Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 5

ХИМИЯ

М. О. КОРШУН и М. Н. ЧУМАЧЕНКО

СКОРОСТНЫЕ МЕТОДЫ МИКРОЭЛЕМЕНТАРНОГО АНАЛИЗА

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ РАЗЛОЖЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НАГРЕВАНИЕМ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ КАЛИЕМ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 22 V 1954)

В понятие «скоростные методы» включается не только представление о способе быстрого определения одного элемента, но и возможность одновременного определения сразу нескольких элементов в результате разложения одной навески.

Идея одновременного определения нескольких элементов за последние 8 лет нашла свое отражение в ряде весовых методов, разработанных М. О. Коршун с сотр. на основе созданного ранее скоростного метода определения углерода и водорода ([1]). Здесь надо упомянуть методы одновременного определения C, H и галоидов; C, H и S; C, H и Si и C, H и F ([2]).

Для одновременного определения других элементов, кроме C и H, нами был использован также и другой способ разложения органических веществ — нагревание с металлическим калием. Еще в 1941 г. Бюргер применил для микроопределения галоидов и S разложение органических веществ нагреванием с металлическим калием в стеклянной ампуле ([3]). По тому же пути пошли и другие исследователи ([4], [5]). В 1946 г. М. О. Коршун и В. А. Климова исследовали этот способ разложения для полумикронавесок, а затем М. О. Коршун и М. Н. Чумаченко разработали полумикроопределение Cl, Br и J, ([6]). При этом разложение проводилось не в стеклянных ампулах, а в металлической микробомбе.

В процессе длительной работы по этому методу ([6]) мы убедились, что металлический калий является активным и надежным разлагающим агентом. При температуре 80—85° он нацело разрушает многоэлементные органические соединения в течение нескольких минут. При этом галоиды связываются в виде калиевых солей галоидоводородных кислот, сера — в виде сульфида калия, основная часть углерода выделяется в форме плотных частиц угля, часть углерода переходит в цианистые соединения, а в случае присутствия ртути последняя восстанавливается до металлической. Так как разложение проводится в замкнутом пространстве — в герметически закрытой бомбе, — то при этом исключается возможность потерь даже при разложении легколетучих жидкостей или получения искомых элементов в какой-либо иной форме, кроме указанных выше. Помимо необычной интенсивности разрушающего действия калия, описанное разложение имеет еще и то преимущество, что плав, полученный в бомбе, после растворения и доведения до определенного объема может подвергаться анализу в виде аликвотных проб. Отсюда вытекает возможность титрования отдельных аликвотных проб для одновременного определения элементов из одной навески.

На протяжении всех этих лет мы совершенствовали первоначальный вариант метода ([6]) и внесли в него некоторые улучшения. Было опробо-

вано много бомб различного устройства, и мы считаем наиболее удачной конструкцию, изображенную на рис. 1 *. Кроме того, при определении Cl, Br и J, аргентометрическое титрование было заменено меркуриметрическим для Cl и Br и иодометрическим для J. Преимущества иодометрического титрования хорошо известны. Что касается меркуриметрического титрования, то имеющиеся прописи ([7], [8]) в условиях нашего метода требовали уточнения. Было установлено, что наиболее резкая точка перехода наблюдается при кислотности среды, соответствующей 0,02 *н* HNO_3. Применение меркуриметрического титрования в присутствии дифенилкарбазона в качестве индикатора при определении брома и хлора позволило титровать более точно, а также освободило от необходимости пользоваться дефицитным $AgNO_3$. В случае анализа веществ, содержащих N и S, одновременно с галоидными солями образуются цианид и сульфид калия, которые, естественно, мешают как аргентометрическому, так и меркуриметрическому титрованию галоидов. Поэтому перед титрованием аликвотная проба подвергается окислению перманганатом для удаления мещающих веществ. Избыток перманганата затем разрушают перекисью водорода. Нами установлено, что подобная обработка при определении Cl и Br необходима во всех случаях, так как в щелочном сплаве всегда имеются цианиды, получающиеся при взаимодействии реакционной смеси с азотом воздуха, присутствующим в бомбе. При иодометрическом определении J нет надобности в подобном разрушении мешающих веществ, так как при окислении иодида бромом в уксуснокислой среде до иодата одновременно окисляются цианиды, сульфиды и фосфиды. В то же время, в силу разности окислительного потенциала, хлориды и бромиды не окисляются в этих же условиях, и благодаря этому становится возможным определять в щелочном растворе плава одновремено с J и Cl или Br.

