

А. И. Лебедева и И. В. Новожилова

К вопросу определения фосфора в мономерных и полимерных органических соединениях волуомеретическим методом

Большинство опубликованных за последнее время работ, посвященных определению фосфора в органических соединениях, основываются на методе Шенигера [1]. Образующийся после сжигания ион PO_4^{3-} определяется фотометрированием в виде молибденовой сии [2—5], прямым титрованием раствором азотнокислого свинца [6] или церия (III) [7, 8] с эриохромом черным Т в качестве индикатора, а также осаждением солями магния или хинолинмолибдатацетоном с последующим отфильтровыванием и титрованием растворенного осадка [9, 10]. Колориметрический метод, рекомендуемый для массовых определений, мало удобен для единичных анализов. Осаждению фосфора азотнокислым свинцом мешают многие ионы. Титрование раствором церия (III) невозможно в присутствии иона фтора. От части объемных методов нам пришлось отказаться из-за длительности операций фильтрования, промывания и растворения образующихся осадков.

Для наших целей: определения фосфора в присутствии галогенид-, сульфат- и нитрат-ионов, — наиболее подходящим оказался метод, предложенный Бенневицем и Тенцером [11]. Метод осаждения иона PO_4^{3-} раствором MgCl_2 в аммиачной среде и обратного оттитровывания избытка хлористого магния раствором комплексона (III) без отделения осадка был применен вышеуказанными авторами к микроанализу фосфорорганических соединений. Сжигание производилось обычным образом в колбе, наполненной кислородом. Продукты сжигания поглощались 10 мл HNO_3 (1:2). Титрование комплексоном (III) проводилось в среде 50%-ного этанола для уменьшения растворимости $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в комплексе. Следы тяжелых металлов маскировались добавлением кристаллического цианистого калия.

Мы исследовали возможность применения метода Бенневица и Тенцера для определения фосфора в различных фосфорорганических соединениях, содержащих помимо фосфора другие гетероатомы, и внесли в данный метод некоторые изменения. Вместо цианистого калия для маскировки мешающих ионов нами использовалась сегнетова соль [12]. Во избежание неполноты сгорания вещества и образования на платиновой сетке «фосфороуглерода» к навеске добавлялся персульфат аммония [4].

Применяемый при титровании в качестве индикатора эриохром черный Т вносился не в виде порошка, как обычно, а в виде раствора

в триэтаноламине. Это имело то преимущество, что триэтаноламин являлся дополнительным связующим агентом для ионов некоторых тяжелых металлов. Кроме того, капля является более удобной формой дозирования индикатора. Было показано, что ионы галогенидов, SO_4^{2-} , NO_3^- не мешают определению. Результаты анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Вещество	Навеска в мг	Объем 0,02 н. MgCl_2 , по- шедший на осаждение (v')	Р в %		Ошибка в %
			найденно	вычис- лено	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_4$	7,520	1,131	9,34	9,49	-0,15
трифенилфосфат	10,300	1,544	9,29		-0,20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3(\text{NH}_2)_2$	5,850	1,705	18,05	18,00	+0,05
диаминофенилфосфиновая кислота	7,650	2,208	17,88		-0,12
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{P}$	4,960	1,554	19,41	19,59	-0,18
бензолфосфоновая кислота	5,570	1,735	19,30		-0,29
трифенилфосфат }	10,480	1,604	9,48	9,49	-0,01
дибромбензол* }	8,950	1,354	9,37		-0,12
трифенилфосфат + }	7,330	1,100	9,38	9,49	-0,11
дифенилтиомочевина* }	8,360	1,270	9,41		-0,08
трифенилфосфат + }	10,920	1,684	9,55	9,49	+0,06
фторацетиламид* }	8,600	1,322	9,52		+0,03
трифенилфосфат + }	9,050	1,453	9,90	9,49	+0,41
2,4,6-триод-3-ацетиламино- бензойная к-та* }	8,500	1,322	9,63		+0,14
трифенилфосфат + }	7,350	1,151	9,71	9,49	+0,22
гексахлорбензол* }	8,660	1,330	9,51		+0,02

При определении фосфора в полимерных соединениях правильность полученных нами результатов проверялась сжиганием образцов в трубке по Коршун [13]. Результаты помещены в таблице 2.

Таблица 2

Вещество	Найденно Р в %	
	Сожжением в колбе	Сожжением в трубке
полимер 1	5,21 5,56	5,70
полимер 2	6,49 6,30	6,67
полимер 3	16,98 16,81	16,90
полимер 4	2,09 2,10	1,93
полимер 5	12,04 12,01	12,05

Экспериментальная часть

Реагенты. 1. 0,02 м. раствор MgCl_2 ; 4,067 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды.

2. 0,02 м. раствор комплексона (III); 7,442 г $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды.

3. Индикатор; 0,2 г эриохрома черного Т растворяют в смеси 15 мл триэтанолamina и 5 мл этанола.

4. Буферная смесь pH=10; 35 г NH_4Cl (чда) заливают 285 мл кон-

* Дибромбензол, дифенилтиомочевина и другие соединения прибавлялись к каждой навеске в количестве 3—5 мг.

центрированного раствора аммиака ($d = 0,90$) и разбавляют до 500 мл бидистиллятом.

5. Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (чда).

6. Этанол 96%.

7. Концентрированный HNO_3 хч ($d = 1,43$).

8. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ хч или чда.

Молярность раствора комплексона (III) устанавливают по точной навеске $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Навеску сернокислого магния (12—15 мг) помещают в коническую колбу, растворяют в 15 мл воды, добавляют 5 мл буфера и каплю индикатора. Приливают 20 мл спирта и титруют раствор комплексоном до перехода окраски из малиновой в голубую.

Молярность раствора MgCl_2 устанавливают по титрованному раствору комплексона (III). В коническую колбу из бюретки приливают последовательно точно 3,4 и 5 мл раствора MgCl_2 неизвестной молярности, прибавляют бидистиллят до объема 15 мл, затем 5 мл буфера, 0,5 г сегнетовой соли, каплю эриохрома черного Т, 20 мл спирта и титруют раствором комплексона определенной молярности до изменения окраски из малиновой в голубую.

Методика определения. К навеске образца (6—15 мг—в зависимости от содержания фосфора) добавляют на кончике шпателя ~5 мг персульфата аммония. Далее образец сжигают по Шенигеру в 250 мл колбе. Поглотитель состоит из 10 мл бидистиллата и 1 мл конц. HNO_3 . После поглощения продуктов сжигания пробку и стенки колбы ополаскивают ~30 мл бидистиллата. Содержимое колбы упаривают на электрической плитке до объема 15 мл (предварительно на колбе отмечается объем 15 мл). К охлажденному раствору добавляют 7 мл буферной смеси и ~0,5 г сегнетовой соли. После растворения сегнетовой соли вносят в колбу одну каплю индикатора и при энергичном перемешивании приливают определенный объем 0,02 м. раствора хлористого магния. Затем смешивают раствор с 20 мл этилового спирта и встряхивают 10 минут до полного выпадения в осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Избыток магния оттитровывают 0,02 м. раствором комплексона (III) до перехода окраски раствора из малиновой через фиолетовую в явно голубую.

Расчет процентного содержания фосфора в образце производят по формуле:

$$\% \text{ P} = \frac{f \cdot v' \cdot 100}{a}$$

где $f = 0,6195$ —количество фосфора (в мг), которое осаждается 1 мл 0,02 м. раствора MgCl_2 , v' —объем точно 0,02 м. раствора MgCl_2 (в мл), пошедший на осаждение фосфора; a —навеска образца (в мг).

В ы в о д ы

1. В метод скоростного определения фосфора в фосфорорганических соединениях путем сжигания по Шенигеру и обратного комп-

лексонометрического титрования [11] внесены некоторые изменения. Вместо цианистого калия для маскировки ионов тяжелых металлов, мешающих определению, предложена сегнетова соль. Ту же цель преследует внесение индикатора эриохрома черного Т в раствор триэтанолamina.

2. Показана возможность применения данного метода для анализа полимерных фосфорорганических соединений.

3. Ионы галогенидов, SO_4^{2-} , NO_3^- не мешают определению. Точность определения $\pm 0,3\%$.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступило 19 VII 1962

Ս. Ի. ԼԵԲԵԴԵՎԱ և Ի. Վ. ՆՈՎՈՋԻԼՈՎԱ

ՄՈՆՈՄԵՐԱՅԻՆ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ՖՈՍՖՈՐԸ ԾԱՎԱԼԱԶԱՓԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՈՐՈՇԵԼՈՒ ՄԱՍԻՆ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. լ. մ.

Հստ Շենիգերի՝ ալյուման միջոցով ֆոսֆորորգանական միացություններում ֆոսֆորի արագ որոշման և կոմպլեքսամետրիկ տիտրման մեթոդի մեջ մտցրել ենք որոշ փոփոխություններ: Ծանր մետաղների իոնները քողարկելու համար կալիումի ցիանիդի փոխարեն առաջարկած է սեգնետյան աղը: Ֆոսֆորորգանական միացության կշռանքը ամոնիումի պերսուլֆատի հետ միասին ալյում էն ըստ Շենիգերի: Կլանիչը՝ 10 մլ բիդիստիլատ + 1 մլ խիտ HNO_3 : Ալյումիդ և կլանվելուց հետո կոլբայի խցանն ու պատերը լվանում են բիդիստիլատով, կոլբայի պարունակությունը գոլորշիացնում մինչև 15 մլ, հովացած լուծույթին ավելացնում են 7 մլ բուֆերային խառնուրդ և սեգնետյան աղ՝ վերջինիս լուծվելուց հետո ավելացնում են մեկ կաթիլ ինդիկատոր՝ էրիոքրոմ սև և եռանդուն խառնելով ավելացնում որոշակի ծավալով MgCl_2 -ի 0,02 մոլ լուծույթ, 20 մլ էթանոլ: խառնուրդը թափահարում են մոտ 10 րոպե՝ մինչև որ լրիվ նստի $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Մաքնակիումի ավելցուկը տիտրում են կոմպլեքսոն III-ի 0,02 մլ-անոց լուծույթով մինչև լուծույթի գույնը վարդագույնից մանուշակագույնի վրայով անցնի բացահայտ երկնագույնի:

Անալիզի ալյում մեթոդը գործադրելի է մոնոմերային և պոլիմերային ֆոսֆորորգանական միացությունների համար: Հալոգենների, SO_4^{2-} և NO_3^- իոնները չեն խանգարում որոշմանը: Որոշման սխալը $\pm 0,3\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Schoniger, Mikrochim. Acta. 1, 123 (1955); 4—8, 869 (1956).
2. K. D. Fleischer, B. C. Southworth. J. H. Hodeck, M. M. Tukerman, Anal. Chem. 30, 152 (1958).
3. W. Merz, Mikrochim. Acta 3, 456 (1959).
4. A. Descherl, F. Erne, Mikrochim Acta 5—8, 775 (1960).

5. А. М. Рянина. Зав. лаб. **27**, 405 (1961).
6. E. Melor, Microchem. Acta **1**, 70 (1961).
7. E. Lassner, R. Püschel, R. Scharf, Z. anal. Chem. **170**, 412 (1959).
8. R. Püschel, H. Wittmann, Mikrochim. Acta **5-8**, 670 (1960).
9. H. Flaschka, A. Holasek, Mikrochem. **39**, 101, (1952).
10. S. Zechrer, V. Reppestam, Z. analyt. Chem. **183**, 423 (1958).
11. R. Bennowitz, J. Tonzer, Microchim. Acta **8**, 835 (1959).
12. K. L. Cheng, Anal. chem. **33**, 783 (1961).
13. М. О. Коршун, Е. А. Терентьева, ДАН СССР **100**, 707 (1955).