

А. А. Абрамян, А. А. Кочарян и А. Г. Карапетян

## Новый вариант метода определения азота по Дюма

Как известно, для определения азота в органических соединениях по методу Прегля-Дюма или модифицированным методом в качестве катализатора сжигания применяют окислы разных металлов:  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , гопкалит и др. Сравнительно широкое применение получила окись меди.

В основе всех модификаций метода Прегля-Дюма лежит или применение разных катализаторов сжигания, или же сокращение числа и длины их слоев. Катализатор сжигания является обязательной составной частью как постоянного, так и сменяемого наполнения. Из нескольких слоев постоянного наполнения хотя бы один является восстановленной медью или никелем, восстанавливающими окислы азота до элементарного азота.

Целью настоящей работы является упрощение постоянного наполнения трубки для сжигания сокращением числа и длины слоев, а главное — в исключении металлической меди или никеля, восстанавливающих окислы азота. Первая работа в этом направлении была проведена в 1958 г. Коршун и Чумаченко без употребления в окислительном слое восстановленной меди с постоянным наполнением, состоящим только из окиси меди. Возможность исключения восстановленной меди авторы объясняют тем, что азотсодержащие органические вещества при пиролитическом разложении не образуют окислов азота. С таким мнением мы не согласны.

Наши более чем годовые исследования над многочисленными органическими соединениями показали, что хорошие результаты получаются и без применения восстановителя окислов азота. Этому легко дать объяснение.

Известно, что при микроопределении азота в органических соединениях по методу Прегля-Дюма пиролитическое разложение веществ ведут в атмосфере углекислого газа. В этих условиях в результате неполного сгорания образуется окись углерода, которая, проходя через раскаленный слой катализатора сжигания, окисляется за счет кислорода катализатора сжигания, восстанавливая металл. Таким образом, состав катализатора сжигания меняется с первого же момента его использования, и постоянная и сменяемая части трубки сжигания состоят уже из окиси металлов и металла, т. е. того, что лежит в основе метода Прегля-Дюма.

Следовательно, совершенно отпадает необходимость употребления для восстановления небольшого количества окислов азота метал-

ла-восстановителя. Отсюда и упрощение постоянного наполнения. В новом варианте метода Прегля-Дюма, предлагаемого нами, постоянный слой состоит только из катализатора сожжения длиной в 80 мм. В нашем варианте ликвидирована также сменяемая часть трубки сожжения, что упрощает работу и сокращает продолжительность анализа до 45—50 минут вместо 95 минут по методу Дюма [1], т. е. вдвое. Явным преимуществом нашего варианта является и то, что нет необходимости иметь особые трубки сожжения. Для этой цели можно употреблять трубки, ранее использованные для определения углерода и водорода и вышедшие из строя, кварцевые пробирки, а также короткие (300 мм) кварцевые трубки по варианту Коршун и Чумаченко.

В качестве катализаторов сожжения нами использованы NiO и CuO. Применялись следующие варианты:

Постоянное наполнение	Сменяемая часть в самой кварцевой пробирке
CuO	CuO
CuO	NiO (по варианту Коршун и Чумаченко)
NiO	CuO
NiO	NiO

Сожжение вели в длинных (500 мм) и коротких (300 мм) трубках. Наиболее удачные результаты получены в сочетании NiO—NiO.

Анализировались амины, амиды, нитрилы, азиды, сульфамиды и нитросоединения. Для сравнения те же вещества подвергались сожжению по методу Прегля-Дюма и по варианту Коршун и Чумаченко. Полученные результаты приведены в таблице.

### Экспериментальная часть

**Наполнение трубки сожжения.** Чистую, высушенную трубку для сожжения заполняют следующим образом: при помощи стеклянной трубки к капиллярному сужению подводят предварительно прокаленный асбест и сжимают его до образования достаточно компактной пробки толщиной в 2 мм. В трубку засыпают NiO\* или CuO, предварительно прокаленную при 900—1000°, слоем в 80 мм. Чтобы этот слой был плотным, во время заполнения слегка постукивают по трубке. Вторая асбестовая пробка длиной в 2 мм завершает постоянное наполнение. Постоянное наполнение трубки сожжения нагревают электропечами типа МА—Г/6р при 650—700°. Сожжение ведут также электропечами типа МА—Г/6р при 850—900°. Схема трубки сожжения приведена на рисунке 1.

