

F. E. CRITCHFIELD

ORGANIC FUNCTIONAL
GROUP ANALYSIS

PERGAMON PRESS

OXFORD-LONDON-NEW YORK-PARIS

1963

Ф. КРИТЧФИЛД

**Анализ основных
функциональных групп
в органических соединениях**

Перевод с английского

канд. хим. наук М. А. ВОЛОДИНОЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва 1965

В книге приведены простые, доступные и быстрые методы анализа основных классов органических соединений. Автор подробно обсуждает принципы, области применения и ограничения для каждого метода, что дает возможность аналитику решить, какой из методов удобнее применять в каждом отдельном случае.

Книга предназначена для органиков-аналитиков. Она, несомненно, найдет применение не только в работе лабораторий учебных и научно-исследовательских институтов, но и в широкой практике заводских лабораторий.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время все большее значение приобретают физические методы исследования органических соединений. С помощью этих методов можно решать задачи качественного и количественного анализа. Однако химические методы до сих пор остаются одним из основных видов функционального органического анализа. Обычно они основаны на простых химических реакциях, вполне доступны для каждой лаборатории и дают достаточно точные результаты. Особый интерес химические методы функционального анализа органических соединений представляют при определении степени чистоты веществ, малых концентраций органических соединений и при необходимости быстрого анализа промежуточных продуктов реакции. Предлагаемое вниманию читателей руководство Критчфилда по функциональному анализу органических соединений будет весьма полезным не только для органиков-аналитиков, но и для лиц, работающих в смежных с органической химией областях — биохимиков, фармакологов, физико-химиков и др. В настоящее время вопросы функционального органического анализа все больше интересуют органиков-синтетиков, работающих в области физиологически активных соединений, природных и высокомолекулярных полимерных соединений. В книге Критчфилда приводятся химические методы анализа органических соединений, содержащих наиболее типичные функциональные группы. В первой главе, посвященной методам

анализа органических оснований и кислот, в большей степени, чем в других главах, рассматриваются общие теоретические вопросы: принцип выбора метода для определения кислот и оснований, дифференциальное титрование смесей органических оснований и кислот, выравнивающий эффект некоторых растворителей, методика подбора индикаторов и т. д. Во всех главах книги автор обсуждает области применения и ограничения каждого предлагаемого метода, а также приводит калориметрические методы определения малых (следовых) концентраций органических соединений. В книге собрана достаточно полная библиография, позволяющая читателю получить более исчерпывающие сведения относительно рекомендуемых методов и их модификаций. К сожалению, автор не ссылается на многие работы советских ученых в области органического анализа, например на работы А. П. Терентьева, А. П. Крешкова, С. И. Обтемперанской, К. С. Забродиной и др.

В заключение следует отметить, что перевод данной книги и ознакомление с ней широкого круга читателей позволит восполнить пробел в отечественной литературе по столь важному вопросу, как органический функциональный анализ.

М. Володина

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Цель данной книги — обеспечить химиков-аналитиков серией разнообразных и надежных химических методов для определения большинства наиболее типичных органических функциональных групп. Предприняты попытки привести минимальное число методов, требуемых для решения максимального числа проблем. Обсуждаются области применения и известные ограничения каждого метода, так что каждый химик-аналитик может решить, применим ли рассматриваемый метод к решению какой-либо частной проблемы. Наиболее важные методики описаны таким образом, что они могут быть выполнены компетентным, но не имеющим специального технического образования персоналом. Практически все описанные методы используются в различных лабораториях компании «Union Carbide Chemicals», и я благодарен этому объединению за участие в данном исследовании. Я также благодарен И. Б. Джонсону и И. Е. Рух за полезные советы и эффективные методы, предложенные ими в этой области. Многие другие химики-аналитики этой компании также являются авторами включенных в настоящую книгу оригинальных методов или их ценных модификаций. По возможности на эти работы приводятся ссылки в списке литературы. Я также обязан Р. С. Кларку за техническое редактирование этой рукописи.

Ф. Е. Критчфилд

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

Новая техника анализа органических соединений развивается со скоростью, которая по крайней мере эквивалентна скорости развития органической химии. Одна из причин этого заключается в большой роли, которую аналитическая химия играет в быстро развивающейся органической химической промышленности.

Эта книга посвящается той стороне вопроса анализа органических соединений, которая иногда недооценивается при использовании тонкой инструментальной техники, все шире применяемой в аналитической химии. Использование химических методов анализа дает возможность определять органические соединения путем проведения некоторых реакций их функциональных групп. Химические методы обычно просты и точны. Однако это не означает, что они являются аналитическими панацеями, так как существует много анализов, которые не являются универсальными. В частности, химические методы очень редко применяют для анализа углеводов, простых эфиров и смесей соединений одного и того же гомологического ряда. Такие анализы легко могут быть выполнены инструментальными методами, например газовой хроматографией.

Химические методы особенно ценны для: 1) определения чистоты индивидуальных веществ; 2) определения ультрамикроразнообразий органических соединений; 3) анализа исследуемых образцов; 4) градуировки приборов для инструментальных методов; 5) быстрого анализа промежуточных продуктов реакции.

В данной книге обсуждены химические методы, рекомендованные для определения большинства наиболее типичных органических функциональных групп. В ней

подробно обсуждаются принципы методов, методики их выполнения, области применения и ограничения каждого метода. Практически все приведенные методы были использованы в различных лабораториях компании «Union Carbide Chemicals», некоторые из них до настоящего времени еще не были опубликованы.

Автор этой книги не преследовал цели дать исчерпывающий литературный обзор методов определения каждой функциональной группы, однако в конце каждой главы приводится список литературы, относящейся к обсуждаемым методам. Методы, приведенные в данном руководстве, были выбраны на основании их доступности, точности, воспроизводимости и простоты. Некоторые из описанных методов имеют довольно ограниченное применение, в большинстве случаев эти методы приводятся вследствие их специфичности. Некоторые химические методы определения органических функциональных групп могли бы быть опущены, однако они включены как методы, полностью выполняющие требования, указанные выше.

ТЕХНИКА АНАЛИЗОВ

Техника, использованная для осуществления обсуждаемых в этой книге методов, проста и обычно для проведения анализа специального оборудования не требуется. Методы по своему характеру являются титриметрическими или колориметрическими. Титриметрические методы имеют наибольшее значение для определения больших концентраций органических соединений, в то время как колориметрические методы рекомендуются для определения ультрамикрореконцентраций. В данном руководстве указываются индикаторы для определения конечных точек практически всех титрований; однако иногда рекомендуется потенциометрическое титрование, и в этих случаях необходимо использовать стандартные рН-метры. Для колориметрических методов требуется спектрофотометр с видимой частью спектра.

Большинство реакций проводится при комнатной температуре или при 100°. В последнем случае реакции проводят в особых бутылках, выдерживающих нагревание

под давлением; их завертывают в защитные холщевые мешки и помещают в паровую баню.

Использование такого приема для проведения реакций при повышенных температурах очень удобно, при этом вещество в большей степени предохраняется от атмосферных загрязнений, чем при нагревании с обратным холодильником. К тому же применение таких бутылок в указанных условиях вполне безопасно. Бутылки, которые были применены в лаборатории автора этой книги ¹⁾, тщательно испытаны на безопасность в лабораториях компании «Union Carbide Chemicals». Как оказалось, все бутылки выдержали давление ниже 8 кг/см^2 , а большинство бутылок оказались способными выдержать давление до 30 кг/см^2 . Реакции же, указанные в методиках этой книги, протекают под давлениями не выше $\sim 3 \text{ кг/см}^2$.

¹⁾ Указанные бутылки были получены от «B. Preiser Company Inc.», Чарльстон, Западная Виргиния; а защитные холщевые мешки — от фирмы «Flaherty-Kennedy Filter Fabrics», Маплвуд, Новый Джерси.

Глава 2

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

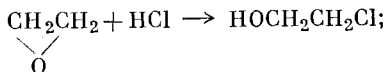
Кисотно-основная характеристика раствора имеет значение для понимания и применения методов анализа функциональных групп органических соединений.

Некоторые классы органических соединений являются в определенных условиях в достаточной степени кислыми или основными, и поэтому их можно определять прямым титрованием основным или кислотным титрантом. К таким соединениям относятся амины, амиды, четвертичные аммониевые гидроокиси, карбоновые кислоты, енолы, фенолы и кислые эфиры серной и фосфорной кислот.

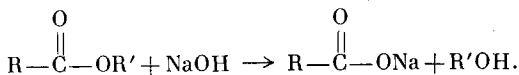
Многие другие соединения оказываются слишком слабокислыми или слабоосновными, вследствие чего их нельзя определять прямым титрованием; однако они могут вступать в реакцию с реагентом, приводя к заметным изменениям кислотно-основной характеристики системы. Это изменение может затрагивать кислотный или основной реагент или вызывать образование кислотного или основного продукта реакции. Ниже приведены примеры косвенных кислотно-основных методов.

1. Реакции с кислотными или основными реагентами

а) определение эпоксидов

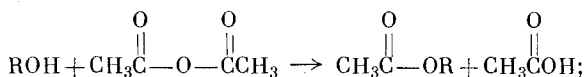


б) омыление сложных эфиров

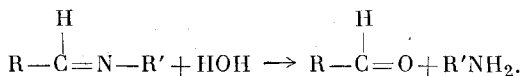


2. Образование кислотных или основных продуктов

а) ацетилирование спиртов



б) гидролиз иминов



Изменения кислотно-основных характеристик, иллюстрированные этими примерами, могут быть измерены кислотными или основными титрантами, и, таким образом, сами реагирующие соединения косвенно могут быть определены кислотно-основным методом.

Поскольку число органических соединений, которые могут быть определены кислотно-основными методами, велико, в этой главе обсуждаются некоторые, наиболее важные, принципы этих методов. Кроме того, обсуждаются методы, используемые для прямого титрования кислых и основных веществ. Многие из прямых кислотно-основных методов ценны также для конечных определений в косвенных кислотно-основных методах, как показано в следующих главах этой книги.

ВЫБОР КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО МЕТОДА

Выбор наиболее приемлемого кислотно-основного метода для конкретного случая зависит от нескольких факторов. В том случае, когда соединение, подлежащее определению прямым титрованием, является достаточно кислым или основным, должны быть приняты во внимание следующие факторы:

- 1) кислотно-основная сила соединения;
- 2) растворимость соединения и его солей в различных растворителях;
- 3) присутствие в образце других кислых или основных веществ.

От кислотно-основной силы подлежащего титрованию соединения преимущественно зависит выбор системы растворителей для титрования. Если вещество представляет

собой слабое основание, как, например, анилин, желатель-но использовать кислотный растворитель, такой, как уксусную кислоту, для повышения основности до точки, при которой становится возможным титрование. Если же вещество является алифатическим амином, подобным этиламину, сила основания имеет значение, обуславливающее возможность широкого выбора растворителя. Титрование алифатических аминов может быть успешно выполнено в нейтральных растворителях, в воде, в слабоосновных и кислых растворителях. Выбор растворителя в этом случае будет определяться растворимостью амина и характером посторонних примесей, оказывающих отрицательное влияние на титрование.

Подобные соображения должны быть учтены при правильном выборе растворителя для титрования соединений кислотного характера. Многие органические кислоты являются достаточно кислыми и поэтому их можно титровать в различных растворителях: в воде, основных, нейтральных или слабокислых веществах. Однако обычно для более слабых ароматических кислот, подобных фенолу, требуются основные среды, как, например, пиридин.

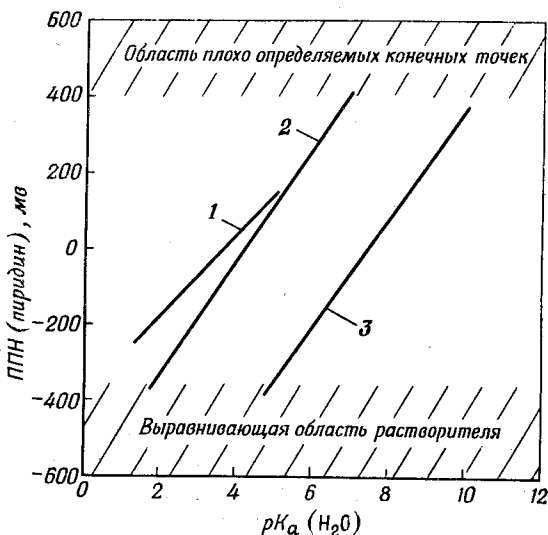
ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ КИСЛОТНОСТИ

Предсказание относительной силы кислот и оснований в безводных средах на основании констант их диссоциации в воде не всегда возможно, так как в безводных средах по сравнению с водой могут проявляться в большей или меньшей степени пространственные эффекты. Однако такие предсказания могут оказаться очень полезными как первое приближение при условии, что приняты во внимание их ограничения.

Относительную кислотность разнообразных органических кислот изучали в пиридине и сравнивали с соответствующей их кислотностью в воде [12, 14]. Обычно точные предсказания об относительной кислотности в пиридине могут быть сделаны при наличии данных о константах диссоциации в воде и если принята во внимание структура кислот.

Изучение кислотности в пиридине было проведено потенциометрическим титрованием кислот гидроокисью тет-

рабутиламмония. Измерения кислотности в этой среде сравнивали с потенциалом полунейтрализации (ППН) бензойной кислоты, условно принятым за нуль. Этот прием обычно используют для устранения ежедневных колебаний диффузионных потенциалов.



Р и с. 1. Относительные кислотности в пиридине и в воде.

1 — *орто*-замещенные бензойные кислоты; 2 — другие монокарбоновые кислоты; 3 — замещенные фенолы.

В тех случаях, когда кислотности, измеренные в пиридине (относительно бензойной кислоты), сравнивают с константами диссоциации в воде, для большинства одноосновных кислот значения укладываются на одну из трех кривых, приведенных на рис. 1 для следующих трех типов кислот:

- 1) *орто*-замещенные бензойные кислоты (кривая 1);
- 2) одноосновные кислоты и *мета*- и *пара*-замещенные бензойные кислоты (кривая 2);
- 3) *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенные фенолы (кривая 3).

В пределах одного из этих трех типов кислот степень кислотности в пиридине по отношению к степени кислот-

ности в воде остается постоянной. Например, уксусная и *n*-нитробензойная кислоты имеют pK_a (в воде), равные 4,70 и 3,42 соответственно. При рассмотрении кривой 2 (рис. 1) видно, что ППН уксусной кислоты в пиридине будет приблизительно 80 мв, в то время как соответствующая величина для *n*-нитробензойной кислоты будет равна 110 мв. Таким образом, как в воде, так и в пиридине *n*-нитробензойная кислота является более сильной.

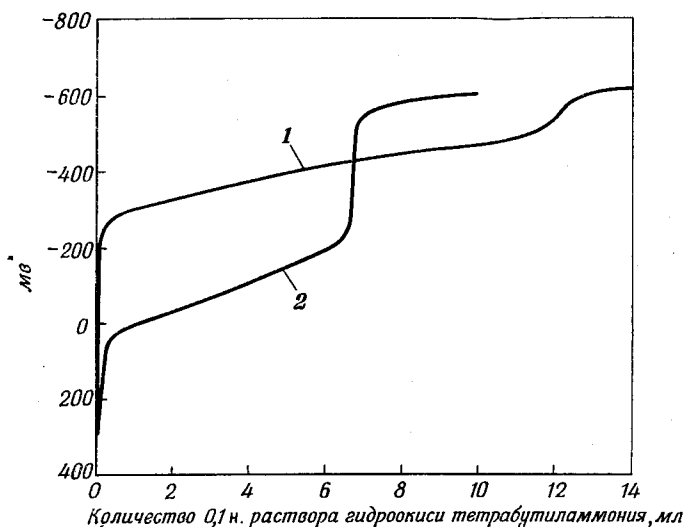
Влияние структуры кислот на их относительные кислотности показано сравнением кислотностей *n*-нитробензойной и *o*-хлорбензойной кислот в воде и пиридине. Значение pK_a *n*-нитробензойной кислоты составляет 3,42, в то время как pK_a *o*-хлорбензойной кислоты — 2,94. Таким образом, в воде *o*-хлорбензойная кислота является более сильной. ППН *n*-нитробензойной кислоты в пиридине составляет 110 мв, в то время как из кривой 1 видно, что ППН *o*-хлорбензойной кислоты равен 75 мв. Следовательно, в пиридине происходит инверсия кислотности, и *n*-нитробензойная кислота в этом случае будет более сильной.

Такое сравнительное изучение кислотностей имеет значение для выбора условий титрования веществ кислотного характера. В этой связи сведения о пиридине особенно важны, так как пиридин представляет собой очень хорошую среду для титрования кислот.

Зная константу диссоциации кислоты в воде и руководствуясь рис. 1, можно определить, будет ли пиридин удовлетворительной средой для титрования кислот, относящихся к перечисленным выше структурным типам.

Большинство *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенных бензойных кислот и одноосновных карбоновых кислот являются достаточно сильными в пиридине, и их значения кислотности располагаются в области заметных скачков потенциалов растворителя, как показано на рис. 1. Однако изучение кривой 2 показывает, что гипотетическая одноосновная карбоновая кислота и *мета*- или *пара*-замещенная бензойная кислота с pK_a в воде, равной 7, будут слишком слабыми кислотами в пиридине и их значения кислотности попадают в область плохих конечных точек.

Замещенные фенолы с pK_a менее 9,5 будут давать относительно четкие потенциометрические перегибы. Фенолы с pK_a более 10 являются слишком слабокислыми в пиридине и их можно успешно оттитровать в более сильно-основных растворителях, таких, как этилендиамин.



Р и с. 2. Потенциометрическое титрование кислот в пиридине. 1 — *n*-метоксифенол ($pK_a = 10,16$); 2 — *m*-нитрофенол ($pK_a = 8,35$).

Влияние константы диссоциации в воде на величину скачка потенциала в пиридине показано на рис. 2 для *n*-метоксифенола ($pK_a = 10,16$) и *m*-нитрофенола ($pK_a = 8,35$).

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ОСНОВНОСТИ

Первое изучение относительных основностей в безводных средах для получения кривых нейтрализации [7] было проведено в ледяной уксусной кислоте с хлорной кислотой в качестве титранта. В этой работе абсолютный потенциал в точке ППН был принят за меру основности изучаемых аминов. На рис. 3 приведена зависимость ППН

от pK_a аминов в воде. Основность соединений в уксусной кислоте является линейной функцией соответствующих pK_a в воде для соединений с pK_a (вода) менее 4,0 (для *n*-броманилина $pK_a = 3,91$). Для соединений более основных в воде, чем пиридин ($pK_a = 5,21$), основности в уксусной кислоте остаются постоянными, так как эти основания в кислой среде сильно ионизированы. Выравнивание кислотно-основной силы растворителем обычно называют эффектом выравнивания.



