Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ХИМИЯ

М. О. КОРШУН и Ев. А. ТЕРЕНТЬЕВА

СКОРОСТНЫЕ МЕТОДЫ МИКРОЭЛЕМЕНТАРНОГО АНАЛИЗА

ОДНОВРЕМЕННОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА, СЕРЫ, УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ СОСТАВА C, H, O, N, S, P

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 19 VII 1954)

Химия фосфорорганических соединений в последние годы получает все большее развитие. Возникает насущная необходимость в методах анализа многоэлементных фосфорорганических соединений сложного строения и со специфическими свойствами. Однако, судя по литературным данным, количественный органический анализ не располагает до сего времени быстрыми, точными и универсальными методами определения фосфора, а тем более методами одновременного определения, наряду с фосфором, других входящих в молекулу элементов.

Принятые в настоящее время методы определения одного фосфора, принципы которых были разработаны более 50 лет назад, страдают рядом недостатков. Применяемые способы мокрой или сухой минерализации фосфорорганической молекулы, несмотря на осуществление крайне жестких условий, в ряде случаев не приводят к количественному разрушению веществ. Особой прочностью при этом отличаются соединения с C—P-связью, тяжелыми конденсированными и разветвленными жирными радикалами. Излюбленной аналитической формой, в которой выделяют минерализованный фосфор, является какой-либо тяжелый нерастворимый комплекс PO_4^{-3}-иона с окислами некоторых металлов и молекулами аммиака. Основное достоинство таких форм — выгодный фактор пересчета на фосфор при весовом или объемном окончании анализа. Но в то же время эти формы обладают рядом отрицательных качеств: изменчивостью строения в зависимости от условий выделения, необходимостью длительного вызревания осадков и строгого соблюдения условий их сушки, неустойчивостью применяемых реактивов. Определение фосфора при этом отнимает около 2—3 дней.

За последнее время большой популярностью стали пользоваться физико-химические инструментальные способы окончания анализа: колориметрия, спектрофотометрия, полярография и т. п. Они дают некоторую экономию времени в заключительной части методик, зато обладают небольшой точностью и оказываются применимыми лишь к веществам с малым содержанием фосфора или для определения следов его.

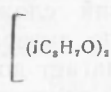
Таким образом, до сего времени не преодолены основные трудности анализа фосфорорганических соединений: неполная минерализация, длительность и кропотливость операций. Не разработано методов одновременного определения фосфора вместе с другими элементами молекулы.

В свете направления целого цикла работ, проводимых в лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений АН СССР под руководством М. О. Коршун по созданию скоростных количественных

Таблица 1

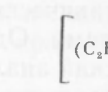
№№ формул	Навеска, мг	C, %	ΔC, %	H, %	ΔH, %	S, %	ΔS, %	P, %	ΔP, %
I	4,428	33,50	—0,29	6,52	—0,08	30,01	—0,06	14,68	+0,15
	6,409	33,88	+0,09	6,48	—0,12	30,03	—0,04	14,48	—0,05
II	6,845	24,02	+0,15	5,05	+0,04	40,03	+0,16	15,49	+0,10
	3,139	23,83	—0,04	4,94	—0,07	39,84	—0,03	15,48	+0,09
III	7,590	41,79	—0,15	7,94	—0,15	22,51	+0,12	10,70	—0,12
	5,401	41,95	+0,01	8,13	+0,04	22,13	—0,26	10,74	—0,08
IV	5,680	48,47	—0,06	6,56	—0,13	18,59	+0,07	8,74	—0,20
	7,763	48,56	+0,03	6,59	—0,10	18,41	—0,10	8,61	—0,33
V	5,820	57,07	—0,06	6,15	+0,02	8,39	—0,08	8,19	0,00
	6,685	56,91	—0,22	6,15	+0,02	8,80	+0,33	8,32	+0,13
VI	6,596	49,29	—0,06	6,66	—0,03	9,97	—0,16	10,03	+0,24
	8,049	49,22	—0,13	6,57	—0,12	10,08	—0,05	9,96	+0,17
VII	5,279	42,89	+0,21	8,10	+0,14	12,34	—0,32	12,20	—0,03
	5,431	42,52	—0,16	7,90	—0,06	12,92	+0,26	12,48	+0,25

Формулы и состав в процентах:



