

Н. Э. ГЕЛЬМАН и М. О. КОРШУН

## НОВЫЙ МЕТОД ОДНОВРЕМЕННОГО МИКРООПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА, ВОДОРОДА И УГЛЕРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 28 I 1953)

Элементарный анализ органических веществ, содержащих фтор, представляет трудности как вследствие высокой устойчивости подобных соединений, так и вследствие способности фтора реагировать с кварцем и стеклом, из которых изготавливается обычная химическая аппаратура.

Наряду с большим числом исследований, касающихся определения самого фтора, до сих пор опубликованы всего три статьи, посвященные одновременному макро-<sup>(1)</sup> и полумикроопределению<sup>(2, 3)</sup> различных элементов (С, Н и F; С, Cl и F; С и F) в органических фторидах. Авторы, работающие над этой задачей, сжигая вещество в токе кислорода, стремятся вывести фтор из сферы сжигания в виде газообразного соединения — фтористого водорода или четырехфтористого кремния — и удержать его соответствующими поглотителями вне трубки для сжигания, в специальном аппарате.

Целью нашей работы было создание метода, позволяющего из одной навески определять три элемента — фтор, водород и углерод.

Мы считали неприемлемым выделение фтора в виде фтористого водорода, потому что это требовало применения платиновой аппаратуры. Нам пришлось также отказаться и от превращения фтора в четырехфтористый кремний, так как после большого числа опытов мы пришли к заключению, что в присутствии водорода количественное выделение фтора в виде четырехфтористого кремния практически неосуществимо.

Таким образом, мы не могли использовать ни один из двух предложенных ранее путей определения фтора одновременно с другими элементами.

Продолжая исследование, мы пришли к принципиально новому решению поставленной задачи, которое позволяет определять одновременно с фтором не только углерод, но и водород.

Принцип разработанного нами микрометода одновременного определения фтора, водорода и углерода заключается в следующем: вещество сжигают в токе кислорода или воздуха в кварцевой трубке, углерод и водород определяют как обычно<sup>(4)</sup>, а фтор в момент разложения навески связывают окислом металла в виде высокоплавкого фторида в трубке для сжигания, в том самом месте, где сгорает анализируемое вещество, т. е. в кварцевом стаканчике для навесок. О количестве фтора в навеске судят по изменению веса стаканчика.

Такой принцип определения фтора одновременно с водородом и углеродом применен для анализа фторидов впервые. Новой является также возможность определения водорода вместе с фтором и углеродом, которая представляет интерес не только для анализа веществ, содержащих

конституционный водород, но и в тех случаях, когда необходимо определить остаточный водород в перфторидах. Нужно подчеркнуть, что при этом способе анализа, когда фтор в момент его выделения из разлагающегося вещества превращается в нелетучий фторид металла, исключаются все ошибки, вызванные взаимодействием фтора с кварцем и стеклом, а следовательно, и ошибки, связанные с образованием и гидролизом четырехфтористого кремния.

Таблица 1

Сожжение сахарозы в присутствии окиси магния

| C = 42,12 |         | H = 6,48 |         | Изменение веса<br>MgO в мг |
|-----------|---------|----------|---------|----------------------------|
| найдено   | разница | найдено  | разница |                            |
| 42,01     | -0,11   | 6,42     | -0,06   | +0,016                     |
| 42,13     | +0,01   | 6,76     | +0,28   | -0,003                     |
| 42,34     | +0,22   | 6,66     | +0,18   | -0,004                     |
| 42,33     | +0,21   | 6,73     | +0,25   | -0,026                     |
| 42,18     | +0,06   | 6,51     | +0,03   | -0,006                     |

Таблица 2

| % F     |         | % H     |         | % C     |         | Сумма<br>С, Н, F, в % |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------------|
| найдено | разница | найдено | разница | найдено | разница |                       |

