

Н. Э. ГЕЛЬМАН и М. О. КОРШУН

МИКРОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА ГИДРИРОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 IV 1950)

В элементарном анализе органических веществ существуют два основных метода определения азота. Один из них основан на окислении молекулы органического вещества до CO_2 и H_2O и выделении всего присутствующего в ней азота в виде элементарного азота, который измеряют газометрически (Дюма). По другому методу органическое вещество окисляют серной кислотой в присутствии катализаторов. При этом азот превращается в аммиак, который после отгонки из реакционной смеси определяют титрованием (Кьельдаль). Оба метода применяются в органическом микроанализе в виде соответствующих микромодификаций.

Представляло интерес применить к микроаналитическому определению азота принцип не окислительного, а восстановительного разложения органических веществ нагреванием их в атмосфере водорода в присутствии катализатора (¹). В результате такого разложения, представляющего собой деструктивное гидрирование органического вещества, весь азот превращается в аммиак, который поглощают кислотой и далее определяют титрованием. Разложение во многих случаях сопровождается выделением угля и смолы на катализаторе. Это приводит к быстрой потере катализатором его активности, а также обуславливает необходимость частой очистки аппаратуры от угля и смолы.

Как нами было установлено ранее (^{2,3}), при разложении органических веществ в токе водорода наиболее целесообразно сначала подвергать вещество термическому разложению в атмосфере водорода, а затем пропускать продукты разложения в смеси с избытком водорода над катализатором. По нашим наблюдениям, предварительное термическое разложение вещества является фактором, благоприятствующим количественному превращению азота, содержащегося в органическом веществе, в аммиак. Кроме того, при таком способе разложения удается достигнуть более полного гидрирования вещества до газообразных продуктов, резко уменьшить количество выделяющихся угля и смолы и избежать осаждения угля на катализаторе. Если все же осаждение угля имеет место, то основная масса его выделяется на стенках стаканчика для навесок, а аппаратура и катализатор остаются чистыми, и последний может быть использован без регенерации для большого числа анализов. Так например, с одним и тем же никелевым катализатором было проведено 130 опытов, а с железным катализатором 60 опытов, и ни в том ни в другом случае не наблюдалось падения активности катализатора.

Наши опыты показали, что деструктивное гидрирование без катализатора не приводит к количественному превращению азота, входящего в молекулу органического веществ, в аммиак. Низкие результаты получаются даже в тех случаях, когда гидрируют аммонийную соль органической кислоты (например, щавелевокислый аммоний). В качестве катализатора можно пользоваться восстановленным никелем с примесью окиси тория (¹). Нами также были исследованы железо как специфический катализатор синтеза аммиака, металлическая платина и палладий, восстановленный на дробленном кварце.

Над платиновым и палладиевым катализаторами получались низкие результаты. Хорошие результаты были получены с никелевым и железным катализаторами (см. табл. 1 и 2).

Таблица 1

Определение азота гидрированием над никелевым катализатором (навеска 3—5 мг; температура нагрева катализатора 300—340°; скорость пропускания водорода 30—50 мл/мин)

Вещество и эмпирическая формула	% азота		Разность в %
	выч.	найд.	
Щавелевокислый аммоний $C_2H_8O_4N_2 \cdot H_2O$	19,71	19,56 19,55	—0,15 —0,16
<i>p</i> -аминоацетофенон C_8H_9ON	10,36	10,32 10,22	—0,04 —0,14
Метилбензамид C_8H_9ON	10,36	10,31 10,28	—0,05 —0,08
Оксамид $C_2H_4O_2N_2$	31,82	31,98 31,82	+0,16 0,00
Этиловый эфир оксаминовой кислоты $C_4H_7O_3N$	11,97	12,13 12,07	+0,16 +0,10
Дифенилмочевина $C_{13}H_{12}ON_2$	13,20	13,30 13,26	+0,10 +0,06
Трифенилгуанидин $C_{19}H_{17}N_3$	14,62	14,63 14,65	+0,01 +0,03
Бензоиноксим $C_{14}H_{13}O_2N$	6,16	6,18	+0,02
Азоксианизол $C_{14}H_{16}O_3N_2$	10,77	10,74 10,93	—0,03 +0,16
α -аминопиридин $C_5H_6N_2$	29,77	29,88 29,75	+0,11 —0,02
Дипиридилмочевина $C_{11}H_{10}ON_4$	26,16	26,21	+0,05

Железный катализатор готовился из нитрата закиси железа, который сначала разлагали нагреванием, а затем восстанавливали в токе водорода при 475—500°.