Р и с. 3. Относительные основности в уксусной кислоте.

Ледяная уксусная кислота — очень хороший растворитель для определения общей основности благодаря эффекту выравнивания. Однако эта среда мало применима для определения различия между основностями нескольких соединений вследствие этого же эффекта выравнивания. Ледяную уксусную кислоту можно использовать для титрования оснований с pK_a (вода) более приблизительно 2,3. Как указано на рис. 3, потенциометрическое титрование слабых оснований дает плохо определяемые конечные точки.

Имеются данные об относительных основностях в нескольких непротолитических растворителях. В каждом из этих случаев относительные основности данного структурного класса являются линейной функцией соответствующих pK_a в воде.

Данные об относительных основностях в нитрометане типичны для большинства непротолитических растворителей [13]. Зависимость относительных основностей в нитрометане для большинства моnofункциональных алифатических и ароматических аминов от их pK_a в воде представлена кривой 1 на рис. 4. В этом случае значение

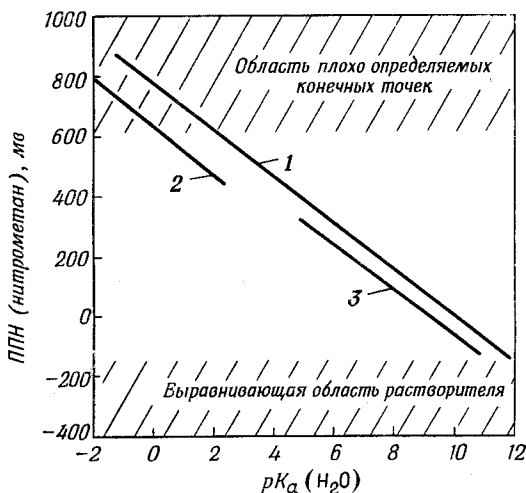


Рис. 4. Относительные основности в нитрометане и воде.

1 — моnofункциональные алифатические и ароматические амины; 2 — амиды; 3 — гетероциклические амины, аминокспирты и диамины.

потенциала полунейтрализации для дифенилгуанидина [$pK_a(H_2O) = 10,0$] принято равным нулю.

Были получены отдельные линейные зависимости между основностями в нитрометане и pK_a в воде для амидов (кривая 2) и для гетероциклических аминов, аминокспиртов и диаминов (кривая 3). В пределах одного из трех типов оснований, для которых приведены кривые на рис. 4, отношение основностей в нитрометане к основностям в воде остается постоянным. Однако при переходе от одного класса к другому наблюдается инверсия. Например, в воде дифениламин ($pK_a = 0,85$) является более сильным основанием, чем мочеви́на ($pK_a = 0,50$), в то время как в нитрометане мочеви́на (ППН=590) значительно

сильнее дифениламина (ППН=701). Подобная инверсия происходит между монофункциональными аминами и аминоспиртами или диаминами.

Непротолитические растворители, как, например, нитрометан и ацетонитрил, можно использовать для титрования различных оснований. Такие растворители особенно приемлемы для совместного определения оснований различной силы, поскольку при этом выравнивания не происходит, за исключением оснований с $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ больше ~ 12 . Эти растворители могут быть также использованы для титрования аминов с $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ больше 2 и для амидов с $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ более 0,5.

Некоторые слишком слабые основания нельзя титровать в ацетонитриле, нитрометане или уксусной кислоте. Такие основания можно удовлетворительно титровать в непротолитическом растворителе — уксусном ангидриде [11]. Этот растворитель может быть использован для титрования аминов или амидов с $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ больше 2,0. В этом растворителе также не происходит выравнивания при титровании аминов с $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ меньше 10; поэтому его можно использовать для совместного определения оснований различной силы. Недостаток уксусного ангидрида заключается в его активности. Первичные и вторичные амины ацетируются растворителем с образованием более слабых оснований.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Если различие между силами двух веществ кислотного или основного характера достаточно велико, возможно определение одного или обоих веществ кислотно-основным титрованием. Такое определение обычно называют дифференциальным титрованием или дифференциацией. Способность к дифференциации двух веществ преимущественно определяется растворителем, использованным для титрования. Растворители, которые не являются ни кислотными, ни основными, оказываются обычно наилучшими для дифференциальных титрований, так как они не влияют на кислотно-основную силу определяемого образца.

ОСНОВАНИЯ

Растворители, такие, как ледяная уксусная кислота, выравнивают силы оснований, и большинство аминов в этой системе становятся одинаковыми по силе. Как видно из рис. 3, основания с $pK_a(H_2O)$ более 4,8 (пиридин) в этой среде одинаковы по силе; однако уксусная кислота не выравнивает все основания и даже в этой среде возможна некоторая дифференциация. В уксусной кислоте основания с $pK_a(H_2O)$ менее 0,8 и более 4,8 должны проявлять достаточно различные силы, так что оказывается возможным прямое титрование каждого основания. Однако определение более слабых оснований нецелесообразно, поскольку получаются плохо определяемые конечные точки. Следовательно, уксусная кислота не является очень хорошим дифференцирующим растворителем, так как полезная область растворителя ограничивается эффектом выравнивания.

Дифференциация оснований гораздо более эффективна в непротолитических растворителях, например, ацетонитриле [3] и нитрометане [13]. В этих случаях выравнивания не происходит, за исключением титрований наиболее сильных оснований. Эти же растворители могут быть использованы для титрования очень слабых оснований с $pK_a(H_2O)$ больше 2,0.

Так как силы большинства монофункциональных аминов в непротолитических растворителях связаны непосредственно с их pK_a в воде (рис. 4), предсказания относительно степени эффективности дифференциации можно сделать на основании знания силы основания определяемых соединений в водных растворах.

Степень дифференциации, проявляемая растворителем, определяется ходом кривых, изображенных на рис. 1, 3 и 4. Наклон теоретической кривой, построенной в координатах потенциал полунейтрализации в воде — $pK_a(H_2O)$, равен 59 мв. Для растворителей большей разрешающей силы, чем вода, наклон будет больше указанной величины.

В воде могут быть дифференцированы основания, у которых разность между значениями pK_a составляет приблизительно 3,0. Однако для получения точных резуль-

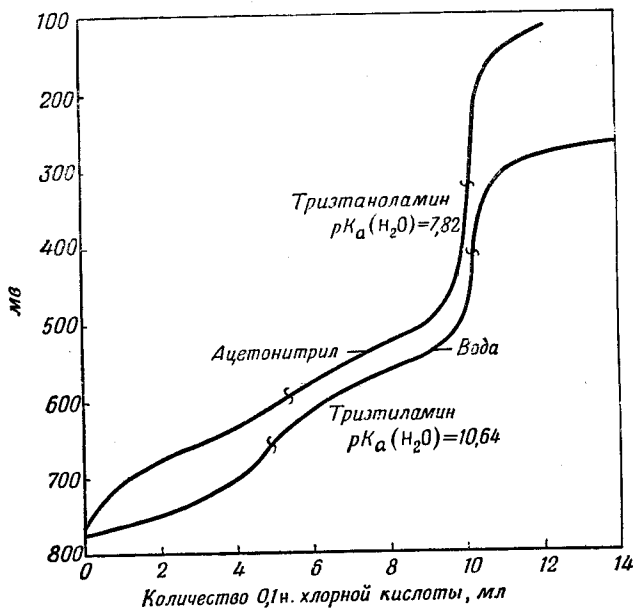
татов при определении смеси двух оснований обычно требуется, чтобы разность между $pK_a(H_2O)$ составляла 4,0. В последующих параграфах этого раздела определение степени различия в силах оснований и кислот, требуемых для дифференциации, в целях получения точных результатов также основано на существовании достаточно большой разности между значениями pK_a .

Наклон кривых (рис. 4) при использовании нитрометана равен приблизительно 78 мв. Поэтому данная среда является немного лучшим дифференцирующим растворителем для монофункциональных аминов, чем вода. Для удовлетворительной дифференциации необходимая разность между потенциалами полунейтрализации должна составлять приблизительно 260 мв. Это соответствует разности между $pK_a(H_2O)$ 3,5.

Нитрометан является худшей средой по сравнению с водой для дифференциации смесей монофункциональных аминов и гетероциклических аминов, аминоспиртов или диаминов. Последние 3 типа аминов (см. рис. 4, кривая 3) являются по отношению к монофункциональным аминам более сильными основаниями в нитрометане, чем в воде. Поэтому для разделения смеси гетероциклических аминов и монофункциональных алифатических аминов необходимо большее различие между значениями $pK_a(H_2O)$. Требуемое различие между потенциалами полунейтрализации в 260 мв соответствует разности между $pK_a(H_2O)$, равной 4,4. В воде аналогичная степень разрешения будет получена при разнице между $pK_a(H_2O)$, равной только 4,0. Подобно этому нитрометан является худшей средой в сравнении с водой для разделения амидов и аминов. Однако определение последних в воде менее целесообразно, так как амиды являются слишком слабыми основаниями и, кроме того, при этом получают плохо определяемые или вовсе не определяемые конечные точки.

Ацетонитрил — дифференцирующая среда, очень похожая на нитрометан. Наклон кривой ППН (ацетонитрил) — $pK_a(H_2O)$ равен 77 мв [6]. Поэтому для удовлетворительной дифференциации монофункциональных алифатических или ароматических аминов требуемая разность между $pK_a(H_2O)$ должна составлять 3,5 (ППН = 260 мв).

Как и в случае дифференциации в нитрометане, для гетероциклических аминов, аминокспиртов и диаминов существует отдельная зависимость между ППН (ацетонитрил) и $pK_a(H_2O)$. Эти основания по сравнению с монофункциональными аминами являются более сильными



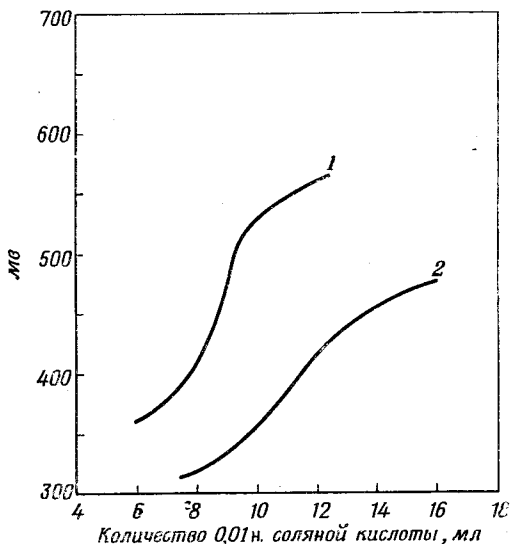
Р и с. 5. Потенциометрическое титрование смесей триэтиламина и триэтанолamina.

в ацетонитриле, чем в воде. Вследствие этого вода оказывается лучшей дифференцирующей средой, чем ацетонитрил, для смеси, состоящей из монофункционального амина и аминокспирта (рис. 5). При титровании смеси триэтиламина и триэтанолamina [$\Delta pK_a(H_2O) = 2,82$] в воде получаются две четкие конечные точки. При титровании триэтиламина в ацетонитриле конечная точка получается нечеткой.

Несмотря на то, что разделение оснований, взятых главным образом в эквимольных концентрациях, в непротолитических растворителях незначительно лучше, чем

в воде, а в некоторых случаях даже хуже, применение таких растворителей для дифференцирующего титрования обычно более целесообразно вследствие следующих двух факторов:

1) непротолитические растворители более приемлемы для титрования слабых оснований;



Р и с. 6. Влияние диэтилацетамида на титрование триэтиламина. Титруемая среда: 1н. в диэтилацетамиде и $\sim 0,001$ н. в триэтиламине. 1 — ацетонитрил; 2 — метанол.

2) в этих растворителях почти не наблюдается влияния концентрации.

При титровании веществ основного характера в присутствии более слабых оснований (соотношение молей 1 : 1) в разбавленных растворах степень влияния более слабых оснований на титрование основного вещества мало зависит от растворителя при условии, что среда не является заметно кислой или основной. Однако, если более слабое основание присутствует в значительно больших концентрациях, чем сильное основание, от выбранного растворителя будет зависеть успех титрования. В без-

водных средах допустимо наличие посторонних веществ основного характера в большем количестве, чем в воде, без влияния на конечную точку титруемого основания. Таким образом, некоторые неводные растворители в сравнении с обычными растворителями меньше подвержены влиянию концентрации. Непротолитические растворители в этом отношении особенно хороши, в то время как растворители, подобные метанолу, ведут себя аналогично воде. Это хорошо иллюстрируется данными, приведенными на рис. 6 для случая титрования триэтиламина в присутствии большой концентрации диэтилацетамида. При концентрации амида в 1000 раз большей, чем амина, скачок потенциала при титровании в ацетонитриле значительно больше, чем при титровании в метаноле. Однако при эквимольных концентрациях амина и амида различие между величинами потенциала незначительно.

Влияние концентрации на способность растворителя дифференцировать вещества различной кислотнo-основной силы, вероятно, обусловлено межмолекулярным взаимодействием растворителя с кислотными или основными веществами. В несольватирующих растворителях, например ацетонитриле, влияние концентрации менее заметно, поэтому применение этих растворителей для дифференциации обычно наиболее целесообразно.

КИСЛОТЫ

Этилендиамин должен был бы выравнивать кислоты аналогично выравниванию оснований в уксусной кислоте, несмотря на то, что сведений относительно силы кислот в этой среде не имеется. Однако, если проводить аналогию с системой в уксусной кислоте, кислоты с $pK_a(H_2O)$ более 9 должны обладать в этой среде одинаковой кислотностью. С кислотами более слабыми возможна некоторая дифференциация. Аналогично уксусной кислоте этилендиамин имеет небольшое практическое значение в качестве дифференцирующей среды из-за сильного выравнивающего эффекта.

Более эффективна дифференциация кислот в пиридине. В этом случае выравнивания не происходит, за исключением самых сильных кислот (см. рис. 1). Монокарбоно-

вые кислоты с $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ более 2,0 не выравниваются, и большинство кислот этого типа лежит в пределах дифференцирующей области растворителя.

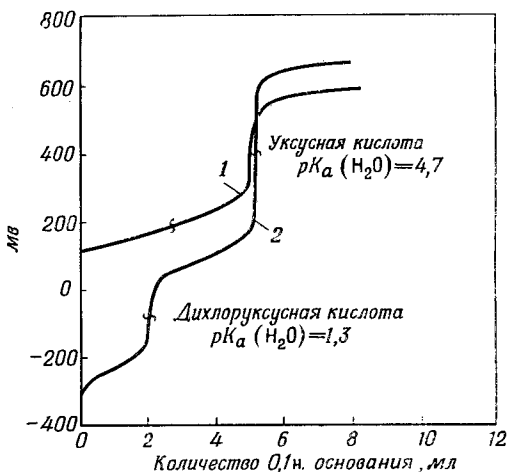
Замещенные фенолы по сравнению с монокарбоновыми кислотами являются более сильными кислотами в пиридине, чем в воде. Поэтому вода может быть лучшей дифференцирующей средой, чем пиридин, для установления различия между монокрбонной кислотой и фенолом. Степень целесообразности использования воды для этой цели зависит от силы рассматриваемых кислот. Обычно большинство фенолов являются очень слабыми кислотами в воде и при их титровании в воде удовлетворительные конечные точки нельзя получить.

орто-Замещенные бензойные кислоты по сравнению с алифатическими карбоновыми кислотами (и *мета*- и *пара*-замещенными бензойными кислотами) являются более слабыми в пиридине, чем в воде. Вследствие этого вода представляет собой лучшую среду для дифференциации между *орто*-замещенными бензойными кислотами и другими типами карбоновых кислот. В воде будут проявляться большие различия в кислотностях, и большинство кислот такого типа обладают достаточной силой для удовлетворительного их титрования в воде.

Наклон кривой ППН (пиридин) — $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ для алифатических карбоновых кислот и *мета*- и *пара*-замещенных бензойных кислот равен 147 мв. Следовательно, в пределах этого типа кислот дифференциация в среде пиридина приблизительно в 2,4 раза эффективнее, чем в воде. Удовлетворительная дифференциация в пиридине для этого типа кислот может быть получена, если разность между $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ равна 2,5. Для достижения подобной степени дифференциации в воде требуется разность между pK_a , равная 4,0.

Высокая разрешающая способность пиридина хорошо иллюстрирована кривыми потенциометрического титрования, приведенными на рис. 7 для смеси дихлоруксусной [$pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 1,3$] и уксусной [$pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 4,70$] кислот. В среде пиридина достигается высокая дифференциация, в то время как в воде конечная точка для дихлоруксусной кислоты едва заметна. Дифференциация между двумя *орто*-замещенными бензойными кислотами менее

удовлетворительна, чем для других типов кислот вследствие того, что наклон кривой для ППН (пиридин) — $pK_a(H_2O)$ равен 112 мв по сравнению с 142 мв для других кислот. Однако даже для этих кислот разрешающая сила в пиридине в 1,8 раза больше, чем в воде.



Р и с. 7. Потенциометрическое титрование смеси дихлоруксусной и уксусной кислот.

Среда: 1 — вода с едким натром; 2 — пиридин с гидроокисью тетрабутиламмония.

Наклон кривой ППН (пиридин) — $pK_a(H_2O)$ для замещенных фенолов, по существу, тот же, что и для алифатических и *мета*- и *пара*-замещенных бензойных кислот. Для успешной дифференциации между замещенными фенолами необходимо различие между $pK_a(H_2O)$ только 2,5. Некоторая дифференциация возможна при наличии меньшей разности между $pK_a(H_2O)$, но в этом случае аналитические результаты обычно не точны.

Очень мало исследований было проведено по дифференциации кислот в других средах. В качестве растворителей были исследованы ацетонитрил, метилизобутилкетон и диоксан. Однако ни один из этих растворителей не был исследован так детально, как пиридин, но на основании имеющихся ограниченных сведений известно, что они

являются также эффективными дифференцирующими растворителями для кислот.