Полифторстирол (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>F)<sub>x</sub>  
Вычислено в %: F 15,56; H 5,78; C 78,66

|       |       |      |       |       |       |        |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|--------|
| 15,06 | -0,50 | 6,06 | +0,28 | 78,75 | +0,09 | 99,87  |
| 14,90 | -0,66 | 5,87 | +0,09 | 78,36 | -0,30 | 99,13  |
| 15,76 | +0,20 | 5,91 | +0,13 | 78,75 | +0,09 | 100,42 |
| 15,70 | +0,14 | 5,74 | -0,04 | 78,64 | -0,02 | 100,08 |
| 15,85 | +0,29 | 5,76 | -0,02 | 78,79 | +0,13 | 100,40 |
| 15,58 | +0,02 | 5,68 | -0,10 | 78,80 | +0,14 | 100,06 |
| 15,78 | +0,22 | 5,84 | +0,06 | 78,36 | -0,30 | 99,98  |
| 15,68 | +0,12 | 5,82 | +0,04 | 78,80 | +0,14 | 100,30 |

*n*-фторбензофенон C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>OF  
Вычислено в %: F 9,49; H 4,53; C 77,98

|      |       |      |       |       |       |   |
|------|-------|------|-------|-------|-------|---|
| 9,64 | +0,15 | 4,73 | +0,20 | 78,08 | +0,10 | — |
| 9,20 | -0,29 | 4,61 | +0,08 | 77,85 | -0,13 | — |
| 9,19 | -0,30 | 4,49 | -0,04 | 77,62 | -0,36 | — |
| 8,76 | -0,73 | 4,59 | +0,06 | 77,79 | -0,19 | — |
| 9,94 | +0,45 | 4,68 | +0,15 | 78,15 | +0,14 | — |

2-фтор-5-нитротолуол C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NF  
Вычислено в %: F 12,25; H 3,90; C 54,19

|       |       |      |       |       |       |   |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|---|
| 11,87 | -0,38 | 3,83 | -0,07 | 53,96 | -0,23 | — |
| 12,37 | +0,12 | 3,92 | +0,02 | 54,12 | -0,07 | — |
| 12,68 | +0,43 | 4,12 | +0,22 | 54,15 | -0,04 | — |
| 11,77 | -0,48 | 3,90 | 0,00  | 54,33 | +0,14 | — |

При выборе вещества для поглощения фтора мы учитывали, что поглотитель находится вместе с навеской в кварцевом стаканчике и при сожжении подвергается нагреванию до температуры около 1000°. Следовательно, поглотитель должен сохранять постоянство веса при указанной температуре в присутствии угля и паров воды, в атмосфере кислорода и, в то же время не должен удерживать углекислоту и воду. Фторид, образующийся во время сожжения, также должен быть высокоплавким и нелетучим. Рассмотрение физических свойств неорганических фторидов

и окислов металлов показало, что наилучшим образом отвечает предъявленным требованиям окись магния, которая плавится при 2800°, а кипит при 3600°. Температуры плавления и кипения фторида магния тоже весьма высоки и равны, соответственно, 1225 и 2260°, в то время как углекислый магний начинает разлагаться уже при 300°. Окись магния легко получается в чистом виде, быстро достигает постоянного веса при прокаливании и показывает хорошее постоянство веса при сожжении в ее присутствии веществ, не содержащих фтора (см. табл. 1).

Поглощение фтора идет по уравнению:



Выполнение анализа отличается от обычного определения углерода и водорода только тем, что перед сожжением поверх навески в кварцевый стаканчик насыпают свежесушенную порцию окиси магния весом 150—200 мг и стаканчик, закрытый пришлифованной пробкой, взвешивают на микровесах до и после сожжения.

Разработанный метод пригоден для анализа твердых и жидких веществ. Метод опробован на веществах состава С, Н, О, N, F с навесками от 4,5 до 9 мг. Результаты определений трех элементов из одной навески приведены в табл. 2.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
26 I 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. С. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 309 (1945); Зав. лаб., 807 (1947). <sup>2</sup> R. Teston, F. E. McKenna, *Ap. Chem.*, **19**, № 3, 193 (1947). <sup>3</sup> O. J. Milner, *ibid.*, **22**, No 2, 315 (1950). <sup>4</sup> М. О. Коршун, В. А. Климова, *Журн. аналит. хим.*, **2**, № 5, 274 (1947); **4**, № 5, 292 (1949); М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, *Новые методы элементарного микроанализа*, М., 1949.