	25,9	25,44	0,086	0,14	3,17	3,22	0,05	0,18
BrC ₈ H ₄ COOH	41,73	41,77	0,055	0,167	2,44	2,54	0,063	0,118
(NO ₂) ₂ C ₆ H ₂ OH	31,43	3,49	0,589	0,131	1,31	1,41	0,0399	0,089
CH ₂ -C=C-C-C-CH ₂ Cl Cl Cl Cl Cl Cl	24,91	4,9	0,073	0,10	1,37	1,50	0,066	0,159
(C ₈ H ₄ NH ₂) ₂ ·2HCl	56,03	56,11	0,07	0,164	5,44	5,47	0,066	0,151
H ₂ NC ₆ H ₄ CO ₂ H	1,57	41,73	0,0750	0,176	4,04	4,20	0,0463	0,411
C ₆ H ₄ Br ₂ Cl ₄	19,02	19,13	0,077	0,174	1,75	1,18	0,049	0,111
(CH ₃) ₂ C=CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ Br Br Br	21,19	21,24	0,0917	0,207	4,12	4,12	0,057	0,129
H ₂ C=C-C-C=C-CH ₂ Br Br Cl Cl Cl Cl	19,02	19,12	0,075	0,169	1,05	1,11	0,045	0,101

л - число определений \bar{X} - среднее арифметическое значение. S - стандартное отклонение, ϵ - абсолютная ошибка среднего арифметического результата.

При анализе серусодержащих органических соединений в вышеуказанных условиях показано, что за 60 с образуются сульфаты, которые далее не подвергаются изменению. Интересно отметить, что предлагаемый способ дает возможность определить С и Н в соединениях, содержащих одновременно Hg, N и S.

Таким образом, впервые показано, что катализатор-поглотитель (ПТРПК) при сожжении галоген- и гетероатомсодержащих соединений в закрытой системе при 1000° сохраняет каталитические и поглотительные свойства.

Экспериментальная часть

Методику определения, установку и подготовку прибора к анализу, а также сожжение проводили, как описано в работе [11]. Навеску органического вещества (3—5 мг) помещали в лодочку из алюминиевой фольги или кварцевый капилляр. Туда же вносили 35—