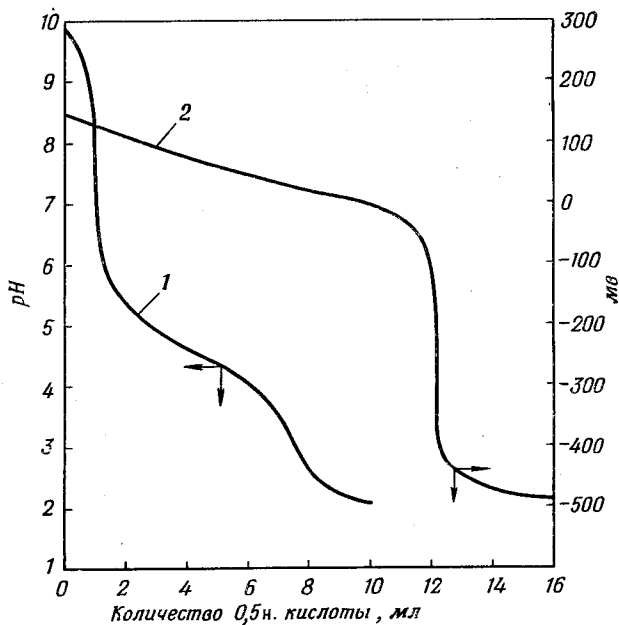
Интересно отметить, что дифференциация кислот в неводных средах проходит обычно значительно более полно, чем соответствующая дифференциация оснований. Причина этого явления непонятна.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ ВЕЩЕСТВ

Выше рассмотрена дифференциация веществ одинаковой химической природы, но обладающих различными константами ионизации. В развитии методов анализа многих функциональных групп очень важно ликвидировать влияние на дифференциацию образцов противоположной химической природы по сравнению с природой определяемого вещества. Специфическое определение третичных аминов ацетилированием первичных и вторичных аминов и последующим кислотно-основным титрованием — пример метода, в котором присутствуют оба типа посторонних влияний. При взаимодействии первичного или вторичного аминов с уксусным ангидридом образуется 1 моль амида и 1 моль уксусной кислоты. Присутствие амидов в высокой концентрации может мешать определению третичных аминов вследствие их основности. Образующаяся уксусная кислота может мешать из-за кислотности. Оба типа посторонних влияний могут быть ликвидированы путем соответствующего подбора реакционной среды и среды для титрования. Для установления различия между аминами и амидами предпочитают использовать дифференцирующие растворители, такие, как ацетонитрил. Такие растворители препятствуют также помехам, возникающим вследствие кислотности уксусной кислоты.

В воде уксусная кислота обладает достаточной кислотностью и поэтому отрицательно влияет на титрование аминов. Это влияние иллюстрируется кривой *I*, приведенной на рис. 8, для потенциометрического титрования этиламина в присутствии уксусной кислоты. В этом частном случае присутствует избыток этиламина и первая конечная точка соответствует свободному этиламину. Вторая конечная точка обусловлена титрованием ацетата этиламина. При определении этиламина в присутствии моляр-

ного избытка уксусной кислоты получается только одна конечная точка, и ее четкость зависит от концентрации уксусной кислоты. По этой причине такое определение практического интереса не представляет.



Р и с. 8. Потенциометрическое титрование этиламина в присутствии уксусной кислоты.

1 — вода, в качестве титранта соляная кислота; 2 — метилцеллозольв, в качестве титранта хлорная кислота.

В дифференцирующих растворителях уксусная кислота не обладает достаточной кислотностью и поэтому не мешает титрованию аминов. Это иллюстрируется кривой 2 (рис. 8) для титрования этиламина в присутствии уксусной кислоты в дифференцирующем растворителе — метилцеллозольве. В противоположность кривой титрования в водной среде на данной кривой имеется только один перегиб, который соответствует общей концентрации этиламина. Даже присутствие высоких (до 20%) концентраций уксусной кислоты мало влияет на титрование.

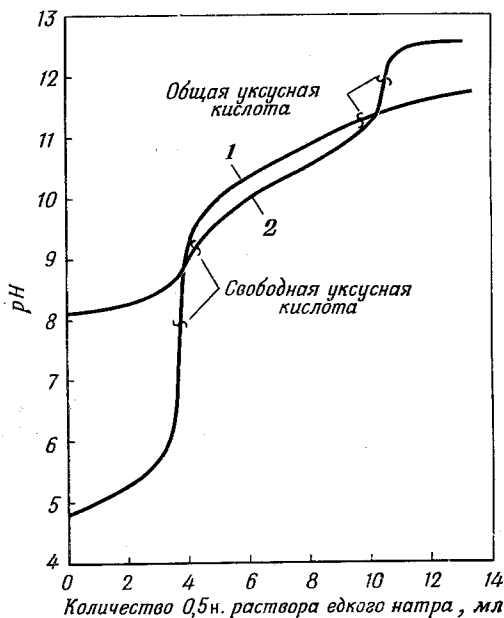
Поскольку слабые кислоты [$pK_a(\text{H}_2\text{O})$ больше 4] вследствие недостаточной кислотности в дифференцирующих растворителях не влияют на титрование оснований, эти растворители часто применяют при анализе функциональных групп. В тех случаях, когда имеет место влияние сильных кислот, следует использовать кислотные растворители, такие, как ледяная уксусная кислота. В этом растворителе кислоты слабее азотной не будут мешать титрованию оснований.

При определении кислот часто имеет место влияние веществ основного характера. Примером метода анализа функциональных групп, в котором имеет место такого рода влияние, является определение первичных и вторичных аминов в присутствии третичных аминов ацелированием уксусным ангидридом, гидролизом избытка ангидрида водой и последующим титрованием образующейся при этом уксусной кислоты. Не вступивший в реакцию третичный амин может отрицательно влиять на титрование уксусной кислоты в водной среде вследствие его основности. Это влияние амина устраняется использованием для титрования среды, состоящей в основном из пиридина. В этих условиях амин не будет в достаточной степени основным и, следовательно, не будет мешать титрованию.

Влияние аминов на титрование кислот иллюстрируется кривыми, приведенными на рис. 9, для титрования уксусной кислоты в присутствии этиламина в воде и в 75%-ном (объем/объем) пиридине. Для случая титрования в воде на кривой получается только один перегиб, соответствующий титрованию свободной уксусной кислоты. Конечная точка при титровании ацетата этиламмония (общая кислотность) получается не четко. При титровании в среде, в которой преобладает пиридин, получают две конечные точки, соответствующие содержанию свободной и общей уксусной кислоты. Вторая конечная точка является достаточно четкой для точных анализов. С увеличением в титруемой среде количества пиридина второй перегиб становится более четким, а первый в конце концов исчезает.

Неводные растворители основного характера представляют собой очень хорошую среду для устранения помех, обусловленных присутствием аминов, при титровании кислот. В среде пиридина при использовании в качестве

титранта гидроокиси тетрабутиламмония допустимо при-
сутствие больших количеств аминов без отрицательного



Р и с. 9. Потенциометрическое титрование уксусной кислоты в присутствии этиламина.

Среда: 1 — вода; 2 — пиридин 75% (объем/объем) и вода.

их влияния на результаты титрования. Конечно, сильные основания, подобные едкому натру, будут мешать количественному титрованию.

ИНДИКАТОРЫ

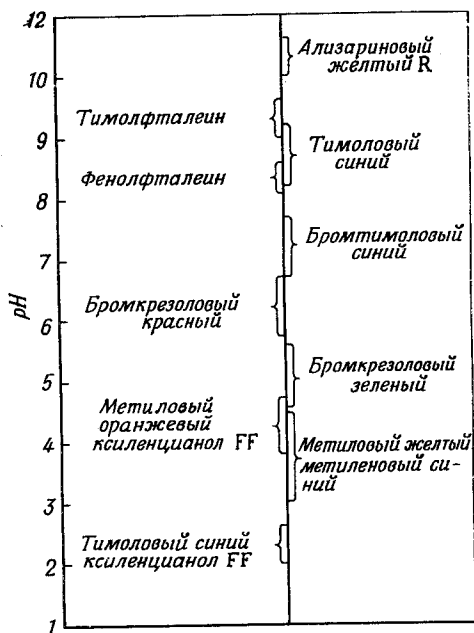
Визуальное наблюдение изменения окраски индикатора представляет собой наиболее простой и обычно более быстрый способ определения конечной точки кислотно-основного титрования. Если конечная точка потенциометрического титрования хорошо определяется и точка перехода окраски индикатора соответствует этой конечной

точке, такие индикаторы применимы для получения точных результатов.

Успех использования индикатора при кислотно-основном титровании зависит от следующих факторов: 1) четкости конечной точки потенциометрического титрования и 2) доступности индикатора с изменением окраски в данном растворителе в точке, совпадающей с точкой эквивалентности при потенциометрическом титровании.

Обычно индикаторы выбираются для данного конкретного случая кислотно-основного титрования экспериментально. Получают кривые потенциометрического титрования и отмечают переходы окраски ряда индикаторов, чтобы определить, какой из переходов совпадает с конечной точкой потенциометрического титрования. В воде, если известно pH в точке эквивалентности, выбор правильного индикатора не вызывает затруднений, так как pH переходов окраски различных индикаторов известен. На рис. 10 показаны полезные области pH в воде для некоторых индикаторов; этот рисунок можно использовать как руководство при выборе индикатора в соответствии с конечной точкой потенциометрического титрования для кислотно-основных титрований. Приведенные индикаторы были выбраны на основании четких, просто определяемых изменений их окраски. Перечисленные индикаторы, у которых изменение окраски происходит при малых значениях pH , мало приемлемы для водных растворов, так как конечные точки потенциометрического титрования в этой области определяются обычно не очень хорошо. Однако эти индикаторы рекомендуется использовать в неводных растворителях. О шкале индикаторов в неводных средах имеется очень мало сведений. Обычно для этих сред индикаторы выбирают экспериментально, беря за основу их поведение в воде. Индикаторы, перечисленные на рис. 10, хорошо функционируют в дифференцирующих растворителях и обычно сохраняют в них свои сравнительные точки перехода. Если при оценке индикатора для конкретного случая применения в неводной среде область изменения окраски индикатора оказывается слишком кислой, тогда для следующей пробы следует выбрать индикатор, стоящий в шкале предыдущим.

Наиболее эффективный метод выбора индикаторов для неводных сред показан на рис. 11. На этом рисунке полезные области индикаторов в пиридине приведены как функции потенциалов растворов. Как и при изучении кислотностей в пиридине (стр. 15), в этом случае потенциал

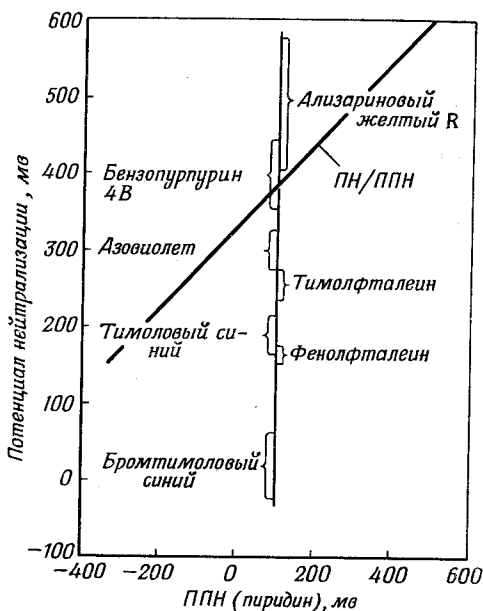


Р и с. 10. Области перехода окраски индикаторов в воде.

полунейтрализации бензойной кислоты условно принят за нуль. Таким образом, на рис. 11 на отдельной кривой нанесены потенциалы в точках нейтрализации (ПН) для ряда кислот как функции потенциала полунейтрализации (ППН).

Если известны значения $pK_a(H_2O)$, величины ППН могут быть получены для большинства одноосновных кислот из рис. 1, как уже обсуждалось ранее. Потенциал нейтрализации может быть найден из зависимости, приведенной на рис. 11, и, таким образом, может быть выбран индикатор с соответствующей областью величин потенциала.

Выбор индикаторов для неводных сред на основании знания зависимости между $pK_a(H_2O)$ и кислотностью в данных средах требует тщательного обоснования. Однако, поскольку необходимые для этого обоснования уже



Р и с. 11. Поведение индикаторов в пиридине.

были приведены, могут быть сделаны некоторые предсказания относительно оптимального индикатора для данного случая применения и, таким образом, можно избежать экспериментального подбора индикатора.

В выравнивающих средах, подобных ледяной уксусной кислоте, для большинства случаев может быть использован единый индикатор, как уже указывалось ранее, так как силы и, таким образом, потенциалы нейтрализации большинства оснований одинаковы. При титровании в ледяной уксусной кислоте обычно предпочитают использовать в качестве индикатора кристаллвиолет, хотя иногда применяют α -зурин 2G, так как он меньше, чем кристалл-

виолет, подвержен влиянию воды и других гидроксил-содержащих растворителей.

Поскольку этилендиамин является выравнивающим растворителем для кислот, при титровании в этой среде также обычно удовлетворителен единый для всех случаев индикатор. Для титрования кислот в этилендиаминах удовлетворительны следующие индикаторы: бензопурпурин 4В или оранжевый IV.

МЕТОДЫ

В данном разделе описаны некоторые, представляющие наибольший интерес кислотно-основные методы, однако это не означает, что они являются единственно приемлемыми методами для титрования кислот и оснований. Указанные методы включают специфические приемы для определения общей кислотности, енолов, общей основности и для дифференциации между веществами кислотного характера. В этом разделе не приводится специфического метода для дифференциации оснований, однако некоторые среды, которые могут быть использованы для этой цели, уже были обсуждены в этой главе.

ТИТРОВАНИЕ ОСНОВАНИЙ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Как уже было обсуждено, уксусная кислота выравнивает большинство аминов и поэтому представляет собой очень хороший растворитель для определения общей основности. Хлорную кислоту в уксусной кислоте используют в качестве титранта вследствие ее большой силы, а в качестве индикатора при этом обычно применяют кристаллвиолет. Вследствие выравнивающего эффекта уксусной кислоты, большой силы хлорной кислоты и хорошей растворимости солей хлорной кислоты в уксусной кислоте этот метод идеален для определения общей основности.

Реагенты

Стандартный 0,1 н. раствор хлорной кислоты в уксусной кислоте. Получить реагент, используя 70—72%-ную хлорную кислоту и уксусную кислоту реактивной чистоты марки Грассели или эквивалентной. Оставить реагент на ночь и затем стандартизовать

по кислому фталату калия с кристаллвиолетом в качестве индикатора. Нагреть раствор (нельзя пользоваться открытым пламенем) для растворения кислого фталата калия и охладить, прежде чем титровать.

Индикатор — кристаллвиолет, 1%-ный раствор в уксусной кислоте.

Методика

Поместить 50 мл ледяной уксусной кислоты в колбу Эрленмейера. Добавить 3—4 капли индикатора (кристаллвиолета). Нейтрализовать стандартным раствором хлорной кислоты до появления первой зеленой окраски. Точно отвесить в колбу 3—4 *мэкв* основания. Оттитровать хлорной кислотой до появления первой зеленой окраски.

Области применения и ограничения

Основания с $pK_a(H_2O)$ больше $\sim 3,0$ (константа диссоциации больше $1 \cdot 10^{-11}$) обычно можно удовлетворительно титровать хлорной кислотой в среде уксусной кислоты с кристаллвиолетом в качестве индикатора. При анализе индикаторным методом более слабых оснований были получены плохо определяемые конечные точки. При использовании потенциометрического титрования этот метод может быть распространен на основания с $pK_a(H_2O)$ больше 2,0. Стандартные стеклянные каломельные электроды вполне удовлетворительны для титрования, хотя лучший результат может быть получен при замене водного раствора электролита каломельного электрода насыщенным раствором хлористого калия в метаноле [1].

Несколько оснований, которые могут быть оттитрованы в среде уксусной кислоты, перечислены в табл. 1. Общую основность многих полифункциональных аминов можно определить в среде уксусной кислоты при условии, что $pK_a(H_2O)$ каждого аминного азота больше $\sim 3,0$, и трудности, связанные с растворимостью, устраняются путем использования дополнительного растворителя. Ацетонитрил нейтрален по отношению к кристаллвиолету и ведет себя как активный ингибитор процесса осаждения перхлоратов аминов. В отсутствие дополнительного растворителя осаждение может произойти до завершения нейтрализации всех аминных азотов.

Таблица 1

Титрование слабых оснований в уксусной кислоте

Соединение	Константы диссоциации			Число титруемых групп
	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	
Диэтилентриамин	9,85	8,71	3,67	3 а)
N-Фенилпиперазин	8,65	< 2,0		1
Анилин	4,58	—		1
Этилендиамин	9,9	7,05		2 а)
Пиперазин	9,65	5,23		2 а)
N-Метилпиперазин	9,02	4,43		2 а)
N-(2-Оксиэтил)пиперазин	8,98	4,07		2 а)
2,5-Диметилпиразин	—	—		1 б)
Ацетат кальция	—	—		2
Хлористый аммоний	—	—		1 в)
Азотнокислый натрий	—	—		1
Хлористый натрий	—	—		1 в)

а) Использовать 10 мл ацетонитрила как дополнительного растворителя.

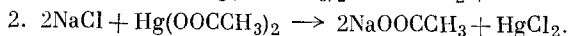
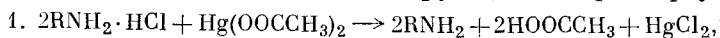
б) Титровать в смеси 80—20% (объем/объем) нитрометан — уксусная кислота.

в) Добавить перед титрованием 15 мл нейтрализованного 6%-ного ацетата ртути в уксусной кислоте [10].

Некоторые органические основания могут быть более эффективно оттитрованы в других средах. В этом отношении были исследованы смеси нитрометана с уксусной кислотой и уксусным ангидридом. В сочетании с уксусным ангидридом индикатор кристаллвиолет не может быть использован, и в этом случае следует выбрать другой индикатор или применить потенциометрический метод. Уксусный ангидрид активен в отношении устранения помех от воды, в то время как нитрометан увеличивает основность некоторых типов аминов. Как обсуждалось ранее, гетероциклические амины в сравнении с обычными аминами оказываются более сильными в нитрометане, чем в воде или уксусной кислоте. Поэтому некоторые

гетероциклические амины следует титровать в нитрометане, но не в уксусной кислоте, как, например, гетероциклический амин — 2,5-диметилпиразин (см. табл. 1). При титровании одного из атомов азота молекулы этого соединения в смеси 80—20% (объем/объем) нитрометан — уксусная кислота могут быть получены хорошие результаты при использовании в качестве индикатора кристалл-виолета. При потенциометрическом титровании в среде одной уксусной кислоты определение конечной точки затруднено. К другим гетероциклическим основаниям, которые были оттитрованы потенциометрически в нитрометановых смесях, относятся кофеин и 1-метил-2-пиридон [4].

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, некоторые соли можно титровать в среде уксусной кислоты. Соли сильных оснований и слабых кислот (азотной или более слабой) можно титровать непосредственно. Хлориды можно титровать после предварительной обработки образца ацетатом ртути [10]. Ацетат ртути реагирует с хлоридами с образованием недиссоциирующего хлорида ртути



При использовании этого приема образуется титруемое вещество основного характера, в то время как ацетат и хлорид ртути не мешают титрованию. Этот прием особенно полезен при анализе смесей аминов и их солянокислых солей.

