

В. А. КЛИМОВА, М. О. КОРШУН и Е. Г. БЕРЕЗНИЦКАЯ

СКОРОСТНЫЕ МЕТОДЫ МИКРОЭЛЕМЕНТАРНОГО АНАЛИЗА. ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И ФОСФОРА В ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 24 II 1954)

Анализ фосфорорганических соединений представляет большие трудности как в отношении определения фосфора, так и углерода и водорода.

Для существующих методов определения фосфора характерны длительность анализа (2—3 дня), затруднения, возникающие при окислении многих фосфорорганических соединений, в особенности тех, у которых фосфор связан с углеродом, а также осложнения, сопровождающие осаждение фосфорной кислоты. Определение углерода и водорода в фосфорорганических соединениях, в том числе и по скоростному методу (1, 2), не всегда приводит к желаемым результатам.

Причина этих трудностей заключается в том, что во время сжигания в токе кислорода обугливание вещества сопровождается образованием фосфорного ангидрида, который плотной пленкой обволакивает уголь и тем самым препятствует полному его сгоранию. Во многих случаях даже при длительном прокаливании не удается сжечь вещество нацело. Это явление наблюдал еще Деннштедт (3), который предложил прерывать сжигание после того, как вещество в основном обуглилось, растворять образовавшийся фосфорный ангидрид и затем дожигать освобожденный от него уголь. При таком способе работы нельзя гарантировать большой точности и, кроме того, он крайне длителен и труден методически.

Необходимо отметить, что образовавшийся во время сжигания фосфорный ангидрид мешает не только определению углерода, но также и определению водорода. При высоких температурах фосфорный ангидрид несколько летуч. Вследствие этого часть его уносится током кислорода, и затем P_2O_5 оседает или на холодных частях трубки для сжигания или в аппарате, поглощающем воду. В первом случае получаются заниженные результаты по водороду, а во втором — повышенные. Все это приводит к полной неопределенности результатов анализа и заставляет искать новые пути для лучшего разрешения этой аналитической задачи.

С этой целью мы воспользовались некоторой аналогией в характере сжигания кремний- и фосфорорганических соединений. Следует подчеркнуть, что эта аналогия имеет скорее формальный характер, так как фосфор, в отличие от кремния, не образует карбида, а лишь механически препятствует выжиганию угля. Однако в обоих случаях необходимо, во-первых, изолировать образующийся ангидрид от углерода и, во-вторых, воспрепятствовать испарению его из стаканчика для сжигания.

Как указано в работе (4) нам удалось добиться хороших результатов анализа кремнийорганических соединений, применив в качестве катализаторов окись хрома или пятиокись ванадия на асбесте. Катализатор мы помещаем непосредственно в стаканчик с навеской. Трубка для сжигания в этом случае остается ненаполненной.

Указанные катализаторы оказались, как мы и ожидали, применимыми и для анализа фосфорорганических соединений. Нами установлено, что в процессе сжигания фосфорорганических веществ в присутствии асбести-

рованного катализатора полностью устраняется явление обволакивания угля фосфорным ангидридом, так как последний впитывается катализатором, и тем самым создаются благоприятные условия для определения углерода и водорода. Кроме того, фосфорный ангидрид задерживается катализатором и может быть определен по весу в форме P_2O_5 .

Пока остается невыясненным, происходит ли химическое соединение между асбестом и фосфорным ангидридом или здесь имеет место механический процесс улавливания дыма P_2O_5 . Так как пятиокись фосфора задерживается в стаканчике несмотря на высокую температуру сжигания (900°), вероятнее всего, что здесь происходит именно химическая реакция между фосфорным ангидридом и находящейся в асбесте окисью кремния с образованием термически устойчивого соединения, а применение пятиокиси ванадия и окиси хрома может оказаться необязательным.

В настоящее время мы продолжаем дальнейшие исследования по использованию других химических агентов для количественного удержания фосфорного ангидрида.

Таблица 1

Одновременное определение углерода, водорода и фосфора

Вещество	С, %		Н, %		Р, %	
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
Этиловый эфир α -амино-втор.-бутилфосфиновой кислоты	46,20	45,93	9,68	9,57	14,88	14,83
	46,23		9,66		14,50	
Этиловый эфир α -оксибензилфосфиновой кислоты	53,94	54,10	7,19	7,00	12,36	12,70
	54,33		7,23		12,50	
Этиловый эфир α -амино-изопропилфосфиновой кислоты	43,10	43,10	9,46	9,20	15,87	15,90
	43,00		9,38		16,15	
Диэтиловый эфир α -амино-втор.-алилфосфиновой кислоты	48,43	48,43	10,19	9,87	13,99	13,90
	48,19		10,19		13,93	
α -амино-втор.-алилфосфиновая кислота	32,40	32,40	9,14	8,70	16,80	16,75
	32,75		9,13		16,95	
Трифенилфосфин	82,16	82,44	5,72	5,72	11,61	11,83
	82,71		5,98		11,90	
	82,24		5,74		11,60	

В табл. 1 приведены результаты, полученные при анализе фосфорорганических соединений с катализатором (окись хрома на асбесте). В этих соединениях была сделана попытка определения всех трех элементов: углерода, водорода и фосфора.

Как видно из приведенных данных, результаты анализа для углерода и водорода лежат в пределах обычной точности. Для фосфора точность несколько меньше, но все же можно предположить, что кроме метода одновременного определения С, Н и Р в дальнейшем удастся также разработать простой метод, который заменит существующие трудоемкие методы определения фосфора в фосфорорганических соединениях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. О. Коршун, В. А. Климова, Журн. анал. хим., 2, 274 (1947). ² М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, 1949, стр. 27. ³ М. Dennstedt, Z. physiol., 52, 181 (1907). ⁴ В. А. Климова, М. О. Коршун, Е. Г. Березницкая, ДАН, 96, № 1 (1954).