

А. А. Абрамян, С. М. Аташян

Новый, упрощенный метод микро- и полумикроопределения кремния в органических соединениях

По микро- и полумикроопределению кремния в кремнийсодержащих органических соединениях имеется ограниченное число работ.

Для определения кремния в органических соединениях исследуемое вещество подвергают мокрому окислению при 800° смесью концентрированной серной и азотной кислот [1]. Разложение ведут также при помощи Na_2O_2 в микробомбе [2]. При совместном определении углерода, водорода и кремния органические соединения в присутствии определенных катализаторов сжигают в токе кислорода [3]. Во всех предложенных методах кремний, окисляясь, превращается в двуокись кремния, в которой кремний определяют весовым и объемным способом.

Наши предыдущие сообщения [4] явились основой для предложения нового, упрощенного метода микро- и полумикроопределения кремния, преимуществом которого является простота выполняемого анализа. При этом органические вещества подвергаются разложению перманганатом калия в запаянных стеклянных трубках при $400-500^{\circ}$ в течение часа. Кремний окисляется и количественно переходит в двуокись кремния, в которой кремний определяют весовым способом.

Экспериментальная часть

Навеска должна составлять $4-7$ мг при взвешивании на микроаналитических весах и $7-25$ мг при взвешивании на обыкновенных аналитических весах.

Если анализируемое вещество твердое или жидкое с т. кип. выше 100° , то берут навеску в стеклянной тугоплавкой пробирке, содержащей $100-150$ мг KMnO_4 . Навески жидких веществ, кипящих ниже 100° , берут в микро стаканчике с притертой пробкой, после снятия пробки его помещают в тугоплавкую пробирку со $100-150$ мг KMnO_4 . Запаивание трубок для разложения, процесс разложения и вскрывание трубок производят так, как описано [4]. Содержащееся в трубках вещество при помощи дистиллированной воды переносят в фарфоровые чашки (осадок нужно перенести со стенок пробирки в фарфоровую чашку с большой тщательностью). Для раство-

рения осадка MnO_2 добавляют около 3 мл 25%-ной азотной кислоты и 10—12 капель пергидроля. Содержимое чашки выпаривают на водяной бане, чашку убирают с бани, каплями добавляют к сухому осадку концентрированную соляную кислоту, пока осадок станет заметно влажным. Через 15 минут добавляют 30—70 мл дистиллированной воды и нагревают 10—15 минут, чтобы частицы SiO_2 укрупнились, после чего осадок фильтруют и хорошо промывают; далее осадок с фильтровальной бумагой помещают в платиновый или фарфоровый тигель и прокаливают до постоянного веса. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Вещества	Навеска в мг	Si вы- числено в %	SiO_2 найдено в мг	Si найдено в %	Разница
фенилтрибутоксисилан $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ т. кип. 170—175°	14,27 18,68 21,63	8,64	2,62 3,50 4,30	8,54 8,72 8,61	-0,10 +0,08 -0,03
фенилметилдибутоксисилан $C_6H_5CH_2Si(OC_2H_5)_2$ т. кип. 146—150°	12,97 26,10 13,96	10,52	2,80 5,82 3,25	10,60 10,40 10,86	+0,08 +0,12 +0,34
фенилтриэтоксисилан $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ т. кип. 233—234°	5,20 13,56 11,53	11,66	1,32 3,43 2,90	11,82 11,44 11,71	+0,16 -0,22 +0,05
метилфенилдиэтоксисилан $CH_3C_6H_4Si(OC_2H_5)_2$ т. кип. 80°	14,78 13,02 13,68	13,33	4,21 3,60 4,08	13,27 13,59 13,69	-0,06 +0,26 +0,36
диэтилсиландиол $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$	7,69 9,49	23,33	3,95 4,80	23,28 23,57	-0,05 +0,24
октаэтилциклотетрасилоксан $(C_2H_5)_8Si_4O_4$ т. кип. 127°	20,81 14,21 9,58	27,45	12,32 8,44 5,69	27,58 27,69 27,77	+0,13 +0,24 +0,32
гексаметилдисиоксан $(CH_3)_6Si_2O_2$ т. кип. 100°	13,40 23,00 10,42	34,56	10,00 17,00 7,66	34,77 34,44 35,25	+0,21 -0,12 -0,31
октаметилциклотетрасилоксан $(CH_3)_8Si_4O_4$ т. кип. 175°	19,49 8,44 24,30	37,82	15,81 6,60 19,64	37,85 37,83 37,66	+0,03 +0,01 -0,16

Выводы

Предложен новый, упрощенный метод микро- и полумикроопределения кремния в кремнийорганических соединениях разложением последних перманганатом калия в запаянных тугоплавких стеклянных трубках при 400—500° в течение часа. При этом кремний количественно переходит в SiO_2 . Количество кремния определяют весовым методом, точность определения $\pm 0,01$ —0,36%. Этим методом анализировались алкоксиалкил- и алкоксиарилкремнеорганические соединения. Применение данного метода, по-видимому, возможно и к другим кремнеорганическим соединениям.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 9 II 1961

Ս. Ս. Սրահամյան, Ս. Մ. Սրաբյան

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՋ
ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՆՈՐ, ՊԱՐՋԵՑՐԱԾ ՄԻԿՐՈ-
ԵՎ ԿԻՍԱՄԻԿՐՈՆԵՂԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ու մ

Առաջարկված է սիլիցիումօրգանական միացութիւնների մեջ սիլիցիումի որոշման նոր, պարզեցրած միկրո- և կիսամիկրոեղանակ: Սիլիցիում պարունակող օրգանական միացութիւնների քայքայումը կատարվում է կալիումի պերմանգանատի միջոցով $400-500^{\circ}$ -ում, մեկ ժամվա ընթացքում: Այս պայմաններում սիլիցիումը քանակապես փոխարկվում է սիլիցիումի դիօքսիդի, որի մեջ սիլիցիումը որոշվում է կշռային եղանակով: Սիլիցիումի որոշման բացարձակ ճշտութիւնը տատանվում է $\pm 0,01-0,36\%$ -ի սահմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Крешаков, С. В. Сявцилло, В. Т. Шемятекова, Зав. лаб. 22, 1425 (1926).
2. T. R. F. W. Femel, J. R. Webb, Analytical Abstracts 6, 2257 (1950).
3. В. А. Климова, М. О. Коршун, Е. Р. Березницкая, ДАН СССР 84, 1175 (1952); В. А. Климова, М. О. Коршун, там же 98, 81 (1954); М. О. Коршун, В. А. Климова, Е. Р. Березницкая, ЖАХ 11, 2, 223 (1956).
4. А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 341 (1959); 14, 35 (1961); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Балян, там же 13, 343 (1960).