

**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 большей 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 шлифованной 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

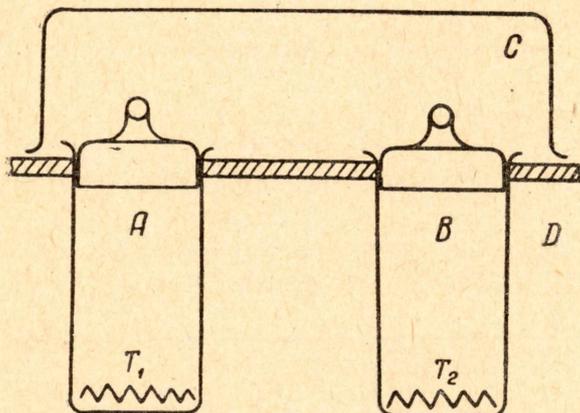


Рис. 1.

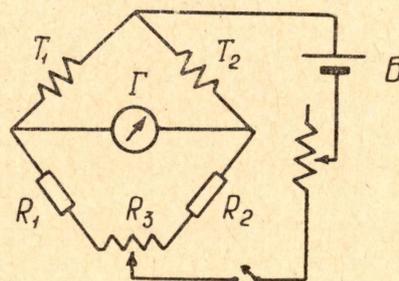


Рис. 2.

R_2 (на $150 \text{ к}\Omega$), проволочного реостата R_3 , микроамперметра Γ (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

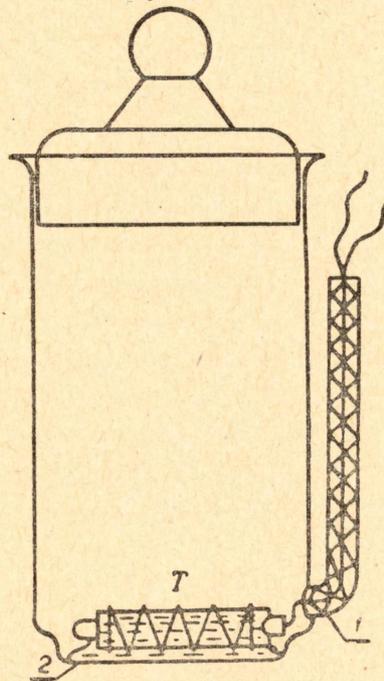


Рис. 3. 1 — соединительные проводники, залитые эпоксидной смолой; 2 — углубление для термистора.

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

$$M_v = \frac{q_n (1 - M_d)}{M_d \frac{q_p}{M_p}};$$

где

d_n — навеска исследуемого вещества;

M_d — мольная доля исследуемого вещества в растворе;

d_p — навеска растворителя;

M_p — молекулярный вес растворителя.

Установку калибруют по известным растворам с M_d 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-(α -оксиэтил)-9-метилкарбазола	268,0	267,0	+0,4
12	Диизопропиловый эфир 3,6-ди-(α -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.