

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СХЕМ

Г. Н. ИВАНОВ, В. А. БУДАЕВА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлена научным семинаром проблемных лабораторий  
химико-технологического факультета)

Ранее отмечалось [1], что большинство существующих методов определения молекулярных весов являются недостаточно точными, относительно трудоемкими и длительными в выполнении. Часто это связано с техническими трудностями в аппаратном оформлении. В том случае, когда аппаратура не является сложной, эксперимент усложняется длительностью, что иногда приводит к невозпроизводимости полученных данных, особенно при определении молекулярных весов высокополимеров [2, 3]. В настоящей работе приводится описание метода определения молекулярных весов органических соединений, в значительной мере свободного от указанных выше недостатков.

В основу измерений положен принцип криоскопии. Понижение температуры замерзания раствора регистрировалось термистором, включенным в мостовую измерительную схему.

Установка состоит из:

- 1) измерительной ячейки с встроенным в нее термистором (рис. 1), марки КМТ-4 (45 к $\Omega$ ). Объем раствора, загружаемого в ячейку, составлял около 5 мл;
- 2) сосуда Дьюара с охлаждающей смесью, в которую погружали измерительную ячейку;
- 3) мотора с мешалкой;
- 4) измерительного моста Р-333;
- 5) микроамперметра М-95 и  $i = 10^{-9}a$ .

Измерительная ячейка изготавливается из стекла. Все электрические вводы замазываются поливиниловым спиртом и запекаются при

$T = 100^{\circ}C$ . Общая схема установки изображена на рис. 2.

Процесс измерения состоял в следующем.

Приготавливался примерно однопроцентный раствор вещества в бензоле. Раствором заполняли рабочий объем измерительной ячейки. Ячейка помещалась в охлаждающую смесь, при этом раствор в ней все время перемешивался мешалкой.

По мере охлаждения раствора сопротивление термистора падает. Это падение температуры раствора, а следовательно, и сопротивления

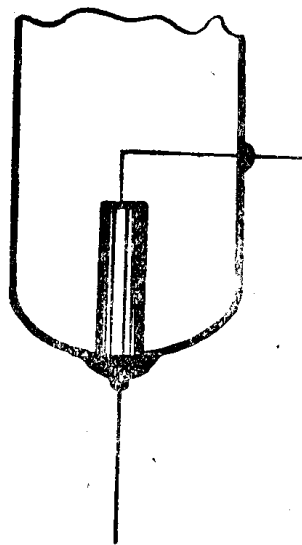


Рис 1.

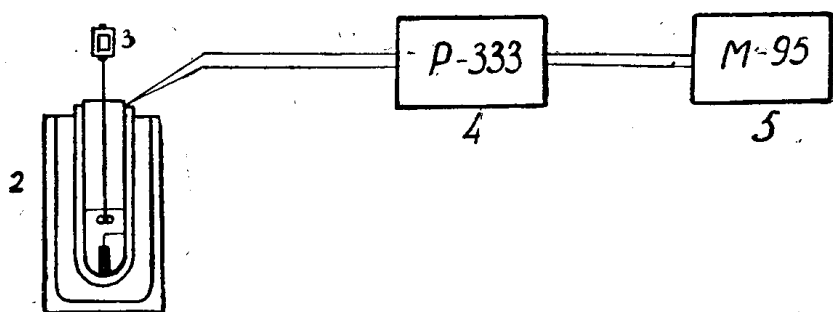


Рис. 2.