\* К 15%-ному водному раствору MgSO<sub>4</sub> примешивают такое количество NiO, пока не получается густая каша. Ее высушивают в сушильном шкафу при 110°, измельчают, отсеивают и гравулы, оставшиеся на ситах 1 и 2, прокаливают два часа при 900—1000°. После охлаждения хранят в банках с резиновой пробкой.

**Выполнение анализа.** По предложенному варианту азот определяют так же, как и по методу Прегля-Дюма. Берут навеску в 2—5 мг исследуемого вещества, смешивают с небольшим коли-

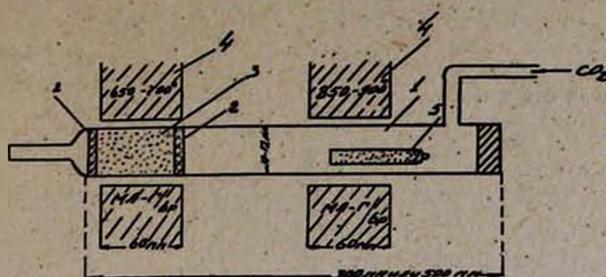


Рис. 1. 1—кварцевая трубка сожжения с боковой отводной трубкой для входа углекислого газа длиной в 500 мм и внутренним диаметром в 10—12 мм, 2—асбестовая пробка длиной в 2 мм, 3—гранулированная или проволочная длиной в 80 мм, 4—электропечи разъемные типа МА—Г/6р, 5—кварцевая пробирка длиной 70—90 мм и внутренним диаметром в 5—6 мм с навеской и с NiO или CuO.

чеством катализатора сожжения, который вновь сверху присыпают и одновременно слегка постукивают по пробирке для уплотнения слоя. Окислы наполняют так, чтобы слой был на 5—8 мм ниже открытого конца пробирки. В случае жидких веществ навеску берут в стеклянных капиллярах, помещаемых в кварцевую пробирку, заранее наполненную небольшим количеством NiO или CuO, откалывают нижний конец капилляра и добавляют еще NiO или CuO, как в первом случае, не доводя на 5—8 мм до верхнего открытого конца пробирки. Кварцевую пробирку помещают в трубку сожжения. Постоянное наполнение накаливают неподвижной электропечью, сохраняя температуру в пределах 650—700°. Из аппарата Киппа пропускают ток CO<sub>2</sub> до получения хороших микропузырьков, затем пропускание газа прекращают. Подвижной электропечью ведут сожжение при 850—900°, передвигая ее от открытого конца пробирки к закрытому. По выделению пузырьков судят о начале сожжения. По окончании сожжения, длящегося 15—18 минут, через трубку из аппарата Киппа вновь продувают CO<sub>2</sub> для вытеснения продуктов сожжения в азотомер. Вытеснение продолжается до слабого выделения микропузырьков, на что требуется примерно от 5 до 8 минут.

Углекислый газ из аппарата Киппа и окиси сменяемой части наполнения всегда содержат некоторое количество воздуха, который повышает результат анализа. Поэтому в каждом отдельном случае вносят поправку и ее вычитывают. Поправка обычно колеблется в пределах 0,015—0,020 мл. От этого исправленного объема отнимают 2% объема по Преглю (этим учитывается объем щелочи, смачивающей поверхность градуированной трубки азотометра) и получают истинный объем азота. Для поглощения CO<sub>2</sub> в азотомер наливают Известия XV, 3—2

