

Новый вариант метода определения азота по Дюма

А. А. Абрамян и Л. Е. Погосян

Предложен новый вариант метода Дюма—Прегля микроопределения азота в органических соединениях, по которому навеску вещества сжигают в маленькой кварцевой пробирке, в присутствии перманганата калия. Продолжительность анализа 30 минут. Точность определения азота $\pm 0,25\%$.

Несмотря на то, что при определении азота в органических соединениях по методу Дюма-Пергля в большинстве случаев получаются хорошие результаты, содержание азота в некоторых трудносжигающихся веществах — некоторых производных пиридина, имидазола и др.—получается меньше теоретического. С другой стороны, при сжигании соединений с длинной углеродной цепью образуется метан, который вместе с азотом собирается в азотомере, что приводит к завышенным данным. Для таких соединений хорошие результаты получаются при смешивании с навеской вещества V_2O_5 [1], $Hg(OOCCN)_2$ или $Cu(OOCCN)_2$ [2].

Для обеспечения полного окисления трудносжигаемых веществ некоторые исследователи [3] предлагают сжигать соединения в токе CO_2 , содержащей определенное количество кислорода. Излишек кислорода поглощается металлической медью, находящейся в трубке сжигания. Для более продолжительной работы постоянного наполнителя трубка сжигания должна быть длиннее обычного. При длине слоя восстановленной меди 70 мм в трубке сжигания можно произвести 60 микроопределений.

С трудносгорающими веществами иногда смешивают [4] вещество, выделяющее при нагревании кислород, например, $KClO_3$.

Предлагаемый нами вариант определения азота по методу Прегля-Дюма дает возможность количественно окислять трудносжигаемые вещества, упростить технику выполнения анализа; прибор определения азота становится более эластичным, устраняется необходимость сменяемого наполнения, сокращается время выполнения анализа.

Трубка сжигания имеет боковую отводную трубку, которая соединяется с выходной трубкой аппарата Киппа и в таком состоянии сохраняется до конца работы прибора. Навеску исследуемого вещества берут в маленьких кварцевых пробирках, куда прибавляют 25—30 мг перманганата калия, являющегося не только источником кислорода; продукты его термического разложения являются катализатором сжигания [5]. Окислы азота, образующиеся во время разложения анализируемого вещества, восстанавливаются металлической медью, а излишек кислорода поглощается медью.

Схема наполнения трубки сожжения приведена на рисунке.

Выполнение анализа. Навеску 2—5 мг исследуемого вещества смешивают в пробирке с 25—30 мг перманганата калия, сверху присыпают CuO , одновременно слегка постукивая по пробирке для уплотнения слоя. Окись меди наполняют так, чтобы слой был на 5—8 мм ниже открытого конца пробирки. В случае жидких веществ

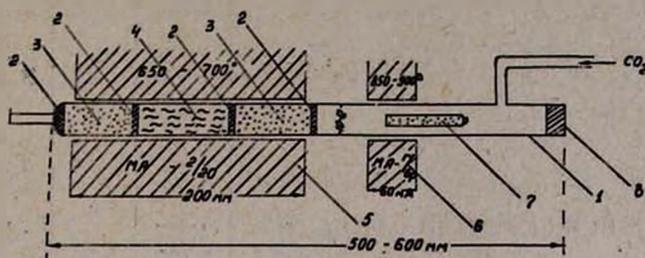


Рис. 1. 1 — кварцевая трубка сожжения с боковой отводной трубкой для ввода углекислого газа; 2 — асбестовая пробка длиной в 2—3 мм; 3 — проволока CuO длиной в 70 мм; 4 — колбаса из восстановленной медной сетки длиной в 100 мм; 5 — электропечь разъемная, типа МА-2/20; 6 — электропечи разъемные, типа МА Г/бр; 7 — кварцевая пробирка длиной 70—90 мм и внутренним диаметром в 5—6 мм с навеской, KMnO_4 и CuO ; 8 — резиновая пробка.