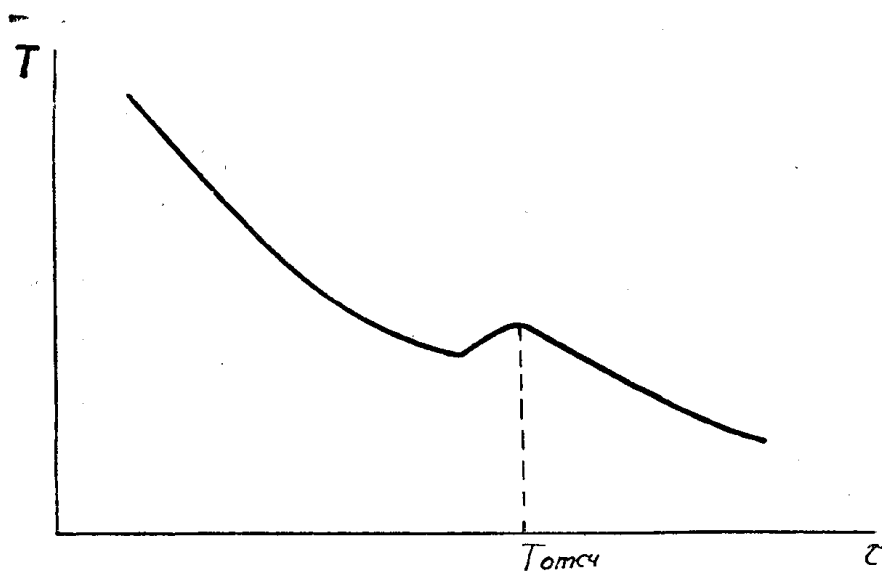


Рис. 3.

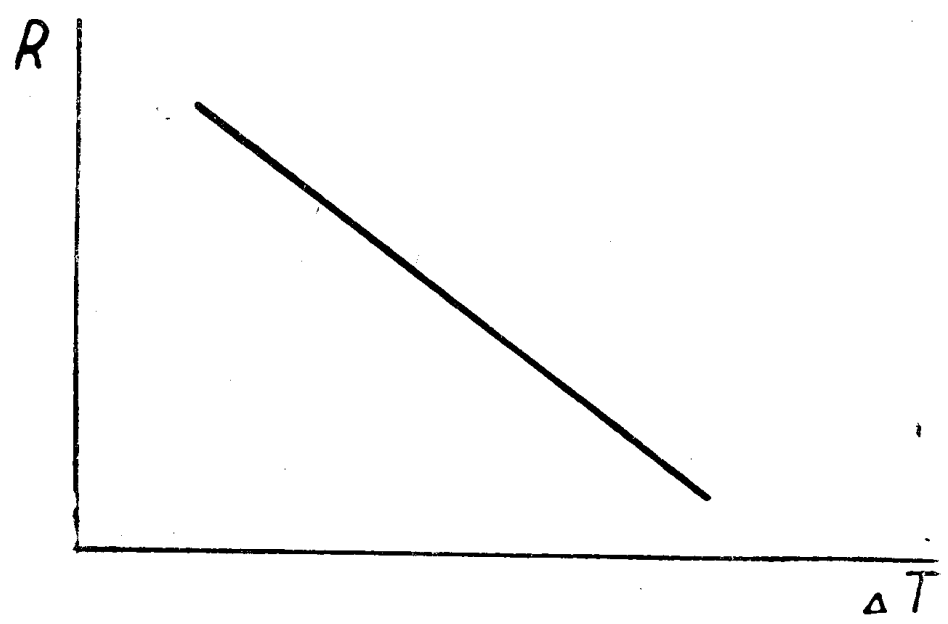


Рис. 4.

ра может градуироваться сразу же в единицах молекулярного веса; при этом значения навесок вещества и растворителя вводятся в схему пентермистора, как правило, происходит с переохлаждением раствора. С момента начала кристаллизации температура (сопротивление) скачком возрастает до какой-то максимальной величины и имеет вид пика (рис. 3), который и принимается за отсчетное значение.

Этому пику соответствует определенное значение сопротивления в омах термистора. Снимая отсчет на измерительном мосте, по зависимости  $R - \Delta T$  находим понижение температуры замерзания. Эта зависимость в небольшом интервале  $\Delta T$  имеет вид прямой линии (рис. 4).

Вычисление молекулярного веса производится по формуле:

$$M_B = \frac{g \cdot 5100}{\Delta T \cdot G},$$

где  $g$  — навеска растворенного вещества,  
 $\Delta T$  — понижение температуры замерзания,  
 $G$  — навеска растворителя.