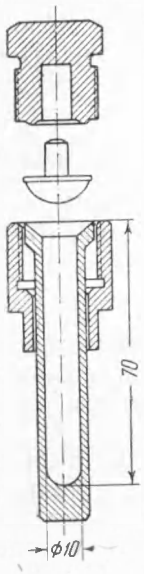


Рис. 1

При определении галоидов в ртутноорганических соединениях мы наблюдали, что Hg в щелочном плаве получается в виде компактных капель, которые, как оказалось, легко можно собрать количественно. Эти наблюдения послужили основой для разработки метода одновременного определения галоидов и Hg. По этому методу после фильтрования раствора плава в фильтрате определяют галоиды, а оставшуюся на стеклянном фильтре Hg растворяют в крепкой азотной кислоте и после прибавления избытка хлорида натрия определяют обратным титрованием $Hg(NO_3)_2$. В случае присутствия S в веществе мы пытались определять ее непосредственно иодометрическим титрованием в аликвотной пробе раствора плава, но получали пониженные и сильно колеблющиеся результаты. Потери S можно было объяснить окислением сульфида кислородом воздуха, происходящим в слабо щелочном растворе. При растворении плава в крепкой щелочи мы не наблюдали окисления сульфида. Проведенные опыты показали, что 15% раствор едкого кали вполне пригоден для нашей цели. N и галоиды не мешают определению S, а последняя не мешает определению галоидов. Таким образом, разработанные нами условия анализа создали предпосылки для одновременного определения галоидов и серы из одной навески. В случае присутствия Hg в молекуле предлагаемый метод позволяет одновременно определять галоид, S и Hg в результате разложения одной навески.

Описанные методы широко применяются в нашей лаборатории. Полученные результаты совпадают с вычисленными в пределах 0,1—

---

* В конструировании бомбы принимал участие А. Д. Никифоров.

0,3%. В табл. 1 и 2 приведены примеры анализа многоэлементных органических веществ.

Таблица 1

Определение галоидов в элементоорганических соединениях

Вещество	Найд. %	Выч. %	Разн. %
Двойное соединение треххлористого *н*-бутоксититана и пиперидина $C_9H_{13}ONTiCl_3$	Cl 34,19; 34,25	34,07	+0,12; +0,18
Хлорбензилфосфиновая кислота $C_7H_8O_3PCl$	Cl 17,13; 17,21	17,15	+0,02; +0,06
Хлористый ди-(1-метил-2-этокси-1-пропен-1-ил)таллий $C_{12}H_{18}O_4TlCl$	Cl 7,71; 7,69	7,62	+0,09; +0,07
Дихлорид-ди-β-хлорвинилсвинец $C_4H_4Cl_4Pb$	Cl 35,08; 35,27	35,36	—0,28; —0,09
α-Иодметилметилдиэтилсилан $C_6H_{15}SiJ$	J 52,42; 52,50	52,41	+0,01; +0,09

Таблица 2

Определение нескольких элементов из одной навески

Вещество	Найд. %	Разн. %	Найд. %	Разн. %	Найд. %	Разн. %
3,3-диэтил-6,6-дихлортиатрикарбоцианиниодид $C_{25}H_{23}N_2S_2Cl_2J$ Вычислено %: Cl 11,57; J 20,70	Cl 11,50; 11,48	—0,7; —0,9	J 20,71; 20,67	+0,01; —0,03	—	—
Бромгидрат дианила иодглутаконового альдегида $C_{17}H_{16}N_2BrJ$ Вычислено %: Br 17,52; J 27,88	Br 17,31; 17,40	—0,21; —0,12	J 27,69; 27,77	—0,19; —0,11	—	—
Хлористая этилртуть C_2H_5HgCl Вычислено %: Cl 13,37; Hg 75,66	Cl 13,38; 13,37	+0,01; 0,00	Hg 75,49; 75,46	—0,17; —0,20	—	—
β-Оксиэтилмеркаптомеркурхлорид $C_2H_5OSHgCl$ Вычислено %: Cl 11,32; S 10,30; Hg 64,07	Cl 11,17; 11,13	—0,15; —0,19	S 10,20; 10,35	—0,10; +0,05	Hg 64,00; 64,32	—0,07; +0,25

Подробное изложение методики будет помещено в Журнале аналитической химии.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
13 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. О. Коршун, В. А. Климова, Журн. аналит. хим., **2**, 274 (1947); **3**, 176 (1948); **4**, 292 (1949); В. А. Климова, М. О. Коршун, там же, **6**, 231 (1950). [2] М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ДАН, **60**, № 1 (1948); Журн. аналит. хим., **7**, 111 (1952); М. О. Коршун, там же, **7**, 98 (1952); В. А. Климова, М. О. Коршун, Е. Г. Березницкая, ДАН, **84**, № 6 (1952); Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, ДАН, **89**, № 4 (1953). [3] K. Bürger, Angew. Chem., **54**, 479 (1941); Die Chemie, **55**, 245 (1942); **57**, 25 (1944). [4] P. Elwing, W. Ligett, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 449 (1942). [5] W. Zimmermann, Mikrochem., **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950). [6] М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы микроэлементарного анализа, 1949, стр. 77. [7] J. Dubsky, J. Trtilek, Mikrochem., **12**, 315 (1933). [8] Л. Н. Лапин, В. П. Мороз, Зав. лаб., **9**, 1247 (1940).