

УДК 543.555.4, 546.171.75

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-159-166

З.Х. Караханян, В.С. Корзанов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Исследована возможность использования метода кондуктометрического титрования для определения содержания гексаметилентетрамина в водных растворах. Подтверждено проявление гексаметилентетрамина свойств однокислотного основания. Предпринята попытка оценки степени разложения гексаметилентетрамина в растворе после воздействия повышенной температуры.

Ключевые слова: гексаметилентетрамин; кондуктометрическое титрование

Z.H. Karakhanyan, V.S. Korzanov

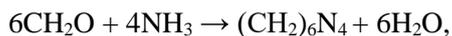
Perm State University, Perm, Russia

THE DEFINITION OF HEXAMETHYLENETETRAMINE CONTENT IN AQUEOUS SOLUTIONS BY CONDUCTOMETRIC TITRATION METHOD

We have investigated the possibility of using the method of conductometric titration to determine the content of hexamethylenetetramine in aqueous solutions. Confirmed the manifestation of geksametilentetramina properties odnomikronnogo base. An attempt to assess the degree of decomposition geksametilentetramina in aqueous solution after exposure to elevated temperature.

Keywords: hexamethylenetetramine; conductometric titration

Впервые гексаметилентетрамин (ГМТА) был получен А.М. Бутлеровым в 1859 г. взаимодействием сухого «диоксиметилена» (параформа) с газообразным аммиаком [1]. Позднее, в 1869 г., немецкий химик-органик А.В. Гофман предложил методику его получения при пропускании через водный раствор формальдегида газообразного аммиака [2] по общеизвестной реакции



предполагающей сложный механизм [3].

В 1899 г. Грасси и Мотта опубликовали способ получения ГМТА при обработке «триоксиметилена» концентрированным водным раствором аммиака. Взаимодействие протекало с большим выделением тепла. Раствор упаривался на водяной бане при постоянном добавлении раствора аммиака до сиропообразного состояния и обрабатывался абсолютным этиловым спиртом. Выход ГМТА составлял 70 % от теоретического [4].

Несмотря на большую эффективность метода Бутлерова, обеспечивающего высокий выход продукта (98 %), в настоящее время основная часть ГМТА в мире производится способом,

близким к методикам Гофмана и Грасси–Мотта: путем смешения водных растворов формальдегида и аммиака [5]. Меньшая производительность доминирующего способа (выход до 70 %) связана с разогреванием раствора при протекании реакции до 80°C, что приводит к деструкции ГМТА и загрязнению раствора продуктами разложения [2].

Потребность в больших количествах ГМТА вызвана существенными объемами его потребления при производстве фенолформальдегидных смол, каучука, фармацевтических препаратов, взрывчатых веществ [6]. Следовательно, контроль за содержанием ГМТА в реакционном растворе и степенью его разложения является актуальной задачей.

В производственных условиях содержание ГМТА и степень его разложения оцениваются довольно сложным методом «определения перманганатного числа гексаметилентетрамина», требующего тщательной подготовки, большого количества реактивов, посуды и оборудования [7].

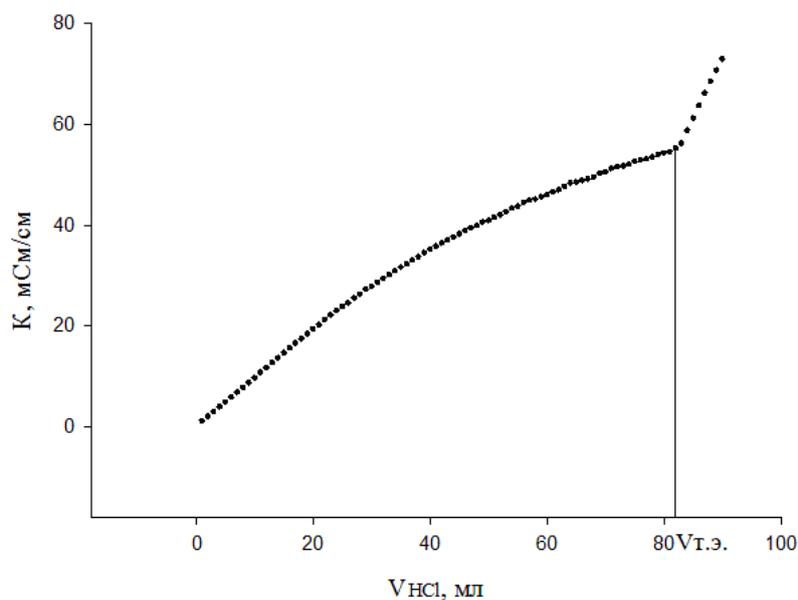


Рис. 1. Зависимость удельной электрической проводимости 40 %-ного раствора ГМТА от объема титранта

Метод кондуктометрического титрования позволяет существенно сократить временные и материальные затраты при оценке вышеуказанных характеристик. При проведении работы использовался кондуктометр METLER TOLEDO AGFE30. Титрование растворов с различной массовой долей ГМТА осуществлялось 1 М хлороводородной кислотой.