Разложение вещества проводилось в быстром темпе, при скорости водорода 30—50 мл/мин. Средняя продолжительность разложения *

* Под продолжительностью разложения мы понимаем время, затрачиваемое собственно на разложение навески, начиная от первых признаков изменения вещества (возгонки, плавления, обугливания) и кончая его полным разложением.

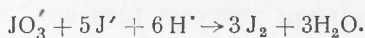
Определение азота гидрированием над железным катализатором (навеска 3—5 мг; скорость пропускания водорода 30—50 мл/мин)

Вещество и эмпирическая формула	Т-ра катализа- тора в °С	% азота		Разность в %
		выч.	найд.	
Щавелевокислый аммоний $C_2H_5O_4N_2 \cdot H_2O$	310	19,71	19,67	—0,04
	320		19,69	—0,02
<i>p</i> -аминоацетофенон C_8H_9ON	315	10,36	10,37	+0,01
	400		10,39	+0,03
Метилбензамид C_8H_9ON	280	10,36	10,44	+0,08
	280		10,50	+0,14
Этиловый эфир оксаминовой кислоты . $C_4H_7O_3N$	405	11,97	12,02	+0,05
<i>p</i> -Фенилендиамин $C_6H_8N_2$	375	25,91	25,91	0,00
	400		25,79	—0,12
Трифенилгуанидин $C_{19}H_{17}N_3$	405	14,62	14,51	—0,11
	420		14,48	—0,14
α -аминопиридин $C_5H_6N_2$	380	29,77	29,62	—0,15
	400		29,54	—0,23
Дипиридилмочевина $C_{11}H_{10}ON_4$	400	26,16	26,20	+0,04
	420		26,11	—0,05
Карбазол $C_{12}H_9N$	400	8,38	8,38	0,00
	400		8,40	+0,02

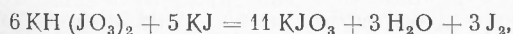
для выполненных нами определений азота равна 8 мин., но в ряде случаев она значительно меньше. Благодаря быстрому разложению время, затрачиваемое на одно определение, включая взятие навески и титрование, составляет 30—35 мин.

В тех случаях, когда разложение вещества сопровождается обильным выделением угля, получают пониженные результаты. Для таких веществ удается получить правильные результаты, смешивая навеску с порошкообразным восстановленным никелем ⁽¹⁾.

Для титрования аммиака, полученного в результате гидрирования навески, нами была разработана методика иодометрического определения избытка кислоты, основанная на реакции:



Для поглощения аммиака мы применили титрованный 0,02 *N* раствор биодата калия. Избыток $KH(JO_3)_2$ определяли, прибавляя раствор иодистого калия, который реагирует с биодатом калия по уравнению



и титруя выделившийся иод тиосульфатом натрия.

Из сравнения воспроизводимости результатов, полученных при ацидиметрическом и иодометрическом титровании, видно, что применяя иодометрическое титрование, можно определять точку перехода

с точностью, превосходящей более чем в 2 раза точность, получаемую при ацидиметрическом титровании (см. табл. 3).

Таблица 3

Воспроизводимость результатов при ацидиметрическом и иодометрическом титровании 0,02 N растворов

Ацидиметрическое титрование

Взято H_2SO_4 в мл	5,000	5,000
Средний расход KOH в мл	4,958	4,903
Среднее отклонение в мл	0,005*	0,004*
Число опытов	6	5

Иодометрическое титрование

Взят $KH(IO_3)_2$ в мл	5,000	5,000
Средний расход $Na_2S_2O_3$ в мл	5,369	5,344
Среднее отклонение в мл	0,002*	0,002*
Число опытов	4	8

* Эти цифры представляют собой среднее отклонение величины расхода щелочи или тиосульфата натрия от среднего расхода этих растворов, найденного для данной серии опытов.

При определении азота применялась та же аппаратура, что и при определении серы гидрированием (^{3,4}).

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
10 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Тер-Мейлен и И. Геслинга, Новые методы органического химического анализа, 1931. ² Н. Э. Гельман, Диссертация, Институт органич. химии АН СССР, 1948. ³ М. О. Коршун и Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, 1949. ⁴ Н. Э. Гельман, Зав. лабор., 8, № 7, 673 (1939).