Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX № 4

ХИМИЯ

А. В. РЯБОВ и Г. Д. ПАНОВА

О ПРИМЕНЕНИИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ПРИ АНАЛИЗЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 26 VI 1954)

Полярографический метод до сих пор не нашел широкого применения в области непредельных органических соединений, так как соединения, имеющие одну двойную или тройную связь, на ртутном капельном катоде не восстанавливаются. В то же время известно, что многие бромпроизводные, являющиеся продуктами бромирования непредельных органических соединений, восстанавливаются на ртутном капельном катоде, что сопровождается отщеплением атома галоида и переходом его в ионное состояние (1).

Целью данной работы являлось нахождение условий бромирования непредельных органических соединений, исследование поведения продуктов бромирования на ртутном капельном катоде и разработка методики количественного определения непредельных органических соединений путем их предварительного бромирования и последующего полярографирования бромированных продуктов. Были исследованы как газообразные непредельные соединения — этилен, пропилен, *н*-бутилен, хлористый винил и др., так и жидкие непредельные соединения — аллиловый спирт, дихлорэтилен, метилметакрилат, метакриловая кислота, бутилакрилат, бутилметакрилат и др.

Таблица 1

Исходн. концентр. аллил. спирта в растворе в мол/л × 10^3	Концентр. аллил. спирта, определ. по градуиров. графику в мол/л × 10	Относит. ошибка в %
1,5	1,55	+3,3
3,0	3,10	+3,3
4,5	4,60	+2,2
6,0	5,85	—2,5
7,5	7,65	+2,0
9,0	8,75	—2,8

Для выполнения поставленной задачи прежде всего необходимо было подобрать такие условия бромирования, которые обеспечили бы полноту реакции бромирования, достаточную растворимость бромпроизводного соединения в соответствующем растворителе — «фоне» — и отсутствие побочных реакций.

Из всех испытанных нами приемов наиболее приемлемым и отвечающим вышеизложенным требованиям оказался метод бромирования раствором брома в метаноле, насыщенном NaBr.

В каждом случае устанавливалась минимальная концентрация брома в растворе, применяющемся для бромирования, обеспечивающая полноту реакции.

Предварительно продукты бромирования непредельных соединений выделялись в чистом виде и идентифицировались по температуре кипения, показателю преломления, удельному весу и т. д. Последующее полярографическое исследование бромпроизводных заключалось в снятии кривых сила тока — напряжение, построении градуировочных графиков и определении полуволновых потенциалов при различных условиях. Вслед за полярографическим исследованием продуктов бромирования выяснялась возможность анализа непредельных соединений.

Таблица 2

Основные данные полярографического исследования непредельных органических соединений и продуктов их бромирования

Исходн. непредельное соединение	Продукт бромирования	Полуволновой потенциал в в		Предельный ток в μα (конц. —0,01*M*)		Условия полярографирования	
		исход. непред. соединение	бромиров. продукт	исходн. непред. соединение	бромиров. продукт	исходн. непред. соединение	бромиров. продукт
$CH_2—CH_2$	$CH_2Br—CH_2Br$	—	—1,38	—	2,4	—	1% Na_2SO_3 (20% метанол)
$CH_3—CH=CH_2$	$CH_3—CHBr—CH_2Br$	—	—1,27	—	3,5	—	1% Na_2SO_3 (50% метанол)
$CH_3—CH_2—CH=CH_2$	$CH_3—CH_2—CHBr—CH_2Br$	—	—1,41	—	1,9	—	То же
$CH_3\diagdown\diagup C=CH_2$ (CH_3)	$CH_3\diagdown\diagup CBr—CH_2Br$ (CH_3)	—	—1,00	—	3,2	—	0,1*н*-LiCl (30% этанол)
$CH_2=CHCl$	$CH_2Br—CHClBr$	—	—0,42	—	2,8	—	1% Na_2SO_3 (50% метанол)
$CH_2OH—CH=CH_2$	$CH_2OH—CHBr—CH_2Br$	—	—1,08	—	2,4	—	0,1*н*-LiCl (50% метанол)
$CHCl=CHCl$	$CHBrCl—CHBrCl$	—	—0,27	—	2,2	—	То же
$CH_2=C(CH_3)—COOCH_3$	$CH_2Br—CBr(CH_3)—COOCH_3$	—1,96	—0,08	2,2	3,3	0,1*н*-LiCl (30% этанол)	0,1*н*-LiCl (50% метанол)
$CH_2=C(CH_3)—COOH$	$CH_2Br—CBr(CH_3)—COOH$	—1,65	—0,29	1,09	3,4	0,1*н*-LiCl (50% метанол)	То же
$CH_2=CH—COOC_4H_9$	$CH_2Br—CHBrCOOC_4H_9$	—1,95	—0,14	1,9	1,76	0,01*н*-LiCl (20% этанол)	0,01*н*-LiCl (50% этанол)
$CH_2=C(CH_3)—COOC_4H_9$	$CH_2Br—CBr(CH_3)—COOC_4H_9$	—2,07	—0,15	1,97	1,3	0,01*н*-LiCl (30% этанол)	То же
$CH_2=CH—CN$	$CH_2Br=CHBr—CN$	—2,1	—0,2 1-я волна —1,1 2-я волна	3,87	1,76 1-я волна 3,51 2-я волна	0,005*н*-LiCl	» »