Полученные графики показывают, что точка эквивалентности однозначно определяется в

растворах различной концентрации (рис. 1 и 2), а ГМТА проявляет признаки одноосновного основания, что согласуется с литературными данными [4, 8].

Результаты кондуктометрического титрования были представлены в виде графика зависимости объема, пошедшего на титрование раствора хлороводородной кислоты от массовой доли ГМТА в растворе (рис. 3).

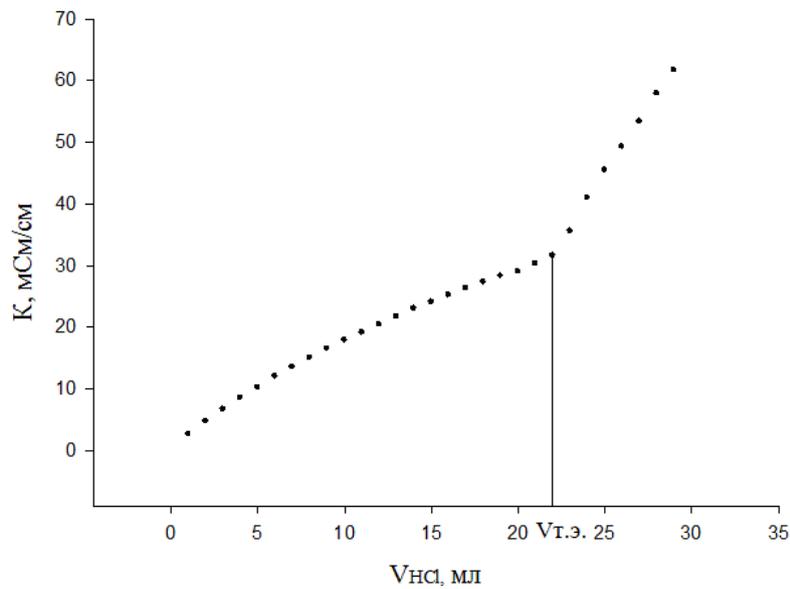


Рис. 2. Изменение удельной электрической проводимости 10 %-ного раствора ГМТА при добавлении раствора HCl

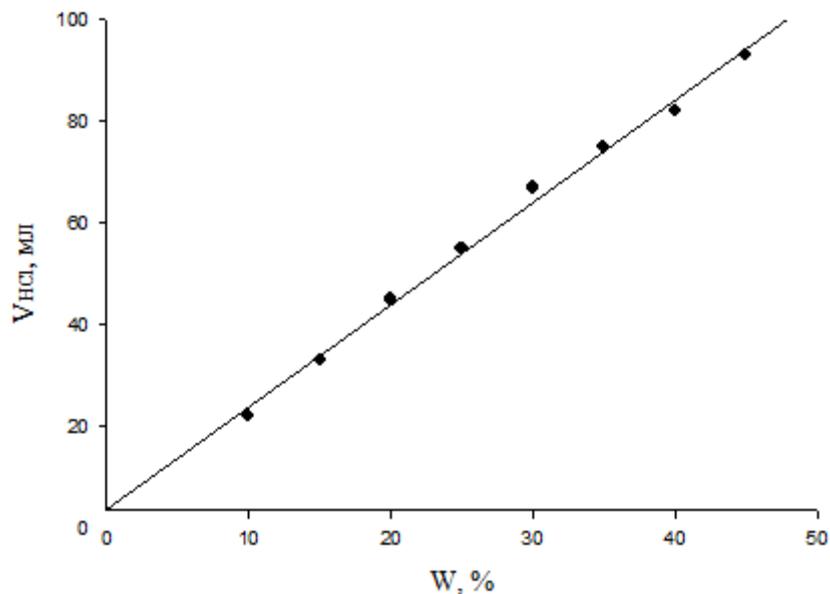


Рис. 3. Зависимость пошедшего на титрование объема 1М раствора HCl от содержания ГМТА

Видно, что обобщенная зависимость носит линейный характер, то есть метод кондуктометрического титрования позволяет достаточно точно определить содержание ГМТА в водном растворе.

