

А. А. Абрамян и А. А. Кочарян

Одновременное микроопределение углерода, водорода и серы в органических соединениях

При определении углерода и водорода в серусодержащих органических соединениях в качестве поглотителей серы рекомендуются окись меди [1], асбест с двуокисью свинца [2], окись кальция [3] и металлическое серебро [4]. Окислы серы поглощаются также хромокислым свинцом, ванадатом серебра и другими веществами. Двуокись свинца почти не применяется, ибо при высокой температуре легко корродирует кварцевые трубки и поглотительные аппараты. Металлическое серебро при высоких температурах (700—900°) также корродирует кварцевую трубку сожжения и поглотительные аппараты. Применению металлического серебра для поглощения окислов серы посвящены многочисленные работы. Поглощение окислов серы металлическим серебром при высоких температурах (650—800°) с успехом осуществляется методом Коршун и Шевелевой [5], которые весовым методом определяли углерод, водород и серу из одной навески вещества.

Малисса [6] сжигает органическое соединение в кварцевой трубке в быстром токе кислорода. Продукты сожжения поглощаются соответствующими растворами. Содержание углерода, водорода и серы в органических соединениях определяется кондуктометрически.

В одной из своих работ Федосеев и Лагошная [7] предложили методику определения серы в органических соединениях, по которой окислы серы улавливаются окислами металлов и силикатами. Авторы нашли, что наилучшим поглотителем окислов серы является силикат натрия. Этим способом можно одновременно определить углерод, водород и серу в одной навеске. Однако далее Федосеев [8] показал, что силикаты натрия и калия гигроскопичны и подвергают коррозии кварцевую аппаратуру. С этой стороны лучше зарекомендовали себя силикаты бария, кальция, стронция и кадмия, которые при температуре 700—800° количественно поглощают окислы серы. Эти силикаты можно использовать при одновременном определении углерода, водорода и серы из одной навески анализируемого вещества. Окислы серы можно поглощать внутри трубки сожжения в лодочках, которые наполнены силикатом, или вне трубки, в особых кварцевых аппаратах, которые с помощью шлифа присоединены носовой частью к трубке сожжения. Марголис и Егорова [9] для одновременного определения углерода, водорода и серы в органических соединениях проводили поглощение окислов серы при температуре 600—700° вне трубки,

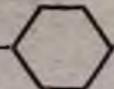
кварцевым поглотительным аппаратом, наполненным силикатом стронция. Вещество сжигалось в кварцевой пробирке в трубке сожжения при скорости тока кислорода 15—20 мл/мин. Точность определения всех трех элементов $\pm 0,2-0,3\%$.

Федосеев проводил свои исследования в полумикромасштабе с навесками от 0,04 до 0,09 г. Исходя из исследований Федосеева [8], нами изучена возможность применения силикатов кадмия в качестве поглотителей окислов серы при совместном микроопределении углерода, водорода и серы в органических соединениях. Изучение показало, что силикат кадмия является одним из лучших поглотителей окислов серы.

Экспериментальная часть

К определенному объему 10%-ного раствора силиката натрия добавляли необходимое количество $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. После фильтрования осадок силиката кадмия промывали до освобождения от следов NO_3^- . 10 г мелкого волокнистого асбеста смачивали водой, добавляли 50 г воздушно-сухого силиката кадмия, смесь тщательно перемешивали до получения густого теста, которое пропускали через сито с отверстиями в 3 мм; готовили гранулы, которые прокаливали 3—4 часа в муфельной печи при температуре 700—800°. Готовые гранулы хранили в банках с резиновыми пробками. Кварцевые поглотительные аппараты наполняли силикатом кадмия, клали асбестовый тампон, присоединяли к носовой части трубки сожжения и 1—2 часа прокаливали в токе кислорода при температуре 700—800°. Количество поглотителя, находящегося в поглотительном аппарате, $\sim 3,5$ г, а силиката кадмия—2,8 г. Такое количество поглотителя поглощает примерно 95—100 мг SO_2 . Одного наполнения поглотительного аппарата достаточно для 50—55 микроопределений. Для совместного определения углерода, водорода и серы в органических соединениях применяли аппарат, используемый для одновременного определения углерода, водорода и галогенов по методу Коршун и Шевелевой [5].

Взвешенный кварцевый аппарат с силикатом кадмия присоединяется к трубке для сожжения, потом присоединяются поглотительные аппараты для воды и углекислоты. Если органическое соединение содержит азот, то между поглотителями для H_2O и CO_2 ставят поглотительный аппарат для окислов азота. Поглотительный аппарат для окислов серы нагревают до 700—800°, и пропускают через систему кислород в течение 10—12 минут со скоростью 30 мл/мин. Далее скорость прохождения кислорода снижают до 17—20 мл/мин, после чего вводят в трубку для сожжения стаканчик с навеской (3—4 мг) анализируемого вещества и сжигают. Сжигание длится 20—25 минут. Затем с той же скоростью пропускают в течение 5 минут кислород. Отделяют поглотительные аппараты для H_2O и CO_2 . Удаляют электроду, через поглотительный аппарат для окислов серы продолжают

