

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕРМИСТОРОВ

Г. Н. ИВАНОВ, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлена научным семинаром секции органической химии)

В практике работы с органическими веществами обычно применяются такие методы определения молекулярных весов, как криоскопический и эбулиоскопический. Другие методы используются реже в силу своей большей сложности. Недостатком обоих методов является их невысокая точность, связанная, как правило, с неточным измерением температур. Поэтому было предложено измерять разность температур при помощи полупроводниковых термосопротивлений — термисторов, отличающихся большой чувствительностью. Такие методики определения молекулярных весов описаны в работах Мюллера [1], Ньюмейера [2], Кулкарни [3], Тараканова и Гусева [4]. Достоинствами этих методик являются быстрота определения и достаточно высокая точность. Однако их аппаратное оформление довольно сложно, причем в работах [2] и [3] техника определений молекулярных весов не описана.

В данной работе приводится новый вариант метода определения молекулярных весов с применением термисторов в качестве термочувствительных элементов. В отличие от методик, описанных в работах [1], [2], [4] и основанных на измерении температурных разностей, получающихся при конденсации на термисторах паров из чистого растворителя и исследуемого раствора, в нашей работе измерялись температурные разницы, возникавшие при испарении растворителя (из чистого образца его и раствора), покрывавшего тонкой пленкой два термистора. Подобный метод был использован Кулкарни [3] с той разницей, что на термисторы он наносил капли растворителя и раствора.

На установке, собранной нами, определялись молекулярные веса производных карбазола и ряда других органических соединений с молекулярными весами до 1500. Относительная ошибка в определениях обычно колебалась в пределах от  $\pm 0,3\%$  до  $\pm 2\%$  и лишь в отдельных случаях превышала  $\pm 3\%$ . Как растворители применялись чистые бензол и ацетон, очистка которых производилась общепринятыми методами [5]. Преимуществом метода являются его точность, простота определений и быстрота их выполнения. Основная затрата времени падает на установление теплового равновесия в термостатах, само же определение производится в течение нескольких минут.

## Аппаратура и техника определений

Аппаратура установки комплектовалась из следующих узлов (рис 1): водяного термостата — *Д*, воздушного термостата — *С*, испарительных сосудов *А* и *В* и измерительной схемы (рис. 2). Испарительный сосуд представлял собой стеклянную пробирку с пришлифованной пробкой, в которой укреплялся термистор *Т* (рис. 3). В один сосуд наливается чистый растворитель, в другой — исследуемый раствор. Измерительная схема состояла из следующих элементов (рис. 2): термисторов  $T_1$  и  $T_2$  (КМТ-4), постоянных сопротивлений  $R_1$  и

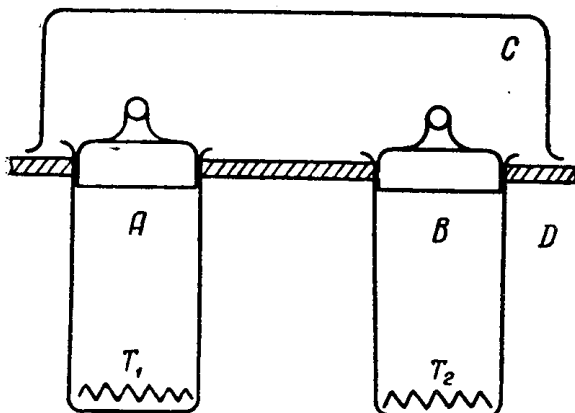


Рис. 1.

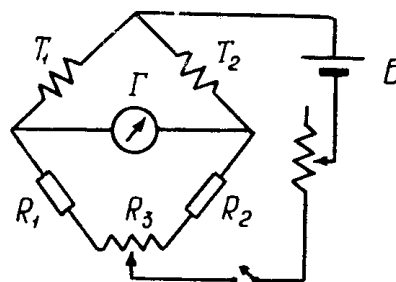


Рис. 2.

$R_2$  (на 150 кΩ), проволочного реостата  $R_3$ , микроамперметра  $\Gamma$  (М-95) и сухой батареи  $B$  (на 15 в). Испарительные сосуды помещались в водяной термостат фирмы «Вобсер» И-8 с точностью регулирования температур  $\pm 0,02^\circ\text{C}$ . Воздушный термостат представлял собою стеклянноплексигласовый каркас с точностью регулирования температуры  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Нанесение раствора на термистор в испарительной камере осуществлялось следующим образом. Объем раствора, равный приблизительно 1 мл, заполнял углубление на дне камеры, выполненное по форме термистора и размерами немного большими, чем размер термистора.