Дальнейшему исследованию с использованием опробованной методики были подвергнуты растворы, полученные на различных стадиях производства ГМТА С-200 и V-400, которые подвергались нагреванию до 80°C. Было установлено что воздействие температур выше 35°C неизбежно приводит к частичному разложению ГМТА на амины различного состава, аммиак и

формальдегид [4]. Образующиеся побочные продукты, имеющие зачастую большие формульные массы, окрашивают раствор в цвета от желтого до коричневого и существенно ухудшают качество получаемого ГМТА.

Раствор С-200 был изъят из производственного цикла на начальной стадии, поэтому представляет собой прозрачную, неокрашенную жидкость. На титрование пошло 76 мл титранта (рис. 4). В результате кондуктометрического титрования выяснено, что концентрация ГМТА в растворе С-200 составляет 35,5 %.

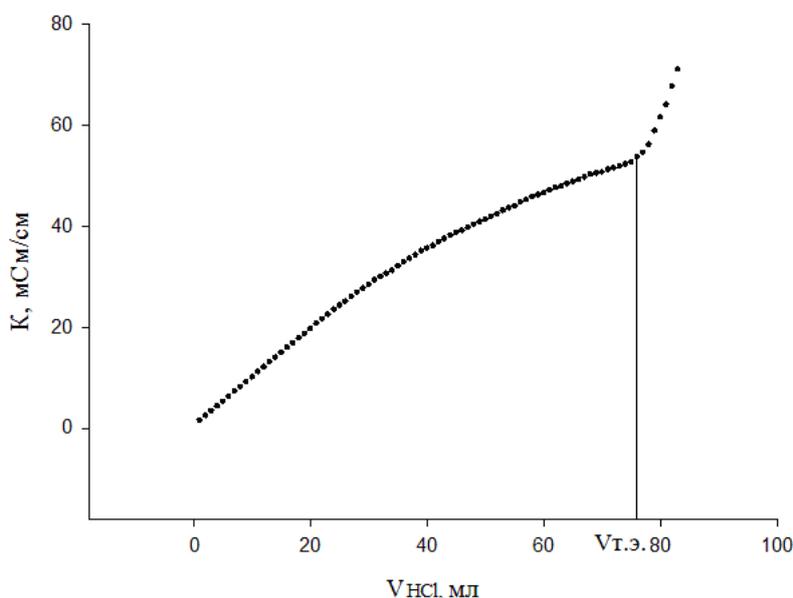


Рис. 4. Зависимость удельной электрической проводимости раствора С-200 от объема титранта

В отличие от предыдущего раствора, V-400 прошел несколько циклов, насытился продуктами распада ГМТА, вследствие чего приобрел коричневую окраску и был выведен из процесса для утилизации. Результаты титрования этого раствора показывают (рис. 5), что содержание основного продукта еще выше и составляет 39 %. Однако сложность отделения загрязняющих побочных продуктов от основного не позволяет извлечь из раствора достаточно чистый ГМТА.

Технологический процесс производства ГМТА предусматривает фильтрацию прошедшего несколько циклов раствора. Однако при больших объемах производимого продукта и неизбежном влиянии температуры, накопление загрязнителей происходит настолько быстро, что стадия фильтрации становится контролирующей, существенно замедляя скорость всего процесса. Для сохранения необходимой скорости допускается выведение из технологического цикла и утили-

зация загрязненного раствора, содержащего до 40 % основного продукта, что значительно снижает производительность. Проблема устранения потери ГМТА при утилизации загрязненного раствора требует своего решения путем усовершенствования процесса фильтрования. Повыше-

ние пропускной способности стадии фильтрования может быть осуществлено за счет использования более эффективных, легко возобновляемых фильтрующих материалов, что требует, в свою очередь, дополнительного исследования.