Вещества	% N вычислено	По методу Дюма		Трубка сожжения длиной в 300 мм, постоянное наполнение $\text{CuO}$			
				в кварцевой пробирке $\text{CuO}$		в кварцевой пробирке $\text{NiO}$	
		% N найдено	разница	% N найдено	разница	% N найдено	разница
бензамид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	11,56	11,76	+0,20	11,58	+0,02	11,36	-0,20
		11,61	+0,05	11,31	-0,25	11,35	-0,21
ацетамид $\text{CH}_3\text{CONH}_2$	23,73	24,49	+0,76	26,33	+2,60	23,84	+0,11
		24,47	+0,74	28,47	+4,73	24,12	+0,39
сульфаниловая кислота $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	8,08	7,94	-0,12	8,29	+0,21	7,96	-0,12
		8,27	+0,19	7,99	-0,09	8,04	-0,04
бензотриазол $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$	35,29	35,26	-0,03	35,45	+0,16	35,11	-0,18
		35,64	+0,35	35,26	-0,03	35,58	+0,10
бензолсульфамид $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$	8,91	9,17	+0,26	9,29	+0,38	8,96	+0,05
		8,88	-0,03	9,57	+0,66	9,14	+0,23
пикрат 1,2-диметил-2-этил-4-кетодексагидрохинолина $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{H}_3\text{N}_4$	12,78	12,76	-0,02	12,95	+0,17	12,80	+0,02
		12,80	+0,02	12,83	+0,05	12,68	-0,10
пикрат 1,2,2-триметил-4-кетодексагидрохинолина $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_4$	13,20	13,03	-0,17	13,29	+0,09	13,01	-0,19
		13,08	-0,12	12,80	-0,40	12,98	-0,22
пикрат пергидро-1-этил-2,2-диметил-4-пиперидина $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_4$	13,20	13,37	+0,17	13,62	+0,42	13,56	+0,36
		13,42	+0,22	13,25	+0,05	13,47	+0,27
2,4-динитрофенилгидразон 1,2-диметил-(винил)-циклогексенил-(метил)-кетона $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$	15,65	15,37	-0,28	15,43	-0,22	15,83	+0,18
		15,66	0,00	15,62	-0,03	15,56	-0,09
1-нитрило-3-хлор-5-метоксибензол-2 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{CN}$	8,77	8,47	-0,30	8,60	-0,17	8,70	-0,07
		8,26	-0,41	8,63	0,14	8,81	+0,04

45%-ный водный раствор КОН. Постоянного наполнения хватает на 50 анализов. Полученные результаты приведены в таблице.

### Выводы

Предложен новый вариант метода Прегля-Дюма для определения азота в органических соединениях, несколько отличный от варианта Коршун и Чумаченко. В качестве катализатора сожжения применялись  $\text{NiO}$  или  $\text{CuO}$ . Постоянное наполнение состояло из  $\text{NiO}$  или  $\text{CuO}$  длиной в 80 мм. Очень хорошие результаты полу-

Таблица

Трубка сожжения длинной в 300 мм, постоянное наполнение NiO				Трубка сожжения длинной в 500 мм, постоянное наполнение SiO				Трубка сожжения длинной в 500 мм, постоянное наполнение NiO			
в кварцевой пробирке SiO		в кварцевой пробирке NiO		в кварцевой пробирке SiO		в кварцевой пробирке NiO		в кварцевой пробирке SiO		в кварцевой пробирке NiO	
% N найдено	разница	% N найдено	разница	% N найдено	разница	% N найдено	разница	% N найдено	разница	% N найдено	разница
12,60	+1,04	11,58	+0,02	11,91	+0,35	11,86	+0,30	11,86	+0,30	11,48	-0,08
12,30	+0,74	11,44	-0,12	12,00	+0,44	12,02	+0,46	11,89	+0,33	11,75	+0,19
23,87	+0,14	23,90	+0,17	23,70	-0,03	23,40	-0,33	24,24	+0,51	23,78	+0,05
24,30	+0,57	23,65	-0,08	23,62	-0,11	23,58	-0,15	24,13	+0,40	23,58	-0,15
8,05	-0,03	7,90	-0,18	7,94	-0,12	8,03	-0,05	8,19	+0,11	8,00	-0,08
8,38	+0,30	8,29	+0,21	8,26	+0,18	8,16	+0,08	8,42	+0,34	8,01	-0,07
35,60	+0,31	35,43	+0,14	35,65	+0,36	35,80	+0,51	35,45	+0,16	35,36	+0,02
35,23	-0,06	35,42	+0,13	35,16	-0,13	36,00	+0,71	35,61	+0,32	35,31	+0,02
9,07	+0,16	9,19	+0,28	9,20	+0,29	9,12	+0,21	9,10	+0,19	8,88	-0,03
9,00	+0,09	9,07	+0,16	9,18	+0,27	9,31	+0,40	8,91	0,00	9,00	+0,09
13,33	+0,55	12,59	-0,18	12,74	-0,04	12,82	+0,04	13,00	+0,22	12,77	-0,01
12,38	+0,40	12,79	+0,01	13,30	+0,52	13,05	+0,27	12,82	+0,04	12,70	-0,08
13,34	+0,14	13,10	-0,10	12,96	-0,24	13,18	-0,02	13,45	+0,26	13,48	+0,28
13,28	+0,08	13,02	-0,18	12,81	-0,39	13,40	+0,20	13,20	0,00	13,00	-0,20
13,46	+0,26	13,36	+0,16	13,67	+0,47	13,40	+0,20	13,27	+0,07	13,36	+0,16
13,46	+0,26	13,46	+0,26	13,30	+0,10	13,50	+0,30	13,37	+0,17	13,38	+0,18
15,60	-0,05	15,57	-0,08	15,60	-0,05	16,02	+0,37	15,90	+0,25	15,66	+0,01
15,80	+0,15	15,90	+0,25	15,48	-0,17	15,74	+0,09	15,87	+0,22	15,78	+0,13
8,72	-0,05	8,54	-0,23	8,17	0,60	8,36	-0,41	8,37	-0,40	8,50	-0,27
8,95	+0,18	8,59	-0,18	8,33	-0,44	8,73	-0,04	8,90	+0,13	8,72	-0,05