Для поглощения газообразных непредельных соединений раствором брома использовался несколько измененный газоанализатор для дымовых газов.

Методика исследования и анализ газообразных непредельных соединений состояли из следующих приемов. В поглотительный сосуд газоанализатора заливались 40 мл ~ 3 мол. раствора брома в метаноле, насыщенном NaBr. После поглощения определенного количества газообразного непредельного соединения содержимое поглотительного сосуда переливалось в мерную колбу на 100 мл. Для удаления избытка брома туда добавлялся 5—10% раствор аммиака до обесцвечивания раствора. Для предотвращения разогревания раствора аммиак приливался небольшими порциями при охлаждении колбы водой. Затем колба доливалась раствором индифферентного электролита соответствующей концентрации и производилось восстановление на ртутном капельном катоде.

Зная объем поглощенного газообразного непредельного соединения, приведенного к нормальным условиям, и объем полученного раствора бромированного продукта, определяли концентрацию продукта бромирования в полярографическом растворе, а следовательно, и количество поглощенного непредельного вещества. При определении концентрации бромпроизводного вещества в исследуемом растворе использовалась градуировочная кривая, полученная при полярографировании соответствующего бромсодержащего продукта.

Исследование жидких непредельных органических соединений в основном не отличалось от исследования газообразных соединений. Все измерения производились при $t = 20 \pm 0{,}2\,^{\circ}\mathrm{C}$. Величины силы тока соответствуют капилляру, для которого $m^{2/3} t^{1/6} = 1$. Каломельный электрод с насыщенным KCl принят за 0.

В табл. 1 в качестве примера, приведены результаты анализа аллилового спирта для ряда концентраций.

В табл. 2 представлены исследованные нами органические соединения и приведены основные данные восстановления на ртутном капельном катоде как исходных, так и бромированных соединений. Восстановление бутил- и метилметакрилатов было показано ранее рядом авторов ([2]).

Из табличных данных видно, что изложенный метод имеет большие возможности осуществлять исследование и анализ смесей непредельных органических соединений, что было нами проверено на ряде двухкомпонентных смесей.

Предлагаемый метод открывает возможность производить анализ как отдельных непредельных соединений, так и их различных смесей.

Бромированные непредельные органические соединения, обладающие различными значениями полуволновых потенциалов, анализируются обычными, принятыми в полярографии методами.

Число анализируемых непредельных соединений в смеси может быть расширено в тех случаях, когда отдельные компоненты восстанавливаются на ртутном капельном катоде не только после бромирования, но и в исходном состоянии.

Дальнейшее усовершенствование метода значительно расширит перечень непредельных органических соединений, анализируемых предлагаемым методом.

Горьковский государственный
университет

Поступило
26 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Б. Нейман, А. В. Рябов, Е. М. Шеянова, ДАН, 68, 1065 (1949).
[2] М. Б. Нейман, М. А. Шубенко, Зав. лаб., 14, 394 (1948).