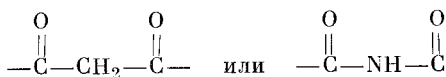
Многие азотистые основания с $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ меньше 3,0 мешают определению по этому методу, так как они, с одной стороны, являются слишком слабыми и их нельзя оттитровать количественно и, с другой стороны, — существенно основными и поэтому влияют на титрование более сильных оснований. Вода и большинство спиртов вследствие существенной основности также мешают определению, особенно если используется индикатор кристалл-виолет. Присутствие приблизительно 1,0% воды и несколько более высокой концентрации спирта не оказывает заметного влияния на определение оснований. Отрицательное влияние воды может быть сведено к минимуму при взаимодействии ее с уксусным ангидридом [5]; однако

этот прием обычно не применим к первичным и вторичным аминам.

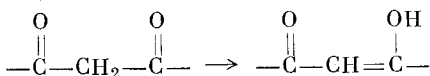
Кислоты более сильные, чем азотная, в уксусной кислоте являются достаточно кислыми и мешают определению оснований. К категории сильных кислот относятся соляная, бромистоводородная, серная (1 н.), сульфоновые кислоты и кислые эфиры серной кислоты.

ТИТРОВАНИЕ ЕНОЛОВ

В основных средах соединения, обладающие следующими структурами:



таутомеризуются до енольных форм



Несмотря на то, что в основных средах енольная форма, вероятно, не является единственной, сильноосновные титранты быстро сдвигают равновесие вправо [2].

В качестве таких сред для титрования енолов были использованы бутиламин, этилендиамин, диметилформамид и пиридин. Описанная ниже методика для определения енолов основана на титровании их в среде пиридина раствором метилата натрия в пиридине с тимолфталейном в качестве индикатора.

Реагенты

Метанол, безводный.

Пиридин, свежеперегнанный.

Стандартный 0,1 н. раствор метилата натрия в пиридине. Смешать 33,4 мл 3 н. раствора метилата натрия в метаноле (приготовленного из метилата натрия реактивной чистоты) с 40 мл метанола и разбавить до 1 л пиридином. Стандартизовать ежедневно по бензойной кислоте с индикатором — тимолфталейном. Добавить достаточное количество воды во время стандартизации, чтобы предотвратить выпадение бензоата натрия.

Методика

Поместить 25 мл пиридина в эрленмейеровскую колбу объемом 250 мл со стеклянной пробкой. Добавить 2—3 капли индикатора —

тимолфталейна и нейтрализовать до появления первой голубой окраски стандартным раствором метилата натрия. Отвесить 3,0—4,5 *мэкс* енольного соединения в колбу и снова титровать до голубой окраски. Следует принять меры предосторожности для предохранения от попадания в титруемую среду углекислого газа.

Области применения и ограничения

Некоторые енолы, которые успешно были оттитрованы по этому методу, приведены в табл. 2. Большинство β -

Таблица 2

Титрование енолов метилатом натрия в пиридине

Соединение	Структура енольной формы
Ацетоацетанилид	$\text{CH}_3 - \overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}} - \text{C}_6\text{H}_5$
Бензоилацетон	$\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH}_3$
Дегидрацетовая кислота	
Этилацетоацетат	$\text{CH}_3 - \overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{OC}_2\text{H}_5$
2,4-Пентандион	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_3$

дикарбонильных соединений можно титровать аналогично

енолам. Соединения структуры $\text{R} - \overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{R}'$

являются достаточно кислыми, если R и R' — алкил, алкокси и N-арил. Производные алифатических амидов, таких, как ацетоацетамид, являются слишком слабокислыми и их нельзя титровать в этих условиях.

Сильные неорганические основания и большинство кислот мешают определению енолов, однако в случае их присутствия могут быть введены поправки. Большинство фенолов обладают слишком слабокислыми свойствами и их нельзя титровать количественно, а поэтому они мешают определению. Органические основания в условиях титрования нейтральны. Присутствие больших количеств воды (больше 5% в титруемой среде) так же мешает определению, поскольку конечная точка титрования получается нечетко.

ТИТРОВАНИЕ СЛАБЫХ КИСЛОТ В ЭТИЛЕНДИАМИНЕ

Этилендиамин является сильно выравнивающим растворителем; поэтому в этой среде многие кислоты обладают одинаковыми кислотностями. По этой причине этилендиамин представляет собой хороший растворитель для определения общей кислотности. Вследствие эффекта выравнивания для титрования может быть использован единый индикатор — бензопурпурин 4В или оранжевый IV.

В описанной ниже методике в качестве титранта использован стандартный раствор едкого натра в этилендиаминах.

Реагенты

Этилендиамин, перегнанный, содержащий меньше 2% воды. Метанол, безводный.

Бензопурпурин 4В (индикатор), 0,1%-ный раствор в метаноле.

Оранжевый IV (индикатор), 0,1%-ный раствор в метаноле.

Едкий натр, 0,1 н. раствор в этилендиаминах.

Растворить 4,0 г едкого натра реактивной чистоты в 125 мл метанола и разбавить до 1 л этилендиамином. Стандартизовать по бензойной кислоте, растворенной в этилендиаминах, и использовать бензопурпурин 4В или оранжевый IV в качестве индикатора.

Методика

Поместить 50 мл этилендиамина в эрленмейеровскую колбу со стеклянной пробкой. Добавить 10 капель индикатора и нейтрализовать 0,1 н. раствором едкого натра в этилендиаминах. Отвесить 2,5—4,0 *мэв* кислоты в колбу и снова титровать до достижения конечной точки. Предохранить титрант и содержимое колбы от действия атмосферного углекислого газа.

Области применения и ограничения

Большинство карбоновых кислот являются достаточно сильными и поэтому их можно титровать в среде этилендиамина. Несмотря на то, что при использовании этой среды была изучена не очень широкая область кислотности, большинство замещенных фенолов оказываются достаточно кислыми и их также можно удовлетворительно титровать в этилендиаминах. Несколько кислот, оттитрованных в этом растворителе, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Титрование слабых кислот в этилендиаминах

Соединение	$pK_{a1}(H_2O)$	$pK_{a2}(H_2O)$	Число титруемых групп
Карбоновая кислота	6,46	10,36	1
<i>n</i> -Крезол	10,17	—	1
2,4-Диоксибензальдегид	—	—	1
2,2'-Дифенилолпропан	—	—	2
Ди(2-оксифенил)метан	—	—	1
Ди(4-оксифенил)метан	—	—	2
Сероводород	7,04	14,92	1
1-Нафтол	9,85	—	1
Фенол	9,95	—	1
<i>n</i> -Фенилфенол	—	—	1
<i>n-трет</i> -Бутилфенол	—	—	1

Второй гидроксил *o*-, *m*- и *n*-диоксиароматических соединений(фенолов) является слишком слабым и не может быть оттитрован, но в то же время достаточно сильным и поэтому мешает титрованию первого гидроксила. Например, гидрохинон и подобные ему соединения не могут быть определены этим методом. В тех случаях, когда гидроксильные группы разделены восемью атомами углерода (см. табл. 3), нейтрализация первого гидроксила не влияет на нейтрализацию второго и оба гидроксила можно удовлетворительно титровать.

Сероуглерод мешает определению по этому методу, так как он реагирует с растворителем, образуя дитиокарб-

аминовую кислоту. Органические хлориды реагируют с образованием хлористого водорода, который мешает определению. Концентрация воды в титруемой среде должна быть меньше 2%, в противном случае вода будет влиять на индикаторную конечную точку. Другие гидроксилсодержащие соединения также мешают определению слабых кислот в этилендиаминах, но в меньшей степени.

Обычные стеклянные каломельные электроды нельзя использовать для потенциометрических титрований этой системой, так как ион натрия, по-видимому, отравляет стеклянный электрод. Однако сурьмяные электроды могут быть использованы [9].

ТИТРОВАНИЕ КИСЛОТ В ПИРИДИНЕ ГИДРООКИСЬЮ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ

Пиридин — очень хорошая среда для титрования кислот, особенно в тех случаях, когда желательна дифференциация между веществами кислотного характера. Гидроокись тетрабутиламмония использовали в качестве титранта [1,8] в сочетании с пиридином; преимущество этого титранта состоит в том, что он образует растворимые соли большинства кислот.

Поскольку потенциалы нейтрализации многих кислот различаются в среде пиридина, в описанной ниже методике не указываются индикаторы, но предлагается метод подбора подходящего индикатора для системы гидроокись тетрабутиламмония — пиридин.

Реагенты

Стандартный 0,1 М раствор гидроокиси тетрабутиламмония в бензоле.

Разбавить 100 мл 1 М раствора гидроокиси тетрабутиламмония в метаноле до 1 л бензолом и перемешать. Стандартизовать по бензойной кислоте в среде пиридина с фенолфталеином в качестве индикатора.

Пиридин, перегнанный.

Индикаторы, см. рис. 11. Приготовить 0,1%-ный раствор выбранного индикатора в пиридине или в метаноле.

Методика

Стандартизация рН-метра. Поместить 0,3 г бензойной кислоты, взвешенной с точностью до 0,1 мг в стакан, содержащий 10 мл пиридина. Пропустить азот над поверхностью жидкости для удале-

ния углекислого газа. Добавить к раствору рассчитанное количество 0,1 *M* раствора гидроокиси тетрабутиламмония до точки полунейтрализации бензойной кислоты. Используя рН-метр, снабженный видоизмененными стеклянными каломельными электродами [1], настроить прибор на нуль по милливольтной шкале.

Потенциометрическое титрование. Поместить взвешенный образец, содержащий 0,1—0,2 *мэв* кислоты, в стакан со 100 *мл* пиридина. Используя потенциометр, стандартизованный как описано выше, оттитровать образец гидроокисью тетрабутиламмония и наблюдать величину потенциала, соответствующую каждой порции титранта. Использовать ток азота для предохранения от попадания углекислого газа. Заметить потенциал в эквивалентной точке титрования.

Индикаторное титрование. Используя потенциал нейтрализации, определенный выше, выбрать подходящий индикатор для титрования в соответствии с рис. 11.

Области применения и ограничения

Влияние $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ на титрование кислот в пиридине уже обсуждалось в этой главе. Применение системы гидроокись тетрабутиламмония — пиридин особенно целесообразно для дифференциации, при этом степень возможной дифференциации обсуждена на стр. 25.

Этот метод применим также для титрования енолов и, вероятно, может заменить метод, в котором используется система метилат натрия — пиридин, приведенный в этой главе, однако эта возможность еще не исследована.

Сильные минеральные кислоты имеют одинаковую кислотность в среде пиридина и поэтому не могут быть дифференцированы в этой среде. Однако при титровании в пиридине серной кислоты наблюдается два скачка потенциала, и это позволяет определять серную кислоту в присутствии других сильных одноосновных минеральных кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cundiff R. H., Markunas P. C., Anal. Chem., **28**, 792 (1956).
2. Fritz J. S., Anal. Chem., **24**, 674 (1952).
3. Fritz J. S., Anal. Chem., **25**, 407 (1953).
4. Fritz J. S., Fulda M. O., Anal. Chem., **25**, 1837 (1953).
5. Gremillion A. F., Anal. Chem., **27**, 133 (1955).

6. Hall H. K., Jr., J. Phys. Chem., **60**, 63 (1956).
7. Hall N. F., J. Am. Chem. Soc., **52**, 5115 (1930).
8. Harlow G. A., Nobel C. M., Wyld G. E. A., Anal. Chem., **28**, 787 (1956).
9. Moss M. L., Elliot J. H., Hall R. T., Anal. Chem., **20**, 784 (1948).
10. Pifer C. W., Wollish E. G., Anal. Chem., **24**, 300 (1952).
11. Streuli C. A., Anal. Chem., **30**, 997 (1958).
12. Streuli C. A., Miron R. R., Anal. Chem., **30**, 1978 (1958).
13. Streuli C. A., Anal. Chem., **31**, 1652 (1959).
14. Streuli C. A., Anal. Chem., **32** 407 (1960).

Глава 3

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Существуют различные классы азотсодержащих органических соединений; многие соединения из этих классов представляют значительный практический интерес. Амины — наиболее многочисленный и самый важный класс; другими интересными классами среди азотсодержащих органических соединений являются амиды, имины, изоцианаты, нитросоединения и четвертичные аммониевые соединения.

Большинство аминов обладают достаточными основными свойствами и могут быть определены прямым титрованием стандартной кислотой. Принцип таких кислотно-основных титрований и несколько конкретных методов были приведены в гл. 2. Некоторые имины также являются заметно основными и могут титроваться непосредственно; однако наиболее удовлетворительный метод их определения будет обсужден в гл. 4. Методы определения аминов, приведенные в этой главе, наиболее специфичны для индивидуальных типов аминов по сравнению с методами, основанными на определении общей основности титрованием.

В настоящую главу включены методы определения первичных, вторичных и третичных аминов, амидов и таких соединений, как нитрилы, нитросоединения, изоцианаты, изотиоцианаты и четвертичные аммониевые соединения. Четвертичные аммонийные гидроокиси, являющиеся сильными основаниями, могут быть определены прямым титрованием стандартными кислотами. Некоторые четвертичные аммонийные соли также могут быть определены или прямым титрованием, или путем превращения их в соответствующие ацетаты действием ацетата ртути и последующим титрованием в ледяной уксусной кислоте [9]. Эта методика была обсуждена в гл. 2.

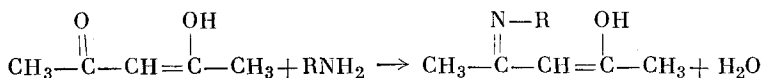
АМИНЫ

Поскольку амины — основания и поэтому могут быть непосредственно оттитрованы, наиболее трудной задачей, связанной с их анализом, обычно является раздельное определение смесей аммиака, первичных, вторичных и третичных аминов. Проблемы такого рода возникают вследствие того, что в производстве аминов все эти соединения часто присутствуют в различных концентрациях в основном продукте и загрязняют его.

В следующих разделах приводятся методы для специфического определения первичных аминов, смеси первичных и вторичных аминов, вторичных аминов, смеси вторичных и третичных аминов и третичных аминов.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ
ПЕНТАНДИОНОМ-2,4

Енольная форма пентандиона-2,4 реагирует с первичными аминами с образованием соответствующих иминов



Пентандион — слабая кислота, в то время как продукты реакции — имины, по существу, нейтральны. Поэтому в описанном здесь методе пентандион реагирует с первичным амином в среде пиридина и непрореагировавший пентандион титруется стандартным раствором метилата натрия с тимолфталейном в качестве индикатора.

Реагенты

Пентандион-2,4, торговый реагент фирмы «Union Carbide Chemicals Company». Перегнать при атмосферном давлении, используя колонку эффективностью не менее 10 теоретических тарелок. Собрать среднюю фракцию, равную приблизительно 1/3 от загрязненного количества.

Раствор пентандиона-2,4 в пиридине приблизительно 2,5 М приготовить из перегнанного пентандиона и перегнанного пиридина.

Метилат натрия, 0,5 н. раствор в пиридине. Смешать 167 мл 3 н. раствора метилата натрия (приготовленного из метилата натрия реактивной чистоты) с 40 мл метанола и довести пиридином до 1 л. Стандартизовать ежедневно по бензойной кислоте с тимолфталейном

в качестве индикатора. Добавить достаточное количество воды при стандартизации для предотвращения осаждения бензоата натрия.

Индикатор — тимолфталенин, 1%-ный раствор в пиридине.

Методика

Отмерить по 10,0 мл 2,5 н. раствора пентандиона-реактанта в две эрленмейеровские колбы со стеклянными пробками. Для реакции при 90° использовать бутылки, выдерживающие нагревание под давлением. Сохранить одну колбу для холостого опыта. Отвесить 10—15 мэкв первичного амина в другую колбу. Оставить колбу при оптимальной температуре реакции на время, достаточное для количественной реакции. Последнее устанавливается в соответствии с табл. 4, в которой приведены условия реакции для некоторых первичных аминов. Добавить по 1 мл индикатора — тимолфталенина — в каждую колбу и титровать стандартным раствором метилата натрия до появления первой устойчивой голубой окраски.

Области применения и ограничения

Большинство первичных алифатических аминов количественно реагирует с пентандионом в условиях данного метода. Некоторые из соединений, которые были определены этим методом, приведены в табл. 4.

Метод может быть применен для определения первичных аминокислот, если их предварительно превращают в натриевые соли.

Свободные кислоты реагируют с реагентом слишком медленно, чтобы определяться непосредственно. Метод может быть использован и для определения аминоспиртов, этиленаминов и первичных аминов, которые содержат также гетероциклический аминный азот. Эти классы соединений другими методами определить трудно.

Метод не применим к первичным ароматическим аминам, так как анилин не реагирует заметно с реагентом. Пространственно затрудненные первичные амины, такие, как *трет*-бутиламин, также не реагируют количественно с реагентом.

Большинство кислот и сильных оснований мешают определению, однако их присутствие можно учесть введением поправок.

Поскольку метод основан на безводном титровании, большие количества воды отрицательно влияют на индикаторную конечную точку.

Таблица 4

Условия реакции для определения первичных аминов пентандионом

Соединение	Условия реакции	
	температура, °C	продолжительность, мин
Аланин	98	15—90 ^{а)}
β-Аланин	98	15—90 ^{а)}
N-Аминоэтилпиперазин	0	30—60
Аммиак	25	30—120
Бензиламин	25	15—120
Бутиламин	25	15—60
Диэтилентриамин	25	15—60
Этанолламин	25	15—60 ^{б)}
Этиламин	25	15—60
Этилендиамин	25	30—90
2-Этилгексиламин	25	15—60
Глицин	98	60—120 ^{а)}
Изопропаноламин	25	15—60 ^{в)}
Метиламин	25	15—60
Пропилендиамин	25	60—120
Тетраэтиленпентамин	25	90—120

а) Растворить образец в 10 мл воды, добавить вычисленное эквивалентное количество стандартного 0,5 н. раствора метилата натрия для нейтрализации образца и перед титрованием добавить 75 мл пиридина.

б) В присутствии более 50% диэтаноламина образец должен содержать 10—15 мэкв первичного амина, и продолжительность реакции должна быть ограничена 20—30 мин.

в) В присутствии более 50% диизопропаноламина образец должен содержать 10—15 мэкв первичного амина, и продолжительность реакции должна быть в пределах 40—60 мин.

Обычно без серьезных помех может быть допустимо присутствие в титруемой среде 10% воды. Что касается других растворителей, таких, как спирты, кетоны, третичные амины, эфиры и нитрилы, они могут быть допустимы без существенных помех в значительно больших количествах.