Вещество	Навеска в мг	вычис-
		лено
сульфаниловая кислота $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	3,908	41,57
	3,885	
	3,795	
	3,396	
бензолсульфамид $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$	4,107	45,79
	3,550	
	4,120	
	3,209	
тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	3,708	15,79
	3,485	
	3,178	
	3,773	
фениловый эфир 1,4-циклогександи- сульфоокислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_2$  $\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	3,365	54,54
	3,062	
	3,905	
	3,233	

Таблица

С в %		Н в %			S в %		
найдено	разница	вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница
41,74	+0,17	4,04	4,30	+0,26	18,53	18,34	-0,19
41,46	-0,11		4,09	+0,05		18,20	+0,33
41,28	-0,29		4,10	+0,06		18,58	+0,05
41,41	-0,16		4,12	+0,08		18,88	+0,35
45,62	-0,17	4,45	4,20	-0,25	20,03	19,73	-0,30
45,73	-0,06		4,39	-0,06		20,30	+0,27
45,83	+0,04		4,51	+0,05		20,35	+0,32
45,79	-0,00		4,25	-0,20		19,92	-0,11
15,94	+0,15	5,33	5,53	+0,20	42,10	41,80	-0,30
15,95	+0,16		5,27	-0,06		42,09	-0,02
15,83	+0,04		5,12	-0,21		42,20	+0,10
15,93	+0,14		5,11	-0,22		42,17	+0,07
54,30	-0,24	5,02	5,22	+0,20	16,18	15,90	-0,28
54,56	+0,02		5,26	+0,24		16,30	+0,12
54,70	+0,16		5,20	+0,18		16,07	-0,11
54,33	-0,21		5,18	+0,16		16,11	-0,07

пропускать кислород еще в течение 10 минут, а потом отделяют его. Поглотительные аппараты для H_2O , CO_2 и серы взвешивают через 13, 16 и 20 минут соответственно.

Результаты анализа некоторых серусодержащих органических соединений приведены в таблице. Точность определения углерода, водорода и серы $\pm 0,30-0,35\%$

В ы в о д

Показано, что полумикрометод Федосеева для одновременного определения углерода, водорода и серы в серусодержащих органических соединениях с применением в качестве поглотителя силиката кадмия может быть использован и в микромасштабе.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 IX 1963

Ս. Ս. Յ.բրահամյան և Ս. Ս. Գոչարյան

ԱԾԻԱԾՆԻ, ՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ԾԾՈՒՄԲԻ ՄԻԱԺԱՄԱՆԱԿՅԱ ՄԻԿՐՈՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒՅՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Օրգանական միացությունների մեջ ածխածնի, ջրածնի և ծծումբի համատեղ որոշման ժամանակ ծծումբի օքսիդները կլանելու համար օդտագործում են տարբեր կլանիչներ. ամենից լայն կիրառություն է ստացել մետաղական արծաթը, որը բարձր ջերմաստիճանում ($650-800^\circ$) քանակապես կլանում է ծծումբի օքսիդները:

Ֆեդոսեևը և Լագոշնյան առաջարկում են ծծումբի օքսիդները կլանելու համար օդտագործել մետաղների օքսիդներ կամ սիլիկատներ:

Մարգրիտը և Եգորովան օրգանական միացությունների մեջ ածխածինը, ջրածինը և ծծումբը միաժամանակ որոշելու համար ծծումբի օքսիդները կլանել են ստրոնցիումի սիլիկատով:

Ելնելով Ֆեդոսեևի ուսումնասիրություններից, մեր այս աշխատանքում օրգանական միացություններում ածխածնի, ջրածնի և ծծումբի համատեղ որոշման ժամանակ ծծումբի օքսիդները կլանել ենք կադմիումի սիլիկատով, որը $700-800^\circ$ -ում քանակապես կլանում է ծծումբի օքսիդները: Բոլոր երեք էլեմենտներն էլ որոշում ենք կշռալին եղանակով: Ծծումբի օքսիդները կլանվում են ալյուման խողովակից դուրս կվարցե հատուկ ապարատում, որը շիֆով միացած է ալյուման խողովակի քթամասին: Կլանող ապարատում եղած կլանիչի (ասբեստ՝ ժածկված կադմիումի սիլիկատով) կշիռը $3,4-3,6$ գ է, որի մեջ կադմիումի սիլիկատը՝ մոտ $2,7-2,8$ գ: Կլանող ապարատի մեկ լցումը բավարարում է $50-55$ անալիզի կատարմանը և կլանում է մոտ $9,5-10,0$ մգ SO_2 :

Ածխածնի, ջրածնի և ծծումբի որոշման բացարձակ ճշտությունը $\pm 0,30-0,35\%$ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Heintz*, Pogg. Ann. **71**, 145 (1847); **85**, 424 (1852).
2. *Warren*, Z. anal. Chem. **5**, 169 (1866).
3. *Brügelman*, Z. anal. Chem. **15**, 1 (1876).
4. *M. Dennstedt*, Ber. **30**, 1950 (1897).
5. *М. О. Коршун, Н. С. Шевелева*, ДАН СССР **80**, 63 (1948).
6. *Н. Mallssa*, Mikrochim. Acta **1980**, 127; Z. anal. Chem. **181**, 39 (1961).
7. *П. Н. Федосеев, Р. М. Лагошная*, ЖАХ **9**, 224 (1954).
8. *П. Н. Федосеев*, ЖАХ **13**, 193 (1958).
9. *Е. И. Марголис, Н. Ф. Егорова*, Вестник МГУ **4**, 211 (1958).