Термистор примерно наполовину входил в углубление.

На корпус термистора навивалась спираль из тонкой никелевой проволоки. Количество раствора было подобрано таким образом, что почти весь его объем расходовался на смачивание спирали вокруг термистора. Соединительные проводники между термисторами и мостовой схемой выводились через боковую трубку и были залиты в ней эпоксидной смолой.

Методика определений заключается в следующем. В испарительные сосуды наливают приблизительно по 1 мл чистого растворителя и раствора. Сосуды закрывают пробками и дают установиться тепловому равновесию, после чего корректируют положение светового указателя гальванометра потенциометром  $R_3$ . Затем одновременно открывают пробки и снимают

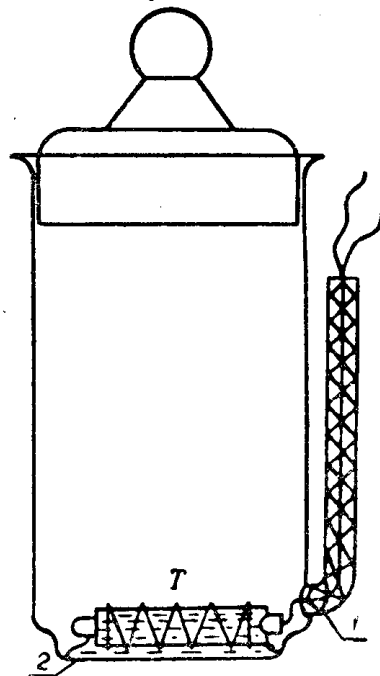


Рис. 3. 1 — соединительные проводники, залитые эпоксидной смолой; 2 — углубление для термистора.

показание гальванометра. Перед последующим определением сосуда промывают и снова повторяют те же операции.

Прибор калибруется в координатах: показания гальванометра — мольная доля растворенного вещества. Молекулярный вес неизвестного вещества определяется по уравнению

$$M_{\text{в}} = \frac{q_{\text{н}} (1 - M_{\text{д}})}{M_{\text{д}} \frac{q_{\text{р}}}{M_{\text{р}}}};$$

где

$d_{\text{н}}$  — навеска исследуемого вещества;

$M_{\text{д}}$  — мольная доля исследуемого вещества в растворе;

$d_{\text{р}}$  — навеска растворителя;

$M_{\text{р}}$  — молекулярный вес растворителя.

Установку калибруют по известным растворам с  $M_{\text{д}}$  равными 0,0015, 0,0010, 0,0005. При работе необходимо поддерживать постоянную внешнюю температуру.

В табл. 1 приведены результаты определений молекулярных весов некоторых низкомолекулярных органических соединений.

Таблица 1

№ п. п.	Вещество	Молекулярные веса		Относительная ошибка определения %
		найденный	рассчитанный	
1	Нафталин	127,1	128,16	-0,8
2	Карбазол	168,0	167,2	+0,7
3	9-Метилкарбазол	187,8	181,2	+3,5
4	9-Изопропилкарбазол	209,9	209,2	+0,3
5	9-Н-бутилкарбазол	224,1	223,2	+0,4
6	9-Ацетилкарбазол	202,0	209,2	-3,4
7	3-Ацетил-9-н-пропилкарбазол	252,6	251,2	+0,5
8	3-Ацетил-9-н-бутилкарбазол	264,5	265,2	-0,25
9	3-Ацетил-9-изоамилкарбазол	281,1	279,2	+0,7
10	3,6-Диацетилкарбазол	250,4	251,2	-0,3
11	Изопропиловый эфир 3-( $\alpha$ -окси-этил)-9-метилкарбазола	268,0	267,0	+0,4
12	Диизопропиловый эфир 3,6-ди-( $\alpha$ -оксиэтил)-9-этилкарбазола	366,4	367,5	-0,3
13	Малахитовый зеленый, цинковая соль	1425	1403,3	+1,5

### Выводы

Разработана методика определения молекулярных весов органических соединений с применением термисторов, позволяющая быстро определять молекулярные веса до 1500 с точностью в пределах от  $\pm 0,3$  до  $\pm 2\%$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Müller, H. Stolten. Anal. Chem., **25**, 1103, 1953.
2. J. Neumaier. Anal. Chem. Acta., **20**, 519, 1959.
3. S. Kulkaгні. Nature, **171**, 219, 1953.
4. О. Г. Тараканов, И. Г. Гусев. Пластические массы. № 11, 47, 1961.
5. Ю. К. Юрьев. Практические работы по органической химии. Вып. 2, изд. МГУ, 1957.