

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

СКОРОСТНЫЕ МЕТОДЫ МИКРОЭЛЕМЕНТАРНОГО АНАЛИЗА. ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И КРЕМНИЯ СОЖЖЕНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА

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

Нами было показано (¹), что при термическом разложении кремний-органических соединений алифатического ряда в процессе скоростного сжигания образуется некоторое количество карбида кремния. Сжигание таких соединений может быть произведено лишь без предварительного пиролиза. Однако в этом случае результаты анализа для кремния получаются заниженными и время сжигания удлиняется до 45—50 мин.

Поиски условий, в которых можно было бы сохранить принцип быстрого пиролиза вещества и все же избежать образования карбида кремния, привели нас к попытке использовать добавку катализатора к навеске (т. е. в стаканчик). Первоначально был испытан ряд катализаторов — платина, окись меди, пятиокись ванадия и окись хрома. При этом было выяснено, что платина, вложенная в виде сетки или фольги в стаканчик для навески, не препятствует образованию карбида кремния. Работа с окисью меди также не дала положительных результатов. С пятиокисью ванадия и с окисью хрома * мы получали хорошие результаты для углерода, откуда можно было сделать вывод, что в их присутствии образования карбида не происходит. Однако приходилось наполнять стаканчик катализатором не менее чем на $\frac{2}{3}$ его объема. При таком большом количестве катализатора невозможно избежать некоторого его распыления во время сжигания, а следовательно, нельзя рассчитывать, что удастся определить одновременно с углеродом и водородом также и кремний.

Кроме того, при выборе катализатора следовало учесть, что в процессе разложения кремнийорганических соединений окись кремния образуется в мелкодисперсном состоянии. Поэтому было целесообразно использовать для этой цели катализатор, имеющий волокнистую структуру, так как такой катализатор должен был бы легко задерживать дым или пыль. Исходя из этих соображений, в качестве носителя для катализатора мы применили асбест. Поскольку пятиокись ванадия и окись хрома дали уже некоторый положительный результат, были приготовлены два катализатора: пятиокись ванадия на асбесте и окись хрома на асбесте. Оказалось, что этих катализаторов достаточно брать по 50—200 мг, чтобы сделать рыхлую пробку, заполняющую большую часть объема стаканчика. Это дает возможность нагреть катализатор еще до того, как анализируемое вещество начнет испаряться. Таким образом, пары вещества будут попадать в процессе сжигания на уже раскаленный слой катализатора и раслагаться на его поверхности.

* Окись хрома успешно применяется как катализатор поверхностного горения для целей элементарного макроанализа П. Н. Федосеевым и сотр. (²).

При таком способе разложения образования карбида кремния не происходит, и сожжение можно производить с полным предварительным пиролизом шумящим пламенем газовой горелки. В то же время присутствующий в катализаторах асбест механически задерживает образующуюся при сожжении мелкодисперсную окись кремния, что значительно улучшает результаты определения кремния.

Оба катализатора можно считать вполне пригодными. Однако окись хрома на асбесте имеет некоторое преимущество перед пятиокисью ванадия на асбесте, так как окись хрома совершенно нелетуча при высоких температурах.

Применяя эти катализаторы, мы получили лучшие результаты в случае сожжения соединений с алифатическими радикалами и смогли удачно выполнить несколько анализов соединений с сопряженными двойными и тройными связями, а также проанализировать с удовлетворительными результатами вещества, кипящие при 130, 100 и даже 60°. Определение кремния в таких соединениях выполнить без катализатора совсем не удастся. Следует отметить, что при анализе подобных соединений лучше пользоваться маленькими навесками (3—4 мг).

Таким образом, попытка применить для анализа кремнийорганических соединений катализатор, имеющий волокнистую структуру, вполне себя оправдала.

А п п а р а т у р а. Аппаратура применяется та же, что и при определении углерода и водорода по скоростному методу (3). Стаканчик для взятия навески должен быть с шлифованной пробкой и большого размера, а именно: длина 75—80 мм, внутренний диаметр 5,5—6,5 мм.

П р о и з в о д с т в о о п р е д е л е н и я. Навеска 4—12 мг испытуемого вещества берется в кварцевом стаканчике. Туда же добавляется 50—200 мг катализатора в зависимости от величины навески. Катализатор должен заполнять стаканчик на $\frac{4}{5}$ его объема и лежать неплотными, рыхлыми слоями. Стаканчик помещается в трубку для сожжения и сожжение производится как обычно при скоростном методе определения углерода и водорода (3).

В том случае, когда вещество летуче, навеска берется в капилляре. Затем стаканчик с катализатором взвешивается, капилляр помещается в стаканчик с катализатором, ломается в нем и сожжение проводится как обычно.

Пары вещества попадают во время сожжения на раскаленный слой катализатора и разлагаются на нем без образования карбида кремния.

После того как сожжение окончено, аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода взвешиваются, а затем взвешивается и стаканчик с

Т а б л и ц а 1

	С, %		Н, %		Si, %	
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
Диметилфенилвинилэтинилсилан	77,22	77,42	7,23	7,53	14,78	15,05
	77,50		7,38		14,80	
Диметилбензилвинилэтинилсилан	78,15	78,00	7,95	8,00	14,01	14,00
	78,25		8,04		14,03	
Дипропилбис (винилэтинил) силан	78,03	77,77	9,13	9,26	12,77	12,97
	77,70		9,11		13,10	
Диметилдиэтилсилан, т. кип. 95°	61,97	62,07	14,09	13,79	23,85	24,19
	61,91		13,98		24,44	
Триметилэтилсилан, т. кип. 60°	58,92	58,82	14,08	13,73	26,60	27,51
	58,86		13,82		26,54	
1,2-бис (триэтилсилил) ацетилен	66,22	66,15	11,87	11,81	22,24	22,04
	66,23		12,09		21,89	
Нафтилдифенилбензилсилан	87,04	86,95	5,92	6,04	7,42	7,01
	87,15		5,96		7,22	

оставшейся в нем окисью кремния. Содержание кремния рассчитывается по привесу окиси кремния.

В табл. 1 даны результаты, полученные нами при анализе кремний-органических соединений в присутствии катализатора окиси хрома на асбесте. В этих соединениях мы определяли все три элемента: углерод, водород и кремний. Как видно из приведенных данных, результаты для углерода и водорода лежат в пределах обычной точности, а для кремния точность равна 0,2—0,4%.

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

Поступило
18 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Климова, М. О. Коршун, Е. Г. Березницкая, ДАН, **84**, 1175 (1952). ² П. Н. Федосеев, М. М. Павленко, Журн. аналит. хим., **5**, 296 (1950); **6**, 317 (1951). ³ М. О. Коршун, В. А. Климова, Журн. аналит. хим., **2**, 274 (1947).