чены в варианте NiO—NiO. Для восстановления окислов азота в предложенном варианте, как и у Коршун и Чумаченко, не применялся восстановитель. Данные наших опытов показывают, что катализатор сожжения, который с первого же момента использования превращается в смесь окиси металла с металлом, является и восстановителем для окислов азота. Сожжение можно вести в использованных трубках для определения углерода и водорода. Длительность анализа по

сравнению с методом Прегля-Дюма сокращается почти вдвое. Максимальная ошибка при варианте  $\text{NiO}-\text{NiO} \pm 0,28\%$ .

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 10 IV 1952

Ս. Ս. Աբրահամյան, Ա. Ա. Կոչարյան և Ա. Գ. Կարապետյան

## ԱՋՈՏԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՊՐԵԳԼ-ԴՅՈՒՄԱՅԻ ԵՂԱՆԱԿԻ ՆՈՐ ՎԱՐԻԱՆՏ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է օրգանական միացությունների մեջ ազոտի որոշման Պրեգլ-Դյումայի մեթոդի նոր վարիանտ: Որպես ալյուման կատալիզատոր գործ ենք ածել  $\text{NiO}$  և  $\text{CuO}$ : Հաստատուն լցվածքը կազմված է եղել միայն 80 մմ երկարությամբ  $\text{NiO}$  կամ  $\text{CuO}$ -ի շերտից: Նյութի նմուշը վերցրել ենք կվարցյա փոքր փորձանոթի մեջ, ափելացրել ալյուման կատալիզատոր (փոփոխական լցվածք), տեղավորել ալյուման խողովակի մեջ և կատարել ալյում: Շատ հաջող արդյունք ստացվում է  $\text{NiO}-\text{NiO}$  վարիանտի դեպքում:

Ազոտի օքսիդների վերականգնման համար հատուկ մետաղ—վերականգնիչ չենք օգտագործել: Ալյուման կատալիզատորը, որը օգտագործման առաջին իսկ մոմենտից իրենից արդեն ներկայացնում է մետաղի օքսիդ—մետաղ սիտեմ, վերականգնիչ է հանդիսանում նաև ազոտի օքսիդների համար: Պարզեցված և կարճացված է հաստատուն լցվածքի շերտը, վերացված է փոփոխական լցվածքի շերտը:

Ալյումը կարելի է կատարել 300 մմ երկարությամբ, կողքից  $\text{CO}_2$ -ի մուտքի համար խողովակ ունեցող, կվարցյա ալյուման խողովակներում կամ ածխածնի և ջրածնի որոշման համար օգտագործումից դուրս եկած ալյուման խողովակներում:

Ալյուման տեղությունը համեմատած Դյումայի եղանակի հետ կրճատվում է մոտ երկու անգամ: Առավելագույն սխալը  $\text{NiO}-\text{NiO}$  վարիանտի դեպքում կազմում է  $\pm 0,28\%$ :

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Нидерль, В. Гидерль, Микрометоды количественного органического анализа. ИЛ, Москва—Ленинград, 1949.