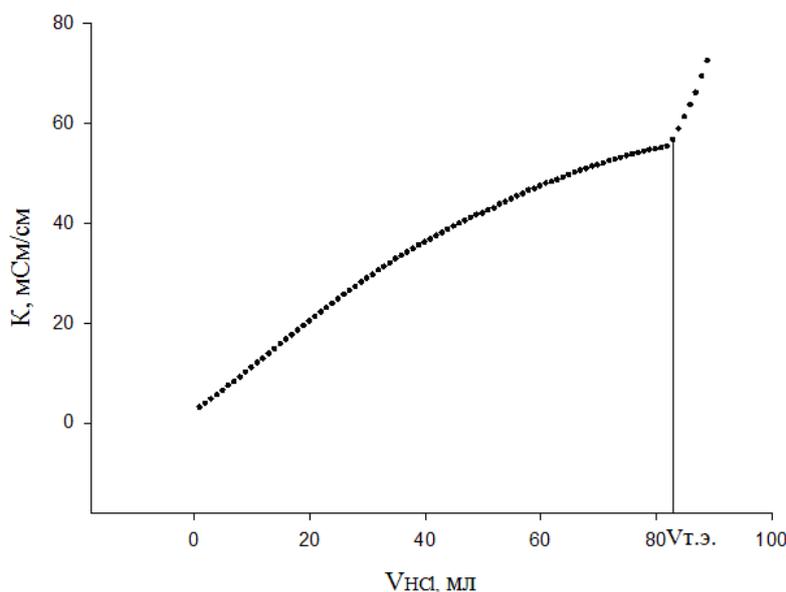


Рис. 5. Зависимость удельной электрической проводимости раствора V-400 от объема титранта

Наличие в загрязненном растворе аммиака и аминов ставит вопрос о степени их влияния на электрическую проводимость исследуемых сред и на точность определения содержания основного вещества. Для проверки возникшего вопроса и возможности оценки содержания примесей, большая часть которых проявляет свойства оснований, было проведено определение содержания ГМТА в модельном растворе, содержащем аммиак (рис. 6).

Несмотря на присутствие аммиака, возможность оценки содержания ГМТА сохраняется. Вид графика свидетельствует о первоочередном взаимодействии с титрантом аммиака, завершению которого соответствует первая слабовыраженная точка перегиба. Затем титрант расходуется на образование соли с ГМТА. Достижение точки эквивалентности сопровождается вторым

отчетливым перегибом на графике. Исходя из затраченных объемов титранта, определялось содержание компонентов раствора.

Сопоставление значений массовой доли ГМТА в производственных растворах, подвергавшихся воздействию высоких температур (для которых фактические значения определялись гравиметрически) со значениями, полученными при титровании, показывает вполне удовлетворительные результаты (см. таблицу). Видно, что присутствие загрязняющих примесей в производственных растворах приводит к небольшому превышению определяемого содержания ГМТА по отношению к действительному. Напротив, в модельном растворе с намеренно введенным аммиаком, определяемое содержание ниже фактического. Но во всех случаях относительная ошибка незначительна.

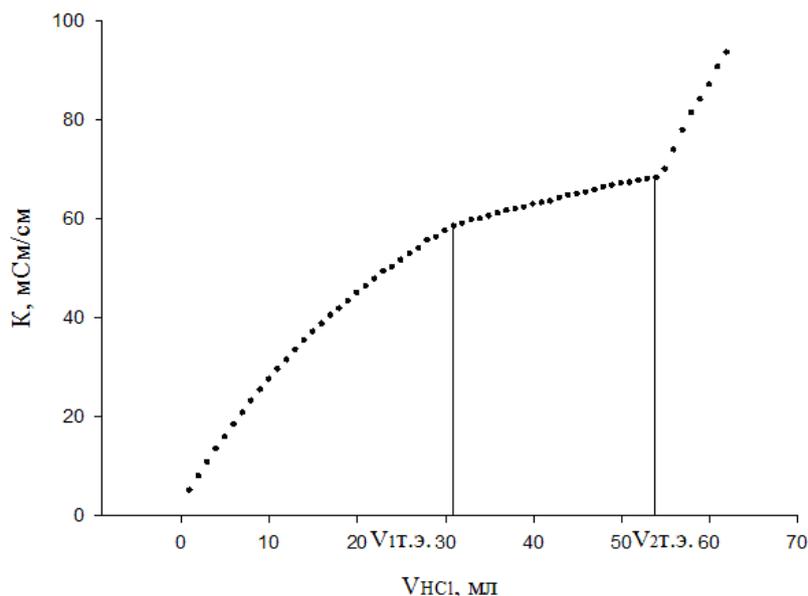


Рис. 6. Зависимость удельной электрической проводимости 14,59 % раствора ГМТА в присутствии NH₃ от объема титранта

Фактическая и определенная титрованием массовая доля ГМТА в растворах

Исследуемый раствор	ω факт., %	ω титр., %	Отн.ошибка, %
С-200	35,5	35,92	1,17
V-400	39,0	39,4	1,02
ГМТА с NH ₃	14,59	14,23	2,53

Результаты проведенной работы показывают:

- 1) метод кондуктометрического титрования прост в оформлении и по уровню точности пригоден для определения содержания ГМТА в производственных растворах;
- 2) присутствие в растворе загрязняющих примесей, проявляющих свойства слабых оснований, приводит к незначительному увеличению определяемого значения;

- 3) присутствие в растворе более сильного основания (аммиака) приводит к появлению дополнительной точки эквивалентности, что не мешает оценке содержания ГМТА, но несколько занижает определяемое значение.