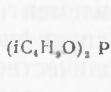
I

C 33,79; H 6,61; S 30,07; P 14,53



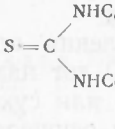
II

C 23,87; H 5,01; S 39,87; P 15,39



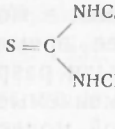
III

C 41,94; H 8,09; S 22,39; P 10,82



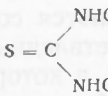
IV

C 48,53; H 6,69; S 18,51; P 8,94



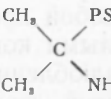
V

C 57,13; H 6,13; S 8,47; P 8,19



VI

C 49,35; H 6,69; S 10,13; P 9,79



VII

C 42,68; H 7,96; S 12,66; P 12,23

микрометодов одновременного определения нескольких элементов в органической молекуле ([1-3]), совсем недавно нами был разработан микрометод одновременного определения углерода, водорода и фосфора в веществах состава C, H, O, N и P; при этом последний определяется в виде золы ([4, 5]). Благодаря применению принципа пиролитического разложения органического вещества в кварцевом стаканчике и сожжения продуктов пиролиза в громадном избытке кислорода, проходящего по пустой трубке для сожжения с большой скоростью, создаются очень выгодные условия минерализации таких трудно сжигаемых соединений, как фосфорорганические. В указанных условиях фосфор нацело превращается в пятиокись, которую мы количественно улавливаем тут же, в стаканчике для сожжения, измельченной и очищенной пемзой. При этом углерод и водород определяют, как обычно ([1]).

Однако, как и следовало ожидать, при попытке сожжения с пемзой серусодержащих фосфорорганических веществ мы получили завышенное значение для процента фосфора. Находящиеся в пемзе окислы железа, щелочных и щелочноземельных металлов вместе с выделяющимися при сожжении веществ окислами серы образуют термически стойкие сульфаты. Предварительная обработка пемзы серной кислотой не дала положительных результатов.

В данном случае для поглощения фосфорного ангидрида в стаканчике нами был выбран препарат, количественно реагирующий с этим соединением и индифферентный к окислам серы — измельченный кварц, протравленный крепкой щелочью. Благодаря применению этого препарата открылась возможность одновременного определения не только фосфора, углерода и водорода, но вместе с ними и четвертого элемента — серы — из одной навески в 3—5 мг.

Методика одновременного определения фосфора, серы, углерода и водорода сводится к сочетанию двух разработанных нами ранее методов: определения фосфора ([5]) (но не с пемзой, а с кварцем) и одновременного определения углерода, водорода и серы ([2]). Один анализ занимает около 2,5 часов.

Как видно из примеров, представленных в табл. 1, проанализированные вещества обладают сложным строением. Большинство из них имеет C—P-связь, многие из них содержат бензильные группы и насыщенные радикалы изостроения, т. е. эти вещества относятся к числу трудно разлагаемых. Тем не менее во всех случаях нами достигнуто количественное разрушение указанных соединений. Несмотря на небольшие привесы аналитических форм, особенно пятиокиси фосфора (порядка 1—3 мг), по всем четырем определяемым элементам, отклонение от теории не превышает 0,3 абс. %. Все взвешивания производились на отечественных весах марки ВМ-20.

Не исключена возможность нахождения более удобного, чем кварц, поглотителя для пятиокиси фосфора, а также разработки метода анализа фосфорорганических веществ еще более сложного элементарного состава, основанного на том же принципе.

Таким образом, разработан принципиально новый микрометод одновременного определения четырех элементов — C, H, S и P — в таких трудно анализируемых соединениях, как фосфорорганические. Метод дает громадную экономию времени даже по сравнению с принятыми прописями анализа на один фосфор и требует очень небольшого количества вещества (порядка 20 мг).

Особенно важным разработанный метод оказывается при анализе трудно разлагающихся, нестойких, жидких и в том числе легколетучих веществ.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, М., 1949. [2] М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ, **7**, 104 (1952). [3] В. А. Климова, М. О. Коршун, Е. Г. Березницкая, ДАН, **84**, № 6, 1175 (1952). [4] В. А. Климова, М. О. Коршун, Е. Г. Березницкая, ДАН, **96**, № 2, 287 (1954). [5] М. О. Коршун, Е. А. Терентьева, В. А. Климова, ЖАХ **9**, в. 5, 275 (1954).