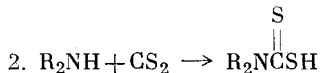
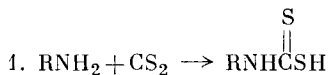
Вторичные оксиамины, такие, как диэтаноламин и диизопропаноламин, реагируют в условиях этого метода. Их влияние может быть сведено к минимуму путем подбора навески образца таким образом, чтобы в реакции принимало участие по крайней мере 10 *мэкв* первичного амина. В этом случае относительная концентрация пентандиона после реакции с первичным амином уменьшается и отрицательное влияние вторичного амина становится незначительным. Вследствие этого отрицательного влияния определение первичных оксиаминов в присутствии вторичных оксиаминов возможно лишь в образцах, содержащих более 5% первичного оксиамина.

Гетероциклические вторичные амины, как пиперазин и морфолин, реагируют с пентандионом медленно. Обычно их влияние может быть устранено проведением реакции при 0° или использованием методики, описанной для оксиаминов.

Аммиак взаимодействует с реагентом количественно; однако при определении аммиака может быть использован независимый контроль методом с кобальтонитритом натрия [7].

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ СЕРОУГЛЕРОДОМ

Сероуглерод реагирует с первичными и вторичными аминами с образованием соответствующих дитиокарбаминновых кислот



На этом принципе основан метод, предлагаемый ниже для определения смеси первичных и вторичных аминов [3]. В этом методе амины превращают в дитиокарбаминновые кислоты и затем кислоты титруют стандартным раствором едкого натра с фенолфталеином в качестве индикатора.

Реагенты

Сероуглерод, реактивный.

Изопропиловый спирт, 99%-ный.

Пиридин, перегнанный. Реагент должен содержать меньше 0,001 *мэкс* первичного и вторичного амина на 1 г, что определяется по методике, изложенной ниже.

Стандартный 0,5 н. раствор едкого натра.

Индикатор — фенолфталеин, 1,0%-ный раствор в пиридине.

Методика

Добавить растворитель в соответствии с данными табл. 5 в две эрленмейеровские колбы на 250 *мл* со стеклянными пробками. Одну колбу сохранить для холостого опыта. Отвесить не более 15 *мэкс* первичного и вторичного амина в другую колбу. Аликвотная часть образца должна содержать не более 30 *мэкс* аммиака и (или) сильного (т. е. $pK_a > 7$) третичного амина. Если в образце содержится аммиак в количестве более 2 *мэкс*, охладить содержимое колб до -10° . Нельзя при этом использовать сухой лед. Добавить 5 *мл* сероуглерода и взболтать содержимое колб. Добавить 1 *мл* индикатора — фенолфталеина и титровать стандартным 0,5 н. раствором едкого натра до конечной точки, устойчивой по крайней мере в течение 1 *мин*. Для образцов, содержащих более 2 *мэкс* аммиака, титрование нужно проводить при 0° . (Примечание: окраска, соответствующая конечной точке титрования, может оказаться неустойчивой, в этих случаях титрант должен быть добавлен дополнительно, пока не будет достигнута устойчивая конечная точка. Закрывать колбу во время проверки постоянства конечной точки, чтобы исключить потери сероуглерода.)

Области применения и ограничения

Реакция первичных и вторичных аминов с сероуглеродом является равновесной, и количественные результаты могут быть получены только при сдвиге равновесия титрантом — едким натром до полного завершения реакции. Вторичные амины реагируют более полно, чем первичные амины, и конечные точки для этих соединений достигаются легко. При определении первичных аминов вблизи конечной точки титрант должен быть добавлен в большем количестве для достижения стабильной конечной точки. Чрезмерный избыток титранта приведет к ошибочным результатам вследствие образования ксантатов с растворителем — изопропиловым спиртом.

Рекомендуются сочетания трех растворителей для определения различных аминов, приведенных в табл. 5.

Таблица 5

Условия реакции для определения первичных и вторичных аминов сероуглеродом

Соединение	Количество растворителя, мл		
	пиридин	вода	изопропиловый спирт
2-Аминоэтилэтаноламин	50	25	50
Бутиламин	—	—	75 ^{а)}
втор-Бутиламин	25	—	75
Дибутиламин	—	—	75 ^{а)}
Диэтаноламин	25	—	75
Диэтиламин	—	—	75 ^{а)}
Диэтилентриамин	50	25	50
Ди-(2-этилгексил)амин	25	—	75
Диметиламин	—	—	75 ^{а)}
2,6-Диметилпиперазин	50	25	50
Этаноламин	25	—	75
Этиламин	—	—	75 ^{а)}
Этилендиамин	50	25	50
2-Этилгексиламин	25	—	75
Метиламин	—	—	75 ^{а)}
Морфолин	50	25	50
Пропилендиамин	50	25	50

^{а)} Если присутствует более 2 *мэке* аммиака и (или) сильного ($pK_a > 7$) третичного амина, следует добавить достаточное количество пиридина для подавления их основности.

Систему растворителей пиридин — вода — изопропиловый спирт применяют для аминов, которые образуют нерастворимые дитиокарбаминовые кислоты. Изопропиловый спирт используют для менее реакционных аминов, образующих растворимые дитиокарбаминовые кислоты. При использовании одного из трех предлагаемых сочетаний растворителей этим методом успешно может быть определено большинство алифатических первичных и вторичных аминов. Не удается количественно определить только ароматические и пространственно затрудненные

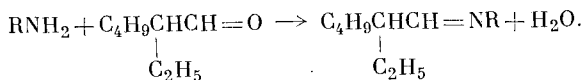
алифатические амины. Несмотря на то, что реакция с сероуглеродом довольно специфична, аммиак также реагирует с реагентом. Степень этой побочной реакции зависит от температуры и природы растворителя. Отрицательное влияние аммиака может быть устранено проведением самой реакции и последующего титрования при пониженных температурах и использованием растворителя, содержащего минимальное количество пиридина. При идеальных условиях (при определении простых алифатических аминов) допустимо наличие аммиака до 30 *мэкв.* В тех случаях, когда для растворения дитиокарбаминовых кислот или для количественной реакции требуются большие количества пиридина, содержание аммиака должно быть меньше.

Поскольку метод основан на кислотно-основном титровании, соединения, которые не являются нейтральными по отношению к индикатору, будут мешать определению; однако в таких случаях обычно вводят поправки.

Метод можно применять для анализа смесей аминов и сильных неорганических оснований, а также смесей аминов и кислот. В этих случаях образец нейтрализуют по индикатору подходящей стандартной кислотой или основанием, амины превращаются в дитиокарбаминовые кислоты, которые затем титруют.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ 2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ И СЕРОУГЛЕРОДОМ

Первичные амины количественно реагируют с избытком 2-этилгексилового альдегида с образованием соответствующих иминов по следующему уравнению [3]:



С большинством вторичных аминов эта реакция не протекает, и они могут быть превращены в дитиокарбаминовые кислоты действием на них сероуглерода. Имины, производные первичных аминов, не реагируют с сероуглеродом с образованием кислот и потому не мешают в этом методе. Дитиокарбаминовые кислоты вторичных аминов

титруются стандартным раствором едкого натра с фенолфталеином в качестве индикатора. В условиях данного метода аммиак, большинство первичных аминов и третичные амины не мешают определению, обеспечивая таким образом специфичность данного метода для вторичных аминов.

Реагенты

Реагенты в этом методе те же, что и в предыдущем методе, за исключением следующего: 2-этилгексильовый альдегид, 50%-ный (объем/объем) пиридиновый раствор, содержащий 0,5% фенил-1-нафтиламина как ингибитора.

Кислотность в 2-этиленгексильовом альдегиде должна быть достаточно низкой, чтобы на холостой опыт по описанной ниже методике расход реагента составил менее 0,5 мл.

Альдегид, свободный от кислоты, может быть получен промыванием его раствором соды.

Методика

Отмерить по 10,0 мл 2-этилгексильового альдегида-реагента в две эрленмейеровские колбы на 250 мл со стеклянными пробками. При определении диметиламина добавить 50 мл изопропилового спирта. Одну колбу сохранить для холостого опыта. Отвесить не более 13 *мэке* вторичного амина в другую колбу. Общее содержание аммиака и сильных ($pK_a > 7$) третичных аминов не должно превышать 30 *мэке*, в то время как содержание первичных аминов должно быть меньше 16 *мэке*. Оставить колбы при комнатной температуре на 5 мин. Охладить содержимое колб до -10° . Нельзя применять баню с сухим льдом. Добавить 5 мл сероуглерода в каждую колбу. Внести 1 мл индикатора — фенолфталеина и титровать стандартным 0,5 н. раствором едкого натра при температуре ниже 0° . Окраска в конечной точке должна быть устойчивой по крайней мере в течение 1 мин.

Области применения и ограничения

Поскольку сероуглерод количественно реагирует с большинством вторичных аминов (за исключением ароматических и пространственно затрудненных аминов) лимитирующим фактором в этом методе является способность 2-этилгексильового альдегида разрушать первичные амины, если они имеются, не затрагивая при этом вторичные амины.

Большинство простейших алифатических первичных аминов в условиях данного метода количественно реагирует с 2-этилгексильовым альдегидом. Следующие типы

первичных аминов не реагируют с реагентом количественно, и поэтому вторичные амины при их наличии не могут быть определены: оксиамины, ароматические амины, пространственно затрудненные алифатические амины и этиленамины. Несмотря на то, что данным методом могут быть определены некоторые другие типы вторичных аминов, в табл. 6 приводятся только те вторичные амины,

Таблица 6

**Условия реакции для определения вторичных аминов
2-этилгексильовым альдегидом и сероуглеродом**

Соединение	Количество растворителя, мл		
	пиридин	вода	изопропиловый спирт
Дибутиламин	—	—	75 а)
Диэтиламин	—	—	75 а)
Ди-(2-этилгексил)амин	25	—	75
Дигексиламин	—	—	75 а)
Диметиламин	—	—	75 б)
2,6-Диметилпиперазин	50	25	50
Морфолин	50	25	50

а) Если присутствует аммиак и (или) сильный третичный амин ($pK_a > 7$) в количестве, большем 2 *мэке*, следует добавить достаточное количество пиридина для подавления их основности.

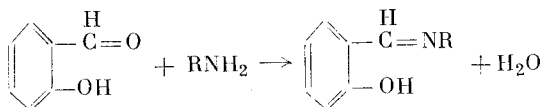
б) Проводить реакцию с 2-этилгексильовым альдегидом в присутствии 50 *мл* изопропилового спирта и затем перед титрованием добавить еще 25 *мл*.

которым соответствуют первичные амины, количественно реагирующие с 2-этилгексильовым альдегидом, или те вторичные амины, для которых не существует соответствующих первичных аминов.

Титрование в этом методе по существу то же, что и в предыдущем методе для определения первичных и вторичных аминов; поэтому посторонние влияния, возможные в этом методе, будут те же.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ И ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ САЛИЦИЛОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ

Салициловый альдегид реагирует с первичными аминами с образованием соответствующих иминов согласно следующему уравнению



Образующиеся в этой реакции имины более слабые основания, чем исходные амины.

Вагнер, Браун и Петерс [13] использовали этот принцип для определения вторичных и третичных аминов в присутствии первичных аминов. В их методе смесь аминов реагирует с салициловым альдегидом в метаноле и затем непрореагировавшие вторичный и третичный амины титруют потенциометрически стандартным раствором соляной кислоты в изопропиловом спирте.

Поскольку метод Вагнера, Брауна и Петерса не применим к ароматическим аминам, Сиггиа, Ханна и Кервенский [12] внесли изменения в этот метод, сделав его доступным для определения и этих соединений. Они используют в качестве растворителя для реакции и для титранта смесь этиленгликоля и изопропилового спирта. Методика Сиггиа, Хенна и Кервенского приводится ниже.

Реагенты

Растворитель — смесь этиленгликоль — изопропиловый спирт, 50—50% (объем/объем).

Стандартный раствор соляной кислоты в смеси этиленгликоль — изопропиловый спирт. Стандартизовать по три(оксиметил)аминометану (патентованный реагент Фишера) в воде с бромкрезоловым зеленым в качестве индикатора.

Салициловый альдегид (в виде бисульфитного продукта присоединения).

Методика

В широкогорлый стакан на 250 мл поместить 50 мл растворителя: этиленгликоль — изопропиловый спирт. Отвесить в стакан 20 *мэке* вторичного и (или) третичного амина. Образец должен содержать не более 35 *мэке* первичного амина. Добавить 5 мл салицилово-

го альдегида. Перемешать и оставить на 30 мин при комнатной температуре. Оттитровать стандартным раствором соляной кислоты потенциометрически, используя потенциометр со стеклянными каломельными электродами.

Области применения и ограничения

Метод Сиггиа, Ханна и Кервенского с салициловым альдегидом применим ко многим вторичным аминам, некоторые из них приведены в табл. 7.

Таблица 7

**Вторичные и третичные амины, которые
могут быть определены взаимодействием
с салициловым альдегидом**

Алифатические и алициклические амины	Ароматические амины
Диэтилентриамин	Диэтиланилин
N,N-Диметилциклогексил-амин	Диэтил-1-нафтиламин
N,N-Диметиллауриламин	Диметиланилин
N-Этилпиперазин	Диметил-1-нафтиламин
Дибутиламин	Этиланилин
N-Метилциклогексиламин	Этил-1-нафтиламин
N-Метиллауриламин	
Пиперидин	
Пиперазин	
Трибутиламин	

Главный недостаток этого метода состоит в том, что конечная точка при потенциометрическом титровании в присутствии иминов (продуктов реакции некоторых первичных аминов) определяется недостаточно четко. Имины салицилового альдегида, образованные алифатическими аминами, — достаточно сильные основания и отрицательно влияют на конечную точку при титровании непрореагировавших вторичного или третичного аминов. Действительно, многие из этих аминов могут быть оттитрованы

в условиях данного метода, и после конечной точки для вторичных и третичных аминов наблюдается второй скачок потенциала. Этот второй скачок соответствует содержанию в образце первичного амина; однако конечные точки обычно недостаточно четки, и это мешает получению точных результатов анализа.

Несмотря на то, что в этом методе не могут быть применены индикаторы, предлагаемая методика представляет значительный интерес, так как ее можно использовать во многих случаях, когда не применимы другие методы определения вторичных аминов, например метод с 2-этилгексилловым альдегидом и сероуглеродом.

Аммиак не реагирует количественно с салициловым альдегидом и будет мешать определению, если его не удалить перед анализом.

Метод также нельзя использовать для анализа смесей оксиаминов вследствие протекания побочной реакции со вторичным оксиамином. Поскольку метод основан на кислотно-основном титровании, вещества, не являющиеся нейтральными в условиях титрования, будут мешать определению. К таким веществам относятся минеральные кислоты и сильные неорганические основания; однако эти соединения могут быть учтены введением поправок.

ТИТРОВАНИЕ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ ПОСЛЕ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ

Большинство методов для специфического определения третичных аминов основано на ацетилировании образца и последующем титровании непрореагировавшего третичного амина. В условиях данного метода аммиак, первичные и вторичные амины превращаются в амиды, основные свойства у которых выражены значительно слабее, чем у третичных аминов. Методы этого типа зависят от возможности дифференцировать третичные амины и образующиеся амиды; поэтому успех метода будет обеспечивать дифференцирующая способность выбранной системы растворителей. По этой причине кислотные растворители, подобные уксусной кислоте, можно использовать не во всех случаях, так как они повышают основность амидов

до такой степени, что при титровании третичных аминов конечные точки плохо определяются. Обычно для таких определений используют нейтральные растворители, такие, как спирты и ацетонитрил.

В описанном здесь методе [10] ацелирование и последующее титрование проводят в метилцеллозольве; в качестве титранта используют стандартный раствор хлорной кислоты в метилцеллозольве. В зависимости от силы титруемого третичного амина в качестве индикатора используют тимоловый синий или конго красный. В методе указаны два типа растворов титранта для определения высоких и низких (0,005 до 1,0%) концентраций третичных аминов.

Реагенты

Уксусный ангидрид, 99%-ный.

Метилцеллозольв. По описанной ниже методике на 100 мл этого растворителя в холостом опыте должно расходоваться не более 0,5 мл 0,01 н. раствора хлорной кислоты.

Стандартный 0,5 н. раствор хлорной кислоты в метилцеллозольве. Приготовить из 70—72%-ной хлорной кислоты и стандартизовать по три(оксиметил)аминометану (патентованный реагент Фипера) в воде с индикатором — бромкрезоловым зеленым.

Стандартный 0,01 н. раствор хлорной кислоты в метилцеллозольве. Приготовить разбавлением более концентрированного раствора (указанного выше). Стандартизовать по три(оксиметил)аминометану.

Конго красный, 0,1%-ный раствор в метаноле.

Тимоловый синий, 0,3%-ный раствор в диметилформамиде.

Методика

Поместить по 100 мл метилцеллозольва в две эрленмейеровские колбы на 250 мл со стеклянными пробками. Одну колбу сохранить для холостого опыта. Если используется 0,5 н. раствор титранта, в другую колбу отвесить не более 15 мкг третичного амина. При применении 0,01 н. раствора титранта можно использовать не больше 0,3 мкг третичного амина. Образец не должен расходовать более 50% уксусного ангидрида. Осторожно в каждую колбу добавить по 20 мл уксусного ангидрида. Оставить колбу на 30 мин при комнатной температуре (не охлаждать). Добавить 6 капель соответствующего индикатора в каждую колбу. Следует использовать тимоловый синий для аминов с $pK_a (H_2O) > 6,5$ и конго красный для аминов с $pK_a (H_2O) < 6,5$. Оттитровать содержимое каждой колбы стандартным раствором хлорной кислоты соответствующей силы в метилцеллозольве.

Области применения и ограничения

При соответствующем выборе силы титранта этот метод может быть использован для определения степени чистоты третичных аминов даже при таких низких концентрациях, как 0,005%, в присутствии первичных и вторичных аминов. В последнем случае метод может быть использован потому, что большие количества амида мало влияют на результат титрования третичного амина в среде метилцеллозольва, чего не удавалось достигнуть при титровании в других средах, предлагаемых ранее для определений третичных аминов.

Вследствие широкого диапазона силы оснований нельзя указать единственный индикатор, который будет соответствовать потенциметрической конечной точке при титровании третичных аминов. По этой причине указаны два индикатора: тимоловый синий, применяемый в области $pK_a(H_2O)$ от 11,0 до 6,5, и конго красный для $pK_a(H_2O)$ от 6,5 до 4,0 (табл. 8). Третичные амины с $pK_a(H_2O)$

Таблица 8

Индикаторы для определения третичных аминов после ацетилирования первичных и вторичных аминов в метилцеллозольве

Соединение	$pK_a(H_2O)$	Индикатор
N,N-Диметиланилин	~4	Конго красный
N,N-Диметилэтанол-амин	9,21	Тимоловый синий
N-Этилморфолин	7,49	То же
γ-Пиколин	6,04	Конго красный
Пиридин	5,23	То же
Триэтаноламин	7,65	Тимоловый синий
Триэтиламин	10,76	То же

меньше 4 — слишком слабые основания для титрования в используемой системе растворителей.