Библиографический список

1. Арбузов А.Е. Краткий очерк развития органической химии в России. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 112 с.
2. Швицер Ю. Производство химико-фармацевтических и техно-химических препаратов. М.-Л.: ОНТИ НКТП СССР, Московская редакция химической литературы, 1934. 485 с.
3. Огородников С.К. Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 280 с.

4. Горст А.Г. Изготовление нитросоединений. Киев, 1940. 226 с.
5. Патент РФ № 2198887. Способ получения гексаметилентетрамина (уротропина) / Шадрин Д.В., Даут В.А., Ожегов А.И., Гусев А.Л., Авраменко Э.В., заявитель и патентообладатель ОАО «Метафракс». Оpubл. 20.02.2003.
6. Хмельницкий Л.И. Справочник по взрывчатым веществам. Ч. II. М., 1962. 842 с.
7. ГОСТ 1381-73. Уротропин технический. Технические условия. Введ. 1974-07-01. М.: Издательство стандартов. 1973.
8. Сугак Н.Ю. Уротропин: методические рекомендации к лабораторным занятиям для студентов специальностей 240301.65, 240302.65. Бийск: Алт. гос. техн. ун-т., 2014. 33 с.
3. Ogorodnikov, S.K. *Formal'degid* [Formaldehyde] (1984), Leningrad, Khimiya. (In Russ.).
4. Horst, A.G. *Izgotovleniye nitrosoyedineniy* [Manufacturing of nitro compounds] (1940), Kiev. (In Russ.).
5. Shadrin, D.V., Daut, V.A., Ozhegov, A.I., Gusev, A.L. and Avramenko, E.V., JSC «Metafrax». (2003) *Sposob polucheniya geksametilentetramina (urotropina)* [Method for the preparation of hexamethylenetetramine (urotropine)], Moscow, RU, Pat. 2198887.
6. Khmel'nitsky, L.I. *Spravochnik po vzryvchatym veshchestvam* [Handbook of explosives], Part II (1962), Moscow. (In Russ.).
7. USSR State Committee for Standards (1973) *GOST 1381-73. Urotropin tekhnicheskii. Tekhnicheskiye usloviya* [GOST 1381-73. Hexamethylenetetramine for industrial use. Specifications], Moscow, Standards Publishing House.
8. Sugak, N.Yu. *Urotropin: metodicheskiye rekomendatsii k laboratornym zanyatiyam dlya studentov spetsial'nostey 240301.65, 240302.65* [Urotropin: methodical recommendations to laboratory studies for students of specialties 240301.65, 240302.65] (2014), Biysk: Alt. State Tech. Univ. (In Russ.).

References

1. Arбузов, А.Е. *Kratkiy ocherk razvitiya organicheskoy khimii v Rossii* [Short essay on development of organic chemistry in Russia] (1948), Moscow, Leningrad, AS USSR. (In Russ.).
2. Shvitser, J. *Proizvodstvo khimiko-farmatsevticheskikh i tekhnokhimicheskikh preparatov* [Manufacture of chemical-pharmaceutical and techno-chemical substances] (1934), Moscow, Leningrad, ONTI NKTP USSR, Moscow edition of chemical literature. (In Russ.).

Об авторах

Караханян Зарине Хачатуровна
студент
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Корзанов Вячеслав Сергеевич
кандидат химических наук, доцент
кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности

About the authors

Karakhanyan Zarine Khachaturovna
student
Perm State University
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia

Korzanov Vyacheslav Sergeevich
Candidate of chemical sciences, associate professor
Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Security

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
KOR494@yandex.ru

Perm State University
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia
KOR494@yandex.ru

Информация для цитирования

Караханян З.Х., Корзанов В.С. Определение содержания гексаметилентетрамина в водных растворах методом кондуктометрического титрования // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 2. С. 159–166. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-159-166.

Karakhanyan Z.H., Karzanov V.S. Opredeleniye sodержaniya geksametilentetramina v vodnykh rastvorakh metodom konduktometricheskogo titrovaniya [The definition of hexamethylenetetramine content in aqueous solutions by conductometric titration method] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 159–166 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-159-166.