навеску берут в стеклянных капиллярах, помещаемых в кварцевую пробирку, заранее загруженную 25—30 мг KMnO_4 , откалывают нижний конец капилляра и присыпают CuO , как в первом случае, не доводя на 5—8 мм до верхнего открытого конца пробирки, а кварцевую пробирку помещают в трубку сожжения. Постоянное наполнение накаливают электропечью типа МА-2/20 при 670—700°C. Из аппарата Киппа пропускают ток CO_2 до интенсивного выделения микропузырьков, затем пропускание CO_2 прекращают. Подвижной электропечью сожжение проводят при 850—900°C, передвигая ее от открытого конца пробирки к закрытому. По выделению пузырьков судят о начале сожжения. По окончании сожжения, длящегося 8—10 минут, через трубку из аппарата Киппа вновь продувают CO_2 для вытеснения продуктов сожжения в азотомер. Вытеснение продолжается до слабого выделения микропузырьков. Для поглощения CO_2 в азотомер наливают 45—50% водный раствор КОН. Восстановленной меди хватает более, чем для 100 анализов. Полученные результаты приведены в таблице.

ԱԶՈՏԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԴՅՈՒՄԱՅԻ ԵՂԱՆԱԿԻ ԵՈՐ ՎԱՐԻԱՆՏ

Ա. Ա. Արաբեամյան և Լ. Մ. Պոզոսյան

Ա մ փ ո փ ո ռ ը

Առաջարկված է օրգանական միացութիւնների մեջ ազոտի միկրոորոշման Դյումա-Պրեզլի եղանակի նոր վարիանտ: Հետազոտվող նյութի կշռանքը այրում են կվարցե փորձանոթի մեջ 25—30 մգ կալիումի պերմանգանատի և փորձանոթի բերանից մի քանի մմ ցածր լցված պղնձի օքսիդի ներկայութիւմ: Կալիումի պերմանգանատը ոչ միայն հանդիսանում է թթվածնի աղբյուր, այլև նրա շերմալին քայքայման արդյունքը լավագույն կատալիզատոր—օքսիդիչ է: Խողովակի հաստատուն մասի լցվածքը կազմված է պղնձի օքսիդից — պղնձից — պղինձի օքսիդից:

Պղինձը միաժամանակ վերականգնում է միացութիւն քայքայման ժամանակ առաջացած ազոտի օքսիդները և կլանում է թթվածնի ավելցուկը: Պղնձի 100 մմ երկարութիւն շերտը բավարարում է 100-ից ավելի միկրոանալիզի կատարման:

Այս վարիանտն ապահովում է դժվար այրվող նյութերի քանակական օքսիդացումը: Անալիզի կատարման տեխնիկան պարզ է, ազոտի որոշման սարքը ճկուն. վերացվում է փոխելի լցվածքի անհրաժեշտութիւնը և կրճատվում է անալիզի կատարման տեղութիւնը: Որոշման բացարձակ ճշտութիւնն է $\pm 0,25\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. H. Prigsheim, Ber. 36, 4244 (1903).
2. D. F. Hayman, S. Adler, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.: 9, 197 (1937).
3. W. C. Alford, Anal. Chem. 24, 281 (1952); A. Discher, W. Podowetz, H. Wagner, Mikrochim. Acta 38, 271 (1951); J. Unterzaucher, Chem. Ing. Technik 22, 128 (1951); Ver. Mikrochemie 36/37, 706 (1951); Z. anal. Chem. 142, 132 (1954); G. Ingram, Ver. Mikrochim. Acta 40, B1 (1953); H. Trutnovsky, Mikrochim. Acta 1960 157 (1960); R. Mc. Cillivray, Analyst 87, 833 (1962).
4. A. Friedrich, Z. physiol. Chem. 216, 714 (1933); E. Regl, H. Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, Wien, 1947.
5. V. Pechanec, J. Hřr'àček, Coll. 27, 239 (1952).