Таблица 1

№ п.п.	Название вещества	Расчетный $M_B$	Определенный $M_B$ (среднее из 3-х измерений)	Относительная ошибка, %
1	9-бутил-карбазол . . . . .	223	223,8	+0,35
2	3-ацетил-карбазол . . . . .	209	212,7	+1,7
3	9-этил-3-ацетилкарбазол . . . . .	237	231	-2,5
4	3,6-диацетил-9-н-пропил-карбазол . . . . .	293	292,5	-0,18
5	3-хлор-9-(3-хлор)-этилкарбазол . . . . .	264	225,2	+0,38
6	3-хлор-9-(3-окси)-этилкарбазол . . . . .	245,5	243,5	-0,81
7	Диизопропиловый эфир 3,6-ди-( $\alpha$ -оксиэтил) 9-этилкарбазола . . . . .	367	373	+1,65
8	3,6-диацетил-9-амилкарбазол . . . . .	321,4	330,4	+2,8
9	3,6-диацетил-9-изоамилкарбазол . . . . .	321,4	331,8	+3,2

В табл. 1 приведены данные по определению  $M_B$  некоторых веществ данным способом.

Как видно из таблицы, средняя ошибка определений лежит в пределах 1—3%.

Достоинством данной схемы является то, что процесс измерений  $M_B$  можно автоматизировать.

Одна из таких схем приведена на рис. 5.

Датчик температуры ( $R_T$ ) термистор КМТ-4 (100 к  $\Omega$ ) (при измеряемых значениях  $T^{\circ}\text{C}$ ) включен в мостовую схему.

Сигнал, получаемый вследствие разбаланса, подается на катодный повторитель, который является согласующим звеном между высокоомной измерительной схемой и низкоомным записывающим прибором.

Назначение и номиналы отдельных элементов схемы обычны и не требуют особых пояснений.

В том случае, когда работать приходится все время с веществами, значения  $M_B$  которых лежат в небольшом интервале, то шкала прибо-

ра может градуироваться сразу же в единицах молекулярного веса; при этом значения навесок вещества и растворителя вводятся в схему перед измерением установкой потенциометров на соответствующие им значения ( $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_7$ ).

Но такое решение вопроса в большинстве случаев представляет неудобство, поэтому чаще отсчет следует вести в тех же величинах, что при ручном варианте исполнения.

При использовании автоматического варианта отпадает необходимость в постоянном контроле, так как все показания прибора фиксируются на диаграммной ленте.

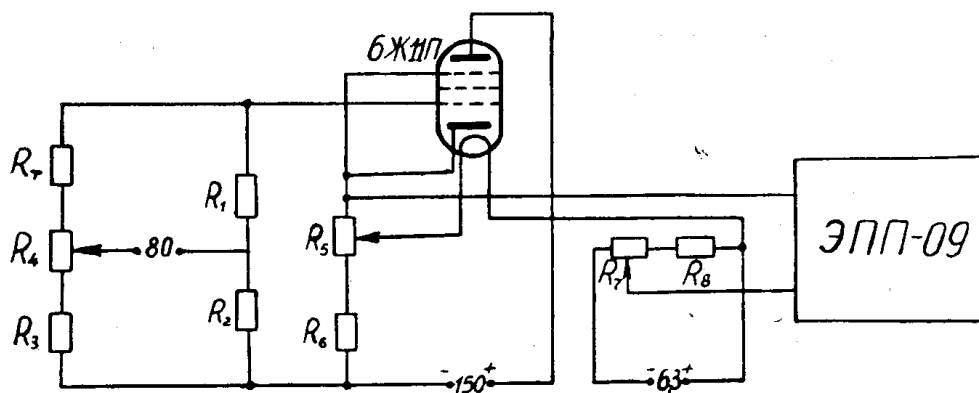


Рис. 5.

### Выводы

1. Разработана простая и удобная схема определения молекулярных весов органических соединений с применением в качестве термочувствительных элементов термисторов.

2. Метод отличается высокой воспроизводимостью, быстротой (15—20 мин/на 1 определение), отсутствием постоянных ручных операций и точностью (относительная ошибка 1—3%).

3. Метод позволяет автоматизацию процесса определения молекулярных весов, одна из схем которой разработана.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Иванов, В. П. Лопатинский. Известия Томского политехнического института, т. 126, 1964.

2. Методы исследования полимеров, под ред. Аллена, Издательство, 1961.

3. Цянь Жэнь-Юань. Определение молекулярных весов полимеров, Госхимиздат, 1962.