Метод не применим для определения третичных аминов в присутствии этиленаминов, так как эти соединения

количественно не ацетируются. Такие определения, однако, могут быть осуществлены при использовании в качестве ацилирующего реагента фенилизотиоцианата в среде метанола.

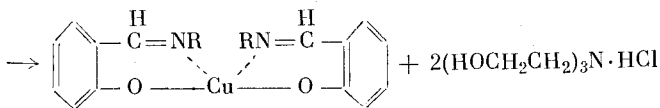
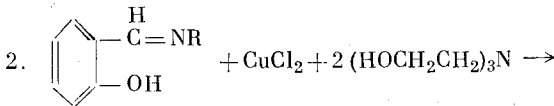
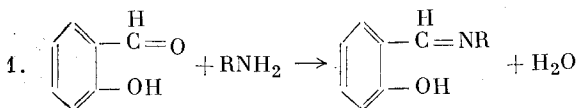
Гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов, а также соли органических кислот мешают количественному определению в этом методе так же, как сильные минеральные кислоты. Кроме того, помехи могут возникать от первичных и вторичных аминов, которые не ацетируются количественно, например этиленамины.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ

Низкие концентрации (0,01 до 0,5%) первичных аминов в присутствии других аминов не могут быть успешно установлены ни одним из ранее обсужденных объемных методов.

Определения в этих пределах концентраций обычно лучше осуществлять колориметрическими методами.

Один из специфических колориметрических методов, который был предложен для определения первичных аминов, основан на образовании медных комплексов иминов салицилового альдегида [4].



Образующийся в водной среде медный комплекс экстрагируется *n*-гексильовым спиртом, поэтому берут аликвотную часть спиртового слоя и колориметрически при реакции с *N,N*-ди(оксиэтил)дитиокарбаминовой кислотой [15] определяют присутствующую в виде комплекса медь.

Реагенты

n-Гексиловый спирт.

Триэтаноламин. Перегнать 98%-ный триэтаноламин при остаточном давлении 1—2 мм на колонке длиной 15 см и диаметром 30 мм, наполненной стеклянными бусами, с электрическим обогревом. Использовать круглодонную перегонную колбу емкостью 3 л с хорошо закрепленным термометром. Перемешивать содержимое колбы магнитной мешалкой. Следить за тем, чтобы температура в процессе перегонки не превышала 185°. При использовании такого реагента поглощение для 0,372 мг этаноламина равно $0,65 \pm 0,02$ (спектрофотометр модели Бекмана).

Медно-салицилальдегидный реагент. Внести 15 мл перегнанного триэтанолamina, 0,5 мл салицилового альдегида и 0,25 г хлорида меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (именно в таком порядке), в градуированный цилиндр на 100 мл с притертой пробкой. Разбавить до полного объема дистиллированной водой.

N,N-ди(оксиэтил)дитиокарбаминовая кислота-реагент. Приготовить 2%-ный (объем/объем) раствор сероуглерода в метаноле. Приготовить 5%-ный (объем/объем) раствор диэтанолamina. Готовить ежедневно свежий реагент смешением равных объемов этих двух растворов.

Методика

Отмерить 2,0 мл медно-салицилальдегидного реагента в каждый из двух градуированных цилиндров со стеклянными пробками. Сохранить один цилиндр для холостого опыта. Отвесить образец в количестве, не больше указанного в табл. 9, в один из цилиндров. Образец не должен содержать более 0,01 мг аммиака или 0,5 мг вторичного и/или третичного амина. Разбавить водой до 10 мл и перемешать. Реакция протекает в течение времени, указанного в табл. 9. Разбавить до 25 мл *n*-гексиловым спиртом. Закрыть цилиндры, энергично встряхнуть 15—20 раз и оставить для разделения слоев. Отмерить 5 мл N,N-ди(оксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты-реагента в два дополнительных градуированных цилиндра. (Примечание: эти цилиндры должны быть обмыты реагентом-дитиокарбаминовой кислотой для предохранения от загрязнения ионами меди.) Отмерить по 5 мл спиртового слоя из реакционных цилиндров в цилиндры, содержащие дитиокарбаминовую кислоту-реагент. Разбавить до 25 мл метанолом и перемешать. Определить поглощение образца по сравнению с холостым опытом при 430 мμ, используя кювету 1 см спектрофотометра. Определить концентрацию первичного амина по калибровочной кривой, построенной для чистого амина, который необходимо определить.

Области применения и ограничения

Метод с салицилальдегидным медным комплексом применим к разнообразным первичным аминам, немногие из которых приведены в табл. 9. Ароматические амины, про-

пространственно затрудненные алифатические амины и соединения, содержащие более одного атома первичного аминного азота, количественно не определяются. Пропилендиамин исключение из этого правила.

Таблица 9

Условия реакции для определения первичных аминов медно-салицилальдегидным реагентом

Соединение	Первичный амин (максимум), мг	Продолжительность, мин
2-Аминоэтилэтаноламин	1,10	30—60
N-Аминоэтилморфолин	0,85	15—60
Бутиламин	0,70	15—60
Этаноламин	0,50 а)	15—60
Этиламин	0,53	15—60
2-Этилгексиламин	1,40	15—60
Изоамиламин	1,10	15—45
Изобутиламин	0,90	15—60
Изопропаноламин	0,60	15—60
Метиламин	0,30	15—60
Пропилендиамин	0,42 б)	10—20

а) Для определения этаноламина в очищенном триэтаноламине следует добавить 1 г оксалата натрия к медно-салицилальдегидному реагенту и проводить реакцию при 98° в незакрытом градуированном цилиндре на 50 мл.

б) Проводить реакцию при 98° в открытых градуированных цилиндрах на 50 мл.

Пространственно затрудненные алифатические амины, третичный и вторичный бутиламин и изопропиламин в условиях этого метода количественно не определяются.

Большинство первичных аминов реагируют одинаково и могут быть определены при использовании одной и той же калибровочной кривой. Исключение составляют этаноламин, изопропаноламин и метиламин, для каждого из них требуется построение отдельной калибровочной кривой. Качество используемого в этом методе триэтанол-

ламина влияет на характер калибровочной кривой, поэтому приведенная методика дается для очищенного вещества. Торговый 98%-ный триэтаноламин реактивной чистоты может быть использован в данном методе; однако для каждой партии вещества необходимо строить новую калибровочную кривую. Различие между отдельными партиями триэтанолamina объясняется, вероятно, наличием в нем веществ, которые образуют с медью комплексы и поэтому уменьшают активную концентрацию ионов меди. Этот тип помех может также иметь место при анализе веществ. Введение в реагент оксалата натрия устраняет эти помехи при анализе триэтанолamina. Аммиак мешает определению в том случае, когда он присутствует в аликвотной части образца в количестве более 0,01 мг. Вторичные и третичные амины не мешают при определении этим методом, если их общее количество в аликвотной части образца не превышает 0,5 г.

Сильно окисляющие или восстанавливающие агенты могут мешать определению, если они расходуют медь из реагента. Вещества, образующие растворимые в тексилом спирте комплексы, обычно дают завышенные результаты, в то время как заниженные результаты могут быть получены в случае образования растворимых в воде комплексов.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ АМИНОВ

Часто возникает потребность в анализе смеси аммиака, первичных, вторичных и третичных аминов. Это объясняется тем, что все эти соединения могут присутствовать в торговых образцах большинства аминов. Подобную задачу можно успешно решить соответствующим сочетанием указанных выше методик.

Смеси простых алифатических аминов легко могут быть анализированы комбинированием следующих методов: 1) реакция с сероуглеродом для смеси первичных и вторичных аминов; 2) реакция с 2-этилтексильным альдегидом и сероуглеродом для вторичных аминов; 3) титрование третичных аминов после ацетилирования образца и 4) определение аммиака по разности между суммой (1) и (3) и общей основностью.

Анализ смеси аминоспиртов представляет более серьезную проблему, так как в этом случае методики с использованием сероуглерода не применимы. Единственная схема, которая в этом случае может быть использована, заключается в следующем: 1) определение аммиака с кобальтонитритом, 2) реакция с 2,4-пентандионом для суммарного определения аммиака и первичных аминов, 3) отдельное определение третичных аминов ацелированием смеси и 4) определение вторичных аминов по разности между суммой (2) и (3) и общей основностью.

Эта схема пригодна для анализа всех смесей, за исключением образцов, содержащих менее 5% первичного аминоспирта, для которого пентандионовый метод не может быть использован. Для определения первичных аминов в таких образцах обычно используют колориметрический медно-салицилальдегидный метод, так как содержание аммиака в этих случаях обычно бывает совсем низким.

Некоторые не очень сильно пространственно затрудненные алифатические амины (например, изопропиламин) в смеси могут быть анализированы по схеме с применением пентандиона. Однако в тех случаях, когда этот метод использован быть не может, для суммарного определения вторичных и третичных аминов можно применить метод с салициловым альдегидом. Применение метода с салициловым альдегидом требует, чтобы образец совершенно не содержал аммиака или чтобы последний перед анализом был определен физическими и химическими методами. Для разделения смеси компонентов необходимо последовательное применение следующих методов: 1) реакция с салициловым альдегидом; 2) определение третичного амина описанным ранее методом; 3) определение первичного амина по разности между (1) и общей основностью.

Описанная выше схема с применением салицилового альдегида может быть использована для разделения смеси ароматических аминов. Если pK_a третичного амина меньше 4, ранее описанный метод определения третичных аминов не применим. В этом случае может быть проведено потенциометрическое титрование в сочетании с последним методом или применен более кислый растворитель при

титровании. Конечно, при использовании растворителей кислотного характера вследствие присутствия больших количеств амидов, образующихся из первичных и вторичных аминов, конечные точки могут оказаться не очень четкими.

АМИДЫ

Вследствие относительной устойчивости амидов число известных химических методов их определения невелико. Наиболее общей реакцией, которой подвергаются соединения этого типа, является их кислый и основной гидролиз до соответствующих кислот и аминов. Первичные и вторичные амины могут быть затем ацилированы; однако реакции такого типа все еще не имеют аналитического значения. В следующих разделах книги описываются два сравнительно общих метода: 1) макро-метод, основанный на реакции омыления, и 2) колориметрический метод, основанный на образовании гидроксамовой кислоты.

ОМЫЛЕНИЕ АМИДОВ

Очень немногие амиды могут быть определены стандартными методами омыления, так как условия для этого недостаточно жестки. В описанной здесь методике количественное омыление достигают при повышенных температурах. Амид кипятят с обратным холодильником в присутствии измеренного избытка 1 н. раствора едкого кали в диэтиленгликоле. После реакции избыток едкого кали титруют стандартным раствором соляной кислоты в метаноле со смесью индикаторов — ализариновый желтый и R-ксиленцианол. Предлагаемая методика является модификацией оригинальной методики Олсена [8].

Реагенты

Едкое кали, 1 н. раствор в диэтиленгликоле. Растворить едкое кали в 40 мл воды и разбавить до 1 л.

Соляная кислота, 1 н. раствор в метаноле. Смесь индикаторов — ализариновый желтый и R-ксиленцианол. Приготовить водный раствор, содержащий 0,1% (вес/объем) ализаринового желтого R и 0,08% (вес/объем) ксиленцианола FF.

Методика

Отмерить по 50,0 мл 1 н. раствора едкого кали в две эрленмейеровские колбы на 300 мл из щелочеустойчивого стекла с притертыми пробками. Одну колбу сохранить для холостого опыта. В другую колбу отвесить 35 *мэкс* амида. Добавить в каждую колбу несколько стеклянных бус и соединить колбы с водяными холодильниками. Кипятить с обратным холодильником содержимое колб в течение времени, достаточного для количественного омыления (в соответствии с табл. 10). Охладить колбы и промыть внутренние стенки холодильников 100 мл пиридина. Оттитровать стандартным 1 н. раствором соляной кислоты в метаноле со смесью индикаторов — ализариновый желтый и R-ксиленцианол.

Области применения и ограничения

Несмотря на то, что этим методом омыления было определено небольшое число амидов (табл. 10), он должен быть применим к большинству соединений этого класса.

Таблица 10

Определение амидов омылением
едким кали в диэтиленгликоле

Соединение	Продолжительность кипячения, мин
Ацетамид	30
Ацетанилид	90
N-Ацетилэтаноламин	60
Диметилформамид	30
Формамид	30

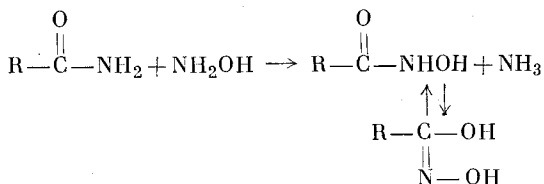
Предлагаемая здесь методика может быть применена к амидам, которые образуют нелетучие амины, так как среда, в которой ведется титрование, рассчитана на исключение помех такого рода.

Поскольку метод основан на кислотно-основном титровании, вещества, которые не являются нейтральными по отношению к индикатору, искажают результаты определения. Соединения, реагирующие в условиях данного

метода с едким кали, также мешают определению. Сложные эфиры и нитрилы мешают, причем первые соединения — количественно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИДОВ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ

Амиды реагируют с гидроксиламином с образованием соответствующих гидроксамовых кислот



Образующиеся гидроксамовые кислоты могут быть определены колориметрически благодаря образованию с ионами трехвалентного железа окрашенных комплексов. Ниже описан метод Бергмана [2].

Реагенты

Сульфат гидроксиламина, 2 н. раствор.

Едкий натр, 3,5 н. раствор.

Соляная кислота, 3 н. раствор.

Хлорное железо, 0,74 M раствор в 0,1 н. соляной кислоте.

Методика

Смешать равные объемы 2 н. раствора сульфата гидроксилamina и 3,5 н. раствора едкого натра. Отмерить по 2,0 мл реагента в два градуированных цилиндра емкостью 25 мл с притертыми пробками. Сохранить один цилиндр для холостого опыта. Пипеткой отобрать 1,0 мл аликвотной части (содержащей не более 5 ммоль амида) раствора образца в другой цилиндр. Выдержать необходимое время при температуре, указанной в табл. 11. Быстро охладить содержимое цилиндров до комнатной температуры и добавить 1,0 мл 3,5 н. раствора соляной кислоты и 1,0 мл 0,74 М раствора хлорного железа. Немедленно определить поглощение при 540 мμ для данного образца по сравнению с поглощением для холостого опыта, используя кювету 1 см спектрофотометра. (Примечание: максимум поглощения может изменяться при переходе от одного соединения к другому. В этом случае должна быть использована длина волны с максимальным поглощением.)

Области применения и ограничения

Большинство амидов реагирует с гидроксиламином с образованием гидроксамовых кислот; однако многие из них требуют большой продолжительности реакции (табл. 11). N-Алкилзамещенные амиды реагируют медленнее и для завершения реакции таких соединений, как

Таблица 11

**Условия реакции определения амидов
гидроксамовыми кислотами**

Соединение	Условия реакции	
	темпера- тура, °C	продолжительность, мин
Ацетамид	60	120
Ацетанилид	60	180
Ацетилглицин	60	240
Капролактam	60	420
Диметилформамид	25	240
Фторацетамид	25	60
Формамид	25	60
N-Метилацетамид	60	420
Никотинамид	25	480

N-метилацетамид, необходимо несколько часов. Большинство комплексов железа поглощают в области 540 мμ; однако для каждого комплекса для наибольшей чувствительности метода должен быть определен максимум поглощения.

Необходимо довольно тщательно контролировать рН реакционной смеси, так как для реакции требуется свободный гидроксилaмин (который образуется в момент выделения) и в возникающей при этом щелочной среде возможно омыление амидов.

Другие производные карбоновых кислот, как ангидриды, хлорангидриды, имиды и сложные эфиры, претерпевают ту же реакцию и поэтому оказывают отрицательное влияние.

Любые вещества, которые реагируют с гидроксиламином, например окисляющие или ацилирующие агенты, будут взаимодействовать с реагентом и поэтому также мешают определению.

РАЗНЫЕ МЕТОДЫ

РЕАКЦИЯ НИТРИЛОВ С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Нитрилы трудно определить химическими методами вследствие их малой реакционной способности по отношению к общеизвестным реагентам. Описанный ниже метод [14], основанный на взаимодействии с перекисью водорода в щелочном растворе, один из немногих удовлетворительных методов определения этого класса соединений.

Нитрилы реагируют с перекисью водорода в щелочном растворе с образованием соответствующих амидов. В этих условиях некоторые амиды переходят в соответствующие натриевые соли карбоновых кислот. С увеличением концентрации щелочного реагента образующийся амид может быть превращен в натриевую соль. Избыток едкого кали титруется стандартным раствором соляной кислоты с фенолфталеином.

При соответствующей модификации методика может быть использована как для высоких концентраций, так и для низких (ультрамикром) концентраций нитрила в воде. Обе методики приводятся ниже.

Реагенты

Едкое кали, 0,2 н. и 1,0 н. растворы.

Перекись водорода, 3 и 30%-ные растворы.

Соляная кислота, 0,1 н. и 0,5 н. стандартные растворы.

Индикатор — фенолфталеин, 1%-ный раствор в метаноле.

Методика

Определение высоких концентраций. Поместить по 50,0 мл 1 н. раствора едкого кали в две эрленмейеровские колбы на 300 мл (из щелочеустойчивого стекла) с притертыми пробками. Отмерить в каждую колбу по 100 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. Сохранить одну колбу для холостого опыта. В другую колбу отвесить 6—10 мкг нитрила. Оставить колбы при комнатной температуре на 5 мин, время от времени взбалтывая. Добавить в каждую колбу несколько стеклянных бус. Присоединить к каждой колбе на шлифе

40 × 10 мм стеклянную колонку, включить нагревание и упарить содержимое каждой колбы примерно до объема 10 мл. Охладить и обмыть колонку 100 мл воды. Отделить колонку и отмерить точно по 50,0 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты в каждую колбу. Оттитровать содержимое каждой колбы стандартным 0,5 н. раствором соляной кислоты с фенолфталеином в качестве индикатора.

Определение низких концентраций в воде (5—1000 ч. на млн.)
Отмерить по 25,0 мл 0,2 н. раствора едкого кали в две колбы из щелочестойчивого стекла. Внести в каждую колбу по 20 мл 30%-ной перекиси водорода. Сохранить одну колбу для холостого опыта. В другую колбу отмерить 200 мл водного раствора образца. Продолжая операцию так, как описано выше, за исключением того, что упаривание содержимого колбы довести до 2 мл, оттитровать избыток едкого кали 0,1 н. раствором соляной кислоты.

Области применения и ограничения

Метод с применением щелочного раствора перекиси водорода был использован только для определения немногих нитрилов, включая ацетонитрил, пропионитрил, бутиронитрил и сукцинитрил. Однако метод может быть применен к большинству простейших алифатических нитрилов.

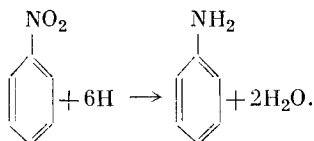
Метод не применим для определения акрилонитрила, бензонитрила, этиленциангидрина, лактонитрила и 3-метоксипропионитрила вследствие протекания побочных реакций, приводящих к завышенным результатам.

Соединения, окисляющиеся в условиях данного метода до кислот, препятствуют определению. Некоторые альдегиды в этом отношении мешают почти количественно. Метанол, этанол и 2-пропанол оказывают незначительное влияние и в небольших количествах могут быть допустимы. Сложные эфиры и некоторые амиды количественно мешают определениям этим методом. Амины делают нечеткой индикаторную конечную точку, если только они не улетают при испарении в условиях анализа. Помехи от нелетучих аминов могут быть устранены введением в титруемую среду пиридина.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИСТЫМ ОЛОВОМ

Методы, наиболее часто применяемые для определения ароматических нитросоединений, основаны на восстанов-

лении их до аминов соответствующим восстановительным агентом



Предлагаемый метод Хинкеля, Айлинга и Волтерса [6] основан на восстановлении вычисленным избытком хлористого олова и последующем титровании избытка реагента стандартным раствором иода с крахмалом в качестве индикатора.

Реагенты

Хлористое олово, 2,5 н. раствор в 3 н. соляной кислоте. Для приготовления растворов использовать воду, насыщенную углекислым газом.

Стандартный 0,6 н. раствор иода.

Серная кислота, 50%-ный (объем/объем) водный раствор.

Этиловый спирт, свободный от карбонильных соединений. Прокипятить с обратным холодильником в течение 3—4 час, одновременно пропуская через него ток углекислого газа.

Индикатор—крахмал.

Методика

Трехгорлую колбу на 250 мл соединить с водяным холодильником. В одно отверстие колбы вставить стеклянную трубку, опустив концевое отверстие глубоко в колбу. Соединить трубку с источником углекислого газа и вытеснить из прибора воздух углекислым газом. Приготовить два одинаковых прибора для холостого опыта и опыта с определяемым образцом. Прекратить пропускание углекислого газа. Добавить в колбу 0,1—0,2 г нитросоединения, растворенного в 5 мл этилового спирта, свободного от карбонильных соединений. Прилить по 10 мл 50%-ной серной кислоты в обе колбы. Отмерить 10,0 мл раствора хлористого олова в каждую колбу. Пропускать через раствор углекислый газ со скоростью 2 пузырька в 1 сек. Нагревать раствор в течение 90 мин при 98°. Если нитросоединение нерастворимо и летуче, обмыть холодильник 2 мл этилового спирта после 30 мин и еще раз после 60 мин нагревания. Охладить колбы, продолжая пропускать углекислый газ, добавить 200 мл воды, насыщенной углекислым газом. Оттитровать стандартным раствором иода с крахмалом в качестве индикатора.

Области применения и ограничения

Метод с хлористым оловом успешно был применен к нескольким типам ароматических нитросоединений,

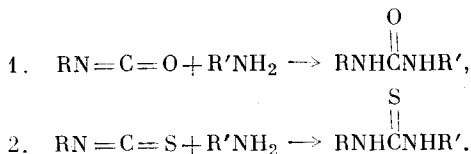
включая моно-, ди- и тринитроуглеводороды, нитробензальдегиды, нитроамины, нитрофенолы и нитрокарбоновые кислоты.

Вследствие легкой окисляемости хлористого олова воздухом следует принимать меры предосторожности, исключая возможность попадания кислорода в процессе анализа. Реагент при хранении также должен быть защищен от кислорода.

Другие типы соединений, способные восстанавливаться ионами двухвалентного олова, такие, как альдегиды, азо- и гидразосоединения, неорганические окисляющие агенты, мешают определению.

РЕАКЦИЯ ИЗОЦИАНАТОВ И ИЗОТИОЦИАНАТОВ С БУТИЛАМИНОМ

Органические изоцианаты и изотиоцианаты реагируют с первичными аминами с образованием замещенных мочевины и тиомочевины



Данный принцип был положен Сиггиа и Ханна [11] в основу метода определения этих соединений. В их методе вычисленный избыток бутиламина в диоксане реагирует с образцом. После завершения реакции избыток бутиламина титруют в присутствии слабо основных замещенных мочевины стандартным раствором серной кислоты с метиловым красным в качестве индикатора.

Реагенты

Бутиламин 0,34 н. раствор в сухом диоксане.

Серная кислота, 0,1 н. стандартный раствор.

Индикатор — метиловый красный 0,1%-ный (вес/объем) водный раствор.

Методика

Отмерить в две эрленмейеровские колбы емкостью 250 мл с притертыми пробками по 20,0 мл раствора бутиламина. Сохранить одну колбу для холостого опыта. В другую колбу отвесить не более

2 *мг* изоцианата или изотиоцианата. Оставить образец для реакции на 45 *мин* при комнатной температуре. Добавить в каждую колбу по 25 *мл* дистиллированной воды и оттитровать стандартным раствором 0,1 *н.* серной кислоты с метиловым красным в качестве индикатора.

Области применения и ограничения

Метод применим к фенил- и 1-нафтилизоцианатам, а также к метил-, этил- и фенилизотиоцианатам. При определении этим методом мешают кислоты и основания, а также вещества, реагирующие с бутиламином с образованием слабых оснований. Для кислот и оснований могут быть введены поправки. Ангидриды кислот искажают результаты вследствие образования амидов, в то время как отрицательное влияние альдегидов объясняется образованием соответствующих иминов.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Поверхностноактивные четвертичные аммониевые соли реагируют с бромфеноловым синим в водной среде с образованием окрашенных производных, растворимых преимущественно в неполярных средах. Предлагаемый метод Ауэрбаха [1] основан на спектрофотометрическом определении производных бромфенолового синего.

Реагенты

Бромфеноловый синий, 0,04%-ный водный раствор.

Натрий углекислый, 10%-ный водный раствор.

Дихлорэтан.

Методика

Приготовить водный раствор образца, содержащий 0,1 *мг/мл* четвертичного аммониевого соединения. Отмерить 2,0 *мл* раствора в делительную воронку на 125 *мл* со стеклянной пробкой. Добавить 2 *мл* раствора карбоната натрия и 1 *мл* раствора бромфенолового синего. Прилить в делительную воронку 10 *мл* дихлорэтана, закрыть и в течение 1 *мин* осторожно встряхивать воронку. Перенести дихлорэтановый слой в кювету 1 *см* спектрофотометра и определить поглощение, используя в качестве раствора для сравнения дихлорэтан. Определить концентрацию четвертичного аммониевого соединения по калибровочной кривой, полученной для определяемого соединения.

Области применения и ограничения

Метод с бромфеноловым синим может быть использован для определения четвертичных аммониевых соединений, содержащих по крайней мере 8—10 углеродных атомов. Соединения с меньшим числом углеродных атомов не образуют растворимых органических производных. Алкилпиридиниевые и триалкилбензиламмониевые галогениды — характерные типы соединений, которые могут быть определены этим методом.

Несмотря на то, что этот метод может не быть совершенно специфичным, единственными известными помехами в нем являются окрашенные соединения, извлекаемые из воды дихлорэтаном. Для такого рода помех могут быть введены поправки.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Auerbach M. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 492 (1943).
2. Bergmann F., Anal. Chem., 24, 1367 (1952).
3. Critchfield F. E., Johnson J. B., Anal. Chem., 28, 430 (1956).
4. Critchfield F. E., Johnson J. B., Anal. Chem., 28, 436 (1956).
5. Critchfield F. E., Johnson J. B., Anal. Chem., 29, 1174 (1957).
6. Hinkel L. E., Ayling E. E., Walters T. M., J. Chem. Soc., 1939, 403.
7. Мизуч К. Г., Савченко А. Я., Промыш. орган. хим., 7, 24 (1940).
8. Olsen S., Chemie, 56, 202 (1943).
9. Piffer C. W., Wollish E. B., Anal. Chem. 24, 300 (1952).
10. Ruch J. E., Critchfield F. E., Anal. Chem., 33, 1569 (1961).
11. Siggia S., Hanna J. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 20, 1084 (1948).
12. Siggia S., Hanna J. G., Kervenski I. R., Anal. Chem., 22, 1295 (1950).
13. Wagner C. O., Brown R. H., Peters E. D., I. Am. Chem. Soc., 69, 2611 (1947).
14. Whitenhurst D. H., Johnson J. B., Anal. Chem., 30, 1332 (1958).
15. Woelfel W. C., Anal. Chem., 20, 722 (1948).

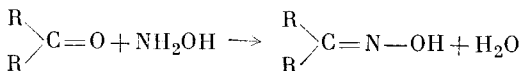
Глава 4

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Для определения альдегидов и кетонов существуют разнообразные методы, в основе которых лежат реакции карбонильной группы. Производные альдегидов и кетонов, в частности ацетали $R-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OR}'}{\text{C}}}\text{OR}'$, кетали

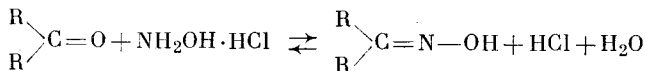
$\begin{matrix} \text{R}' & & \text{OR}'' \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{OR}'' \end{matrix}$ и имины $R-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{NR}'$, также могут быть определены некоторыми из этих методов, если в условиях анализа они гидролизуются до свободных карбонильных соединений.

Наиболее общие методы определения карбонильных соединений основаны на реакции их с гидроксиламином с образованием соответствующего оксима



Так как свободный гидроксилламин сравнительно малоустойчив на воздухе, его почти всегда используют в виде соли. Наиболее приемлемыми солями оказались солянокислый гидроксилламин [2, 3] и соответствующий формиат [6, 9].

При оксимировании солянокислым гидроксиламином протекает следующая равновесная реакция



Чтобы реакция прошла количественно, следует путем добавления оснований создать в системе буфер: при этом

раствор становится недостаточно кислым для гидролиза оксима до свободного карбонильного соединения [2]. В качестве оснований наиболее широко применяют триэтаноламин [3] и диметилэтаноламин [4].

Для предотвращения или количественного гидролиза производных карбонильных соединений и для получения более точных результатов путем достижения четких конечных точек титрования были использованы различные комбинации систем растворителей, солей гидроксиламина и оснований (акцепторов протона).

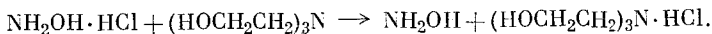
В некоторых случаях альдегиды могут быть определены в присутствии кетонов и (или) карбонильных производных. Методы, пригодные для таких определений, обычно основаны на сравнительно легком окислении альдегидной карбонильной группы. Один из наиболее интересных в этом отношении методов [8] включает окисление альдегидов натриймеркуриодидом («ртутным» реагентом).

Низкие концентрации карбонильных соединений удобнее определять колориметрическими методами, а не титриметрическими. Колориметрическим реагентом, наиболее часто используемым для определения альдегидов, кетонов и их производных, является 2,4-динитрофенилгидразин [1, 5, 7].

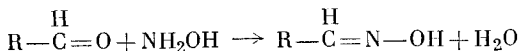
МЕТОДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИСТЕМЫ СОЛЯНОКИСЛЫЙ ГИДРОКСИЛАМИН — ТРИЭТАНОЛАМИН

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Наиболее общий метод определения альдегидов и кетонов основан на их реакции с солянокислым гидроксиламином в присутствии основания. В предлагаемом методе для частичного превращения солянокислого гидроксиламина в свободный гидроксилламин используется триэтаноламин [3]



Свободный гидроксилламин реагирует с альдегидом или кетоном с образованием оксима



Количество израсходованного гидроксилamina, определяемое титрованием избытка основания стандартным раствором кислоты, соответствует содержанию карбонильного соединения в образце. Несмотря на то, что конечная точка титрования, получаемая по данному методу, недостаточно четкая, этот метод заслуживает внимания вследствие возможности его использования для определения производных карбонильных соединений.

Реагенты

Изопропиловый спирт, содержащий не более 0,05% ацетона. 0,5 н. раствор солянокислого гидроксилamina. Растворить солянокислый гидроксилamin в 150 мл дистиллированной воды и разбавить до 1 л изопропиловым спиртом.

Индикатор — бромфеноловый синий, 0,04%-ный раствор в изопропиловом спирте.

0,5 н. водный раствор триэтанолamina.

Стандартный 0,5 н. раствор соляной кислоты.

Методика

Внести 30 мл индикатора бромфенолового синего в 1 л реагента — раствор солянокислого гидроксилamina. Нейтрализовать раствор 0,5 н. раствором триэтанолamina. Необходимо ежедневно готовить свежий раствор. Добавить по 65 мл нейтрализованного раствора солянокислого гидроксилamina из мерного цилиндра в каждую из двух термостойких бутылок, выдерживающих нагревание под давлением (для реакций, проводимых при комнатной температуре, могут быть использованы эрленмейеровские колбы со стеклянными пробками). Отмерить по 50 мл раствора триэтанолamina в каждую бутылку, вытеснить из них воздух азотом и закрыть до внесения образца. В одну из бутылок точно отвесить не более 12,5 мэкв карбонильного соединения и закрыть. Если реакцию проводят при 98°, следует предохранить бутылки защитными холщевыми мешками и затем поместить в паровую баню на время, необходимое для протекания количественной реакции. В табл. 12 указаны условия реакций для определения некоторых карбонильных соединений. После завершения реакции вынуть бутылки из бани и охладить их до комнатной температуры. Вскрыть бутылки, осторожно спустив давление, и снять мешки. Оттитровать холстой опыт стандартной соляной кислотой до появления зеленовато-голубой окраски, а затем — образец до появления идентичной окраски.

Области применения и ограничения

Метод с использованием системы солянокислый гидроксилamin — триэтанолamin был применен для определения большого числа альдегидов и кетонов. Некоторые

из них приведены в табл. 12. Большинство карбонильных соединений реагирует с реагентом количественно, хотя для осуществления реакции менее реакционноспособных

Таблица 12

Условия реакции для определения карбонильных соединений методом с использованием системы солянокислый гидроксилламин — триэтанолламин

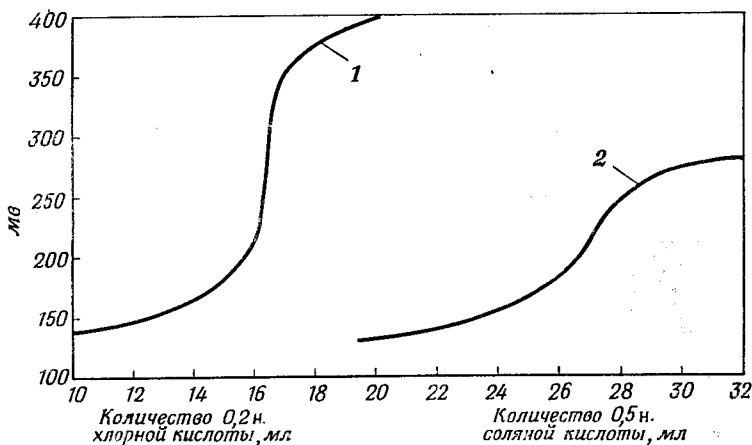
Соединение	Условия реакции		Количество реагирующих групп
	время, мин	температура, °C	
Ацетальдегид	30	25	1
Ацетон	30	25	1
Ацетонилацетон	120	25	2
Ацетофенон	60	98	1
Бензальдегид	15	25	1
Кротоновый альдегид	30	25	1
Диизобутилкетон	120	98	1
2-Этилгексильный альдегид	60	98	1
Формальдегид	15	25	1
Глюксаль	15	25	1
Капроновый альдегид	60	98	1
α -Метилглутаровый альдегид	15	98	2
Окись мезитила	45	98	1
Каприловый альдегид	60	25	1
Пропионовый альдегид	30	25	1

соединений требуется повышенная температура, особенно для карбонильных соединений высокого молекулярного веса и для пространственно затрудненных соединений.

Поскольку реакционная среда, используемая в данном методе, состоит приблизительно на 50% из воды, могут возникнуть затруднения, связанные с образованием нерастворимых в воде веществ. Эти затруднения могут быть преодолены путем использования изопропилового спирта

в качестве растворителя. Когда для образца используется дополнительный растворитель, такой же объем растворителя должен быть добавлен к раствору холостого опыта.

Так как конечная точка титрования гидроксиламина под влиянием оксима делается не четкой (рис. 12), этот метод менее точен по сравнению с другими, приведенными



Р и с. 12. Оксимирование метилизобутилкетона.

Использованы следующие системы: 1 — солянокислый гидроксиламин — диметилэтанолламин; 2 — солянокислый гидроксиламин — триэтанолламин.

ниже. Если окраски индикатора в холостом опыте и в опыте с образцом тщательно сопоставлены в точке эквивалентности, для большинства соединений могут быть получены результаты с точностью $\pm 0,5\%$.

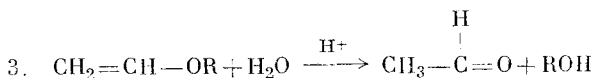
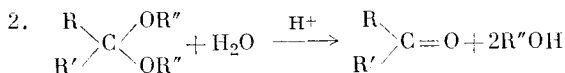
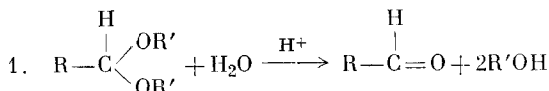
Сильные неорганические кислоты и основания, а также большинство алифатических аминов мешают количественному определению карбонильных соединений, однако они могут быть учтены введением поправок. Серьезные затруднения создают органические кислоты, так как они не выделяются количественно по индикатору бромфеноловому синему. Образцы, содержащие низкие концентрации органических кислот (меньше 0,5 мэкв), могут быть нейтрализованы по индикатору до добавления реагента, после чего их можно удовлетворительно анализировать. Не-

смотря на то, что при определении по данному методу допустимы большие концентрации инертных растворителей, последние имеют тенденцию влиять на окраску индикатора в конечной точке, вследствие чего возникают затруднения в сопоставлении окраски титрованного образца с окраской титрованного раствора холостого опыта.

Соединения, которые гидролизуются кислотами до альдегидов и кетонов, как, например, ацетали, кетали, простые виниловые эфиры и виниловые сложные эфиры, затрудняют определение карбонильных соединений этим методом. В присутствии указанных соединений следует использовать модификацию этого метода, приведенную ниже для определения общего числа карбонильных групп. Еще более специфический метод должен быть использован для определения свободных карбонильных соединений.

АЦЕТАЛИ, КЕТАЛИ И ПРОСТЫЕ ВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ

Производные карбонильных соединений, которые гидролизуются кислотами до альдегидов и кетонов, легко можно определить модифицированным методом с применением системы солянокислый гидроксилламин — триэтанолламин. Ацетали, кетали и простые виниловые эфиры гидролизуются до карбонильных соединений по следующей схеме:



Эти карбонильные производные могут быть гидролизованы в кислом растворе солянокислого гидроксилламина. В этих условиях гидролиз проходит легко, ему способствует оксимирование образующегося при этом свободного карбонильного соединения. Когда реакция гидролиза заканчивается, добавляют триэтанолламин для увеличения

pH раствора, и реакция оксимирования после этого протекает также количественно. Титрование и большинство других приемов этого метода подобны тем, которые описаны в методе определения свободных карбонильных соединений.

Реагенты

Реагенты, используемые в этом методе, те же, что и в аналогичном методе для определения альдегидов и кетонов.

Методика

Внести 30 мл индикатора бромфенолового синего в 1 л 0,5 н. раствора солянокислого гидроксилamina. Нейтрализовать 0,5 н. раствором триэтаноламина. Следует ежедневно готовить свежий раствор. Добавить по 50 мл нейтрализованного раствора солянокислого гидроксилamina из градуированного цилиндра в каждую из двух бутылок, выдерживающих нагревание под давлением (для реакций при комнатной температуре могут быть использованы эрленмейеровские колбы со стеклянными пробками). Отмерить по 1,0 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты в каждую бутылку, после этого наполнить их азотом и закрыть до внесения вещества. Точно отвесить не более 12,5 *мэв* карбонильного производного в одну из бутылок и закрыть ее. Добавить изопропиловый спирт как дополнительный растворитель в обе бутылки в количествах, указанных в табл. 13. Если опыт проводится при повышенной температуре, на бутылки надеть защитные холщевые мешки и после этого поместить их в паровую баню при $98 \pm 2^\circ$ на время, необходимое для протекания количественной реакции в соответствии с данными, приведенными табл. 13. После завершения реакции вынуть бутылки из бани и охладить их до комнатной температуры. Осторожно вскрыть, спуская постепенно давление, и снять мешки. В каждую бутылку добавить по каплям 50,0 мл 0,5 н. раствора триэтаноламина и оставить на 15 мин. Оттитровать раствор холостого опыта стандартной 0,5 н. соляной кислотой до появления зелено-голубой окраски. Оттитровать образец до идентичной окраски.

Области применения и ограничения

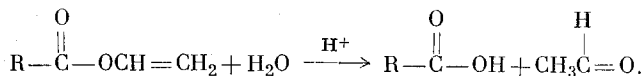
Описанный выше метод с применением системы солянокислый гидроксилamin — триэтаноламин идеален для определения большинства ацеталей, кеталей и простых виниловых эфиров. Применяемый реагент содержит приблизительно 50% воды, и добавление небольших количеств кислоты — это все, что требуется для количественного гидролиза. Метод применяли для анализа большого числа карбонильных производных, некоторые из которых приведены в табл. 13. Метод не применим для определения

Таблица 13

Условия реакции для ацеталей, кеталей и простых виниловых эфиров при определении методом с использованием системы солянокислый гидроксилламин—триэтанолламин

Соединение	Изопропиловый спирт, мл	Условия реакции	
		время, мин	температура, °C
Ацетали и кетали			
Диаллилацеталь	0	15	98
Диаллилкеталь	0	15	25
Дибутилацеталь	0	30	25
Диэтилацеталь	0	15	25
Ди(2-этилгексил)-2-этилгексаналь	50	15	98
Диэтилкеталь	0	15	25
Диметилбутираль	0	15	98
Простые виниловые эфиры			
Изопропенилэтиловый эфир	0	15	25
Винилаллиловый эфир	25	30	98
Винилбутиловый эфир	50	20	25
Винил-2-хлорэтиловый эфир	25	30	98
Винилэтиловый эфир	0	180	25
Винилметиловый эфир	0	60	25

некоторых формалей, полимеров формальдегида и некоторых циклических ацетальных производных этиленгликоля, так как реакционная среда оказывается недостаточно кислой для их количественного гидролиза. Для анализа сложных виниловых эфиров требуется больше 1 моля гидроксилламина, поскольку при гидролизе образуются также органические кислоты

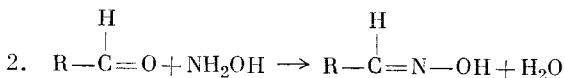
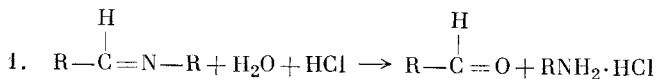


Органические кислоты не выделяются количественно по индикатору — бромфеноловому синему, поэтому результаты анализа получаются заниженными.

Большинство альдегидов и кетонов также реагируют количественно в условиях данного метода; поэтому предлагаемая методика может быть использована как для свободных, так и для связанных карбонильных соединений. Сочетая указанный метод с методом, специфичным для определения свободных карбонильных соединений, данную методику можно использовать для определения смеси карбонильных соединений и их производных. Поскольку конечную точку по этому методу определяют так же, как и в ранее описанном методе, в этом случае будут иметь место те же ограничения.

ИМИНЫ

Поскольку имины — продукты реакции между альдегидами и аминами, их можно превратить кислотным гидролизом в свободные альдегиды и затем определить последние реакцией с гидроксиламином



В предлагаемом методе имины гидролизуются до свободных альдегидов прямым титрованием соляной кислотой с бромфеноловым синим в качестве индикатора. После титрования альдегиды оксимируются системой солянокислый гидроксилламин — триэтанолламин.

Реагенты

Реагенты, используемые в этой методике, те же, что и в методе с применением системы солянокислый гидроксилламин — триэтанолламин.

Методика

Налить по 25 мл воды в две бутылки, выдерживающие нагревание под давлением (если реакция оксимирования протекает при комнатной температуре, можно использовать эрленмейеровские колбы со стеклянными пробками). В одну из бутылок точно отвесить не более 12,5 *мэке* имина. Если образец при этом не растворится, добавить в каждую бутылку небольшое количество изопропилового спирта. Прибавив индикатор бромфеноловый синий,

нейтрализовать стандартным 0,5 н. раствором соляной кислоты. Если конечную точку получить трудно из-за медленно протекающего гидролиза, следует образцы выдержать в присутствии избытка кислоты и затем оттитровать избыток кислоты 0,5 н. водным раствором едкого натра. После нейтрализации определить альдегид, используя метод с применением системы солянокислый гидроксилламин — триэтанолламин для альдегидов и кетонов.

Области применения и ограничения

Несмотря на то, что этот метод применяли для анализа только нескольких иминов (табл. 14), он применим для

Таблица 14

Имины, определяемые гидролизом и последующим оксимированием

Наименование	Формула
N-Бутилиденбутиламин	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{C} = \text{NC}_4\text{H}_9 \end{array}$
N-Этилиденэтиламин	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{C} = \text{NC}_2\text{H}_5 \end{array}$
2-Этилгексилиден-2-этилгексиламин	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{CHC} = \text{NCH}_2\text{CHC}\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$
Октилиденоктиламин (смесь изомеров)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_7\text{H}_{15}\text{C} = \text{NC}_8\text{H}_{17} \end{array}$

определения большинства иминов — производных алифатических аминов. Имины — производные ароматических аминов, этим методом нельзя определить, так как они не выделяются количественно при подщелачивании по бромфеноловому синему. Метод может быть применен к имиnam ароматических альдегидов, однако следует учитывать, что эти соединения труднее гидролизуются до свободных карбонильных соединений.

Метод не применим для определения низких концентраций иминов в присутствии больших количеств аминов, так как требуется нейтрализация значительной основности. Такие определения могут быть более точно осуществлены колориметрическим методом с 2,4-динитрофенилгидразином, описанным ниже в этой главе.

МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ СИСТЕМЫ СОЛЯНОКИСЛЫЙ ГИДРОКСИЛАМИН — ДИМЕТИЛЭТАНОЛАМИН

Точность обычных методов с применением гидроксиламина невелика, так как оксим является заметно основным, вследствие чего титриметрическая конечная точка получается не четко. Обычно при определении чистых веществ трудно достигнуть точности более $\pm 0,5\%$.

Фритц и сотрудники [4] усовершенствовали метод оксимирования и повысили его точность. По их методике реакция оксимирования и последующее титрование проводятся в безводной среде. В этом случае отрицательное влияние основности оксима значительно снижается. Описанный ранее метод оксимирования не может быть использован для определения в абсолютно безводной среде из-за нерастворимости солянокислых солей оснований, используемых для нейтрализации части солянокислого гидроксиламина. По методу Фритца в качестве основания применяется диметилэтаноламин, солянокислая соль которого растворима в безводной среде. Более высокой точности этого метода способствует также использование в качестве титранта хлорной кислоты в метилцеллозольве.

Методика, приведенная ниже, представляет собой видоизмененную оригинальную методику Фритца и сотрудников [4].

Реагенты

0,4 н. раствор солянокислого гидроксиламина. Растворить солянокислый гидроксиламин в 300 мл метанола и довести до 1 л изопропиловым спиртом.

0,25 М раствор диметилэтанолламина в изопропиловом спирте.
0,1 М раствор хлорной кислоты в метилцеллозольве. Приготовить 70—72%-ный раствор хлорной кислоты и стандартизовать его по три(оксиметил)аминометану (реагент Фишера) в воде с индикатором бромкрезоловым зеленым.

Смешанный индикатор — мартинус желтый — метиловый фиолетовый. Растворить 0,13 г мартинуса желтого и 0,008 г метилового фиолетового в 100 мл этанола.

Методика

В две эрленмейеровские колбы со стеклянными пробками прилить по 20,0 мл 0,25 М раствора диметилэтанолamina и 25,0 мл 0,4 М раствора солянокислого гидроксиламина. В одну из колб точно отвесить не менее 2,5 *мг* карбонильного соединения. Закрывать колбу и оставить на время, необходимое для протекания количественной реакции (в табл. 15 указаны условия реакции для некоторых карбонильных соединений). Добавить по 5 капель смешанного индикатора и оттитровать содержимое каждой колбы стандартным раствором хлорной кислоты до обесцвечивания раствора.

Области применения и ограничения

Основное преимущество этого метода перед обычным гидроксиламинным методом состоит в большой точности, которую можно получить благодаря хорошо определяемой

Таблица 15

Условия реакции для определения карбонильных соединений методом с использованием системы солянокислый гидроксиламин—диметилэтанолamin

Соединение	Продолжительность реакции при 25°, мин	Соединение	Продолжительность реакции при 25°, мин
Ацетон	30 ^{а)}	Метилэтилкетон	30 ^{а)}
Ацетофенон	30 ^{б)}	Метилизобутилкетон	30
Бензальдегид	20	<i>n</i> -Нитробензальдегид	20
Масляный альдегид	20	Салициловый альдегид	5
Циклогексанон	30	Тридеканон	5
Циклопентанон	30		
Формальдегид	210 ^{а)}		
Фурфурол	20		
<i>n</i> -Оксибензальдегид	5		

а) Данные автора, все другие данные Фритца и сотрудников [4].

б) Указана продолжительность реакции при 70°.

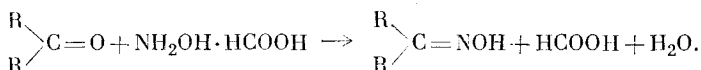
конечной точке. На рис. 12 приведены кривые для сравнения этих двух методов. Как указывалось ранее, более четкая конечная точка при потенциометрическом титровании достигается посредством использования неводных сред и применения хлорной кислоты в качестве титранта. Благодаря четкой конечной точке при анализе по этому методу может быть достигнута точность $\pm 0,1\%$. В связи с использованием в данном методе безводной среды органические кислоты оказывают меньшее отрицательное влияние, чем в ранее описанном гидроксиламиновом методе. Так, Фритц показал, что бензойная кислота не оказывает влияния, если она присутствует в эквимольной смеси с ванилином; однако нечеткая конечная точка была им получена при соотношении бензойной кислоты и ванилина 5 : 1. Благодаря применению безводной среды при анализе по данному методу меньше сказывается отрицательное влияние ацеталей, кеталей и простых виниловых эфиров. Однако отрицательное влияние, особенно в случае кеталей, могут оказывать следы воды, присутствующие в реагентах, и очень сильная кислота, используемая в качестве титранта. Этот метод не может быть модифицирован для количественного определения ацеталей, кеталей и простых виниловых эфиров. В том случае, когда для осуществления гидролиза добавляется достаточное количество воды и избыток кислоты, конечная точка титрования становится неопределенной, и индикаторная конечная точка не соответствует точке потенциометрического перегиба.

Большинство карбонильных соединений количественно реагирует с реагентом при комнатной температуре; количественная реакция ароматических кетонов и пространственно затрудненных карбонильных соединений протекает обычно при повышенной температуре (см. табл. 15). Однако проводить реакцию при температуре выше 70° не рекомендуется из-за чрезмерной нестабильности реагента.

МУРАВЬИНОКИСЛЫЙ ГИДРОКСИЛАМИН

Ни один из ранее описанных методов оксимирования не применим для определения карбонильных соединений

в присутствии ацеталей, кеталей и простых виниловых эфиров. Применение предлагаемого метода с использованием муравьинокислого гидроксилламина, представляющего собой модификацию [9] оригинальной методики Пезеза [6], дает возможность решить этот важный вопрос. В среде метилцеллозольва муравьинокислый гидроксилламин реагирует с карбонильными соединениями по следующей схеме:



Избыток гидроксилламина титруют стандартной азотной кислотой в метилцеллозольве с индикатором тимоловым синим. В применяемых безводных средах муравьиная кислота и оксимы нейтральны по отношению к индикатору. Ниже приводятся методики для определения высоких и низких концентраций карбонильных соединений.

Реагенты

0,5 н. раствор муравьинокислого гидроксилламина в метилцеллозольве. Добавить 6,5 г плавящегося едкого кали реактивной чистоты к 70 мл метилцеллозольва, находящегося в химическом стакане емкостью 400 мл. Добавить 4 мл концентрированной муравьиной кислоты и перемешивать до растворения таблеток едкого кали. Нейтрализовать раствор муравьиной кислотой по фенолфталеину, затем растворить еще одну таблетку едкого кали. Получить второй раствор растворением 6,8 г солянокислого гидроксилламина в 130 мл метилцеллозольва. Смешать два раствора, охладить до 15° и отфильтровать выпавший осадок хлористого калия. Приготовленный таким образом реагент устойчив по крайней мере в течение 2 недель, но становится не пригодным, если на холостое титрование расходуется меньше 35 мл.

0,1 н. раствор муравьинокислого гидроксилламина. Разбавить 0,5 раствор реагента метиловым спиртом, не содержащим карбонильных соединений (см. стр. 72). Этот раствор также устойчив в течение 2 недель, но становится непригодным, если на холостой опыт расходуется меньше 20 мл.

0,5 н. раствор азотной кислоты в метилцеллозольве. Приготовить из концентрированной кислоты и предохранить раствор от образования перекисей добавлением 1,0 г мочевины и 0,1 г *n*-дизетоксибензола к 1 л раствора. Стандартизовать раствор по три(оксиметил)аминометану (реагент Фишера), растворенному в смеси 50 мл метилового спирта и 100 мл пропиленгликоля с индикатором тимоловым синим.

0,02 н. раствор азотной кислоты. Приготовить путем точного разведения 0,5 н. раствора реагента метиловым спиртом, не содер-

жащим карбонильных соединений. В другой стандартизации нет необходимости.

Индикатор — тимоловый синий, 0,3%-ный раствор в диметилформамиде.

Методика определения высоких концентраций

В две эрленмейеровские колбы, закрываемые стеклянными пробками, поместить по 50,0 мл 0,5 н. раствора муравьинокислого гидроксилamina. В одну из колб точно отвесить не более 15 *мэвс* карбонильного соединения. Оставить образец на время, необходимое для протекания количественной реакции (в табл. 16 указаны условия реакции для некоторых карбонильных соединений). В каждую колбу добавить по 50 мл метилового спирта, 75 мл метилцеллозольва и 5—6 капель индикатора тимолового синего. Титровать до выраженной оранжевой окраски, используя стандартный 0,5 н. раствор азотной кислоты.

Методика определения низких концентраций

Отмерить точно по 5,0 мл 0,1 н. раствора муравьинокислого гидроксилamina в две эрленмейеровские колбы со стеклянными пробками. В одну из колб точно отвесить или отмерить не более 0,3 *мэвс* карбонильного соединения. Общий объем не должен превышать 10 мл. Оставить образец на время, необходимое для протекания количественной реакции (в табл. 17 указаны условия реакции для некоторых карбонильных соединений). Добавить 3 капли индикатора тимолового синего и оттитровать стандартным 0,02 н. раствором азотной кислоты до выраженной оранжевой окраски. Привести в соответствие окраску образца и окраску раствора холостого опыта в конечной точке.

Области применения и ограничения

Несмотря на то, что точность метода при использовании муравьинокислого гидроксилamina не такая высокая, как метода с применением системы солянокислый гидроксилamin — диметилэтанолamin, его точность выше точности обычных гидроксилaminовых методов. На рис. 13 приведены кривые потенциометрического титрования по этому методу и по методу с применением системы солянокислый гидроксилamin — триэтанолamin. Благодаря увеличенному скачку потенциала при анализе очищенных веществ по этому методу достигается точность в пределах $\pm 0,2\%$.

Макрометод применим для анализа разнообразных карбонильных соединений, условия реакции для некоторых из них приведены в табл. 16. Кетоны реагируют

Таблица 16

**Условия реакции для определения высоких концентраций
карбонильных соединений методом с использованием
муравьинокислого гидроксиламина**

Соединение	Продолжи- тельность реакции при 25°, мин	Соединение	Продолжи- тельность реакции при 25, мин
Ацетальдегид	15 ^{а)}	2-Этилкапроновый	30
Ацетон	15	альдегид	
Масляный альде- гид	15	Формальдегид	120
Кротоновый аль- дегид	15	2,4-Гексадиеналь	15
Этилбутилкетон	15	Метилэтилкетон	15
2-Этилмасляный альдегид	15	Метилизобутил- кетон	15
		Пропионовый альдегид	60 ^{а)}

