

УДК 543.842+543.843

ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА  
СОЖЖЕНИЯ И ПОГЛОТИТЕЛЯ ОКИСЛОВ СЕРЫ ПРИ  
МИКРООПРЕДЕЛЕНИИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА  
В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IV 1974

Разработан простой и быстрый вариант весового микроопределения углерода и водорода в органических соединениях, содержащих С, Н, О, N и S, с применением в качестве катализатора сжигания и поглотителя окислов серы  $Fe_2O_3$ .

Абсолютная точность определений углерода и водорода  $\pm 0,3\%$ .

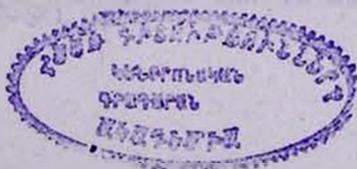
Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 14.

В последнее время наряду с другими катализаторами изучены также каталитические свойства окиси железа [1—7] в осажденном виде, в смеси с тонкоизмельченным серебром или с окислами кобальта и меди в эквивалентных количествах. Большинство авторов исследованы окислительные свойства  $Fe_2O_3$ . Однако Оноэ [8] показал, что  $Fe_2O_3$  является также хорошим поглотителем соединений фтора и применил его для количественного определения фтора. Фадеева и Диакур [9] применили  $Fe_2O_3$  в качестве катализатора сжигания и поглотителя фтора для определения углерода и водорода во фторорганических соединениях, Володина и сотр. [10] — для одновременного определения углерода, водорода и фтора.

Детальное исследование ранее применявшегося нами для определения углерода и водорода катализатора Вечержи [11] показало, что закись-окись кобальта является не только хорошим катализатором сжигания, но и эффективным поглотителем окислов серы [12, 13]. Следовало ожидать, что аналогичные поглотительные свойства должна проявлять и окись железа.

## Экспериментальная часть

Навеска вещества (3—6 мг) в кварцевой пробирке помещается в трубку для сжигания на расстоянии 5—6 см от электропечи, нагретой до  $900^\circ$ . В носовой части трубки помещается асбестовая пробка толщиной в 2—3 мм, затем слой гранул  $Fe_2O_3$  длиной в 100 мм, который замы-



кается асбестовой пробкой толщиной в 2—3 мм. К носику трубки для сжигания непосредственно присоединяются аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода. При анализе азотсодержащих соединений между поглотительными аппаратами воды и двуокиси углерода помещают поглотительный аппарат для поглощения окислов азота. Подготовку к анализу, сжигание и вытеснение продуктов сжигания из трубки проводят, как обычно. Одного наполнения  $Fe_2O_3$  достаточно для нескольких сот сжиганий. Абсолютная точность определения углерода и водорода  $\pm 0,3\%$ . Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

## Анализ тиомочевины и фенилсульфамида

Вещество	Темп. нагрев. $Fe_2O_3$ , °C	Скорость кислорода, мл/мин	Время сжигания, мин	Навеска, мг	C, %		Ошибка, абс. %	H, %		Ошибка, абс. %
					вычислено	найдено		найдено	вычислено	
Тиомочевина	350—400	15—20	20	5,740	15,79	15,40	—0,39	5,26	4,34	—0,92
				6,080		16,30			+0,51	
Фенилсульфамид	350—400	15—20	20	5,721	45,79	45,44	—0,35	4,45	3,87	—0,58
				5,500		46,30			+0,51	
Тиомочевина	450—500	15—20	20	6,100	15,79	15,70	—0,09	5,26	5,34	+0,08
				5,340		15,83			+0,04	
Фенилсульфамид	450—500	15—20	20	6,030	45,79	45,78	—0,01	4,45	4,63	+0,18
				5,314		45,80			+0,01	
Тиомочевина	600—650	15—20	20	4,300	15,79	17,00	+1,21	5,26	6,08	+0,84
				5,300		17,71			+1,92	
Фенилсульфамид	600—650	15—20	20	4,800	45,79	47,60	+1,81	4,45	6,68	+2,23
				6,001		47,23			+1,44	
Тиомочевина	700—750	15—20	20	6,237	15,79	16,74	+0,95	5,26	6,80	+1,54
				4,072		17,00			+1,21	
Фенилсульфамид	700—750	15—20	20	5,940	45,79	46,42	+0,63	4,45	5,77	+1,32
				5,834		46,93			+1,14	

## Обсуждение результатов

Исследования показали, что окись железа является не только катализатором сжигания, но и эффективным поглотителем окислов серы. Изучена поглотительная способность  $Fe_2O_3$  в интервале 300—750°. Оптимальной температурой для полного окисления органического вещества и количественного поглощения окислов серы является 450—500°. Ниже 450° происходит неполное окисление органического вещества, в результате чего получают пониженные данные для углерода и водорода. Выше же 500° данные получают выше теоретических вследствие частичного разложения  $Fe_2(SO_4)_3$  (полное разложение происходит при 660—773°), ведущего к выделению  $SO_2$  и его удерживанию в поглотительных аппаратах воды и двуокиси углерода.

Для выяснения поглотительной способности одного наполнения  $Fe_2O_3$  было произведено свыше 300 сжиганий более чем 30 органических веществ, в которых общее содержание серы составляло 500 мг. После этого  $Fe_2O_3$  не потерял своей поглотительной способности.

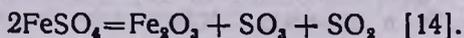
Таблица 2

Анализ некоторых органических веществ  
(температура нагревания  $Fe_2O_3$  — 450—500°, скорость кислорода — 15—20 мл/мин,  
время сжигания — 20 мин.)

Вещество	С, %		Ошибка, абс. %	Н, %		Ошибка, абс. %
	вычислено	найденно		вычислено	найденно	
Тиомочевина	15,79	15,73	-0,06	5,26	5,47	+0,21
		15,90	+0,11		5,49	+0,23
		15,69	-0,10		5,19	-0,07
Фенилсульфамид	45,79	45,90	+0,11	4,45	4,40	-0,05
		45,80	+0,01		4,51	+0,06
		45,92	+0,13		4,19	-0,26
Сульфаниловая кислота	41,57	41,42	-0,15	4,04	4,06	+0,02
		41,70	+0,13		4,20	+0,16
		41,50	-0,07		3,94	-0,10
Дибензил	94,26	94,36	+0,10	5,74	5,98	+0,24
		94,10	-0,16		5,85	+0,11
		94,40	+0,14		5,92	+0,18
Бензойная кислота	68,85	68,65	-0,20	4,91	4,82	-0,09
		69,00	+0,15		4,76	-0,15
		69,10	+0,25		5,10	+0,19
Щавелевая кислота	19,04	19,25	+0,21	4,76	4,93	+0,17
		18,85	-0,19		4,59	-0,17
		19,30	+0,26		4,99	+0,23
Пикриновая кислота	31,42	31,50	+0,08	1,31	1,54	+0,23
		31,70	+0,28		1,49	+0,18
		31,69	+0,27		1,26	-0,05

Для доказательства количественного поглощения окислов серы окисью железа было произведено сжигание элементарной серы в присутствии окиси железа, что привело к изменению весов поглотительных аппаратов воды и двуокисл углерода в пределах допустимого. С этой же целью продукты, образовавшиеся в результате сжигания элементарной серы в присутствии  $Fe_2O_3$ , были направлены в пробирку с раствором  $H_2O_2$ . Добавление в пробирку раствора  $Ba(NO_3)_2$  указывало на отсутствие ионов  $SO_4^{2-}$ .

Рентгеноструктурным анализом на приборе УРС-50 ИМ (рис.) было доказано, что поглощение окислов серы окисью железа приводит к образованию сульфата трехвалентного железа, устойчивого при 450—500°. Образование  $FeSO_4$  исключено вследствие его разложения еще при 300° по уравнению



Приведенные на рисунке данные — 2,20; 2,30; 2,51; 2,69; 3,52; 3,69; 3,86, соответствуют  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а 2,45; 2,64; 2,76; 2,97; 3,60; 6,09— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Отсюда ясно видно, что после 300 сожжений  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  все еще не насыщена окислами серы. следовательно, она может считаться эффективным поглотителем последних.

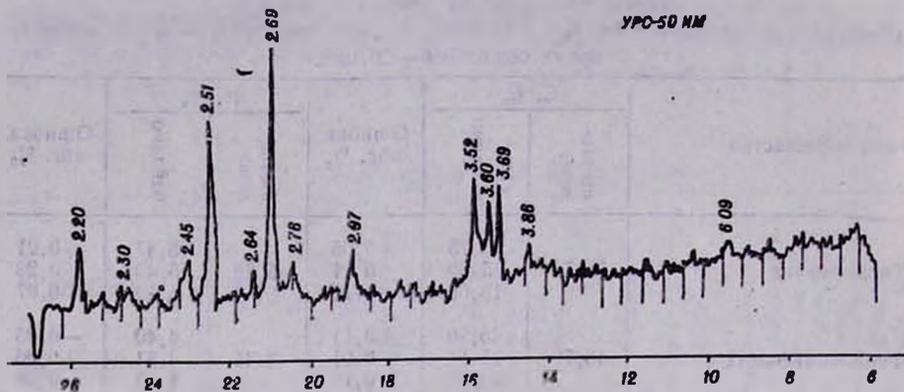


Рис.

Нами была проведена серия опытов с применением различных скоростей тока кислорода. Было замечено, что при медленном токе кислорода (10—12 мл/мин) данные для углерода и водорода получаются ниже теоретических вследствие неполного окисления органического вещества, при большой же скорости тока кислорода (30—35 мл/мин) получаются повышенные данные для водорода. Вероятной причиной этого факта является образование  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которая не успевает поглотиться слоем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и оседает на стенках носовой части поглотительного аппарата для воды.

Было проведено также изучение окислительной способности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . С этой целью были подвергнуты сожжению С, Н, О, N, S-содержащие органические вещества. Надо отметить, что при 450—500° наиболее устойчивым из окислов железа является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который только выше 1400° переходит в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , дальнейшее повышение температуры приводит к образованию  $\text{FeO}$ . Доказано, что при 400° и выше  $\text{CO}$  окисляется окисью железа до  $\text{CO}_2$ , а водород—до воды [14].

Органические вещества в результате пиролиза выделяют газы, содержащие  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и другие восстановители, которые, проходя над  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , нагретым до 450—500°, окисляются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  превращается в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и частично в  $\text{FeO}$ , которые под действием тока кислорода при тех же температурах окисляются до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . По-видимому, в этом и заключается причина длительного сохранения каталитической способности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, нами разработан новый вариант определения углерода и водорода в С, Н, О, N, S-содержащих органических соединениях с применением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в качестве поглотителя окислов серы. Главное

преимущество этого варианта состоит в быстроте и простоте, а также в высокой эффективности и устойчивости  $Fe_2O_3$  (известно, что  $Fe_2O_3$  разлагается при  $1560^\circ$ )\*.

**ԵՐԿԱԹԻ ՕՔՍԻԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ԱՅՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ  
ԾՄՄԲԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԿԼՍԵԻԶ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ  
ԱՄԽԱՇԵՐ ԵՎ ԶՐԱՇԵՐ ՄԻԿՐՈՐՈՇՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ**

Ա. Ա. ԱՐԱՀԱՄՅԱՆ և Ս. Մ. ԱՔԱՇՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ երկաթի օքսիդը ոչ միայն այրման կատալիզատոր է, այլև ծծմբի օքսիդների լավագույն կլանիչ, յրկաթի օքսիդի կատալիտիկ և ծծմբի օքսիդների կլանման բարենպաստ ջերմաստիճանը սահմանվել է  $450-500^\circ$ , ծծմբի օքսիդները կլանվում են այրման խողովակի ներսում  $Fe_2O_3$ -ի կողմից և քանակապես փոխարկվում  $Fe_2(SO_4)_3$ -ի, որը ստուգված է ռենտգենակառուցվածքային անալիզով: Ածխածնի, ջրածնի որոշման բացարձակ ճշտությունը  $\pm 0,3\%$  է:

**FERRIC OXIDE AS A COMBUSTION CATALYST AND ABSORBENT  
FOR SULFUR OXIDES IN THE MICRODETERMINATION  
OF CARBON AND HYDROGEN IN ORGANIC COMPOUNDS**

A. A. ABRAMIAN and S. M. ATASHIAN

A simple and rapid gravimetric method has been worked out for the microdetermination of carbon and hydrogen in organic compounds containing C, H, O, N and S,  $Fe_2O_3$  has been used as the combustion catalyst and absorbant of sulfur oxides.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. J. Horaček, I. Kőrbi, Mikrochim. Acta, 1959, 303.
2. J. Horaček, I. Kőrbi, Mikrochim. Acta, 1960, 294.
3. G. Kalnz, H. Horwattitsch, Z. Anal. Chem., 177, 327 (1960).
4. M. Yečeča, D. Snobl, L. Synek, Mikrochim. Acta, 1961, 370.
5. J. Horaček, Y. Pechanec, I. Kőrbi, Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1254 (1962).
6. V. Pechanec, Coll. Czech. Chem. Comm., 34, 3455 (1969).
7. V. Pechanec, Coll. Czech. Chem. Comm., 35, 3793 (1970).
8. Оное Toshihiro, J. Pharmac. Soc. Japan, 80, 456 (1960).
9. В. П. Фадеева, Л. Н. Дуакур, Изв. Сиб. отд. АН СССР, ХИ, № 4, 139 (1969).
10. М. А. Володина, А. А. Барышева, В. И. Гарнова, ЖАХ, 28, 977 (1973).
11. А. А. Абрамян, М. А. Балян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 591 (1964).
12. С. М. Аташян, Автореферат, ЕГУ, 1970, стр. 12.
13. С. М. Аташян, А. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 24, 673 (1971).
14. Р. Рипан, И. Четяну, Неорганическая химия, т. 2, Изд. «Мир», М., 1972, стр. 501.

\* Авторы приносят глубокую благодарность зав. лабораторией ИВС геологического отдела НИГМИ тов. Арутюняну Т. А. за помощь, оказанную в выполнении рентгено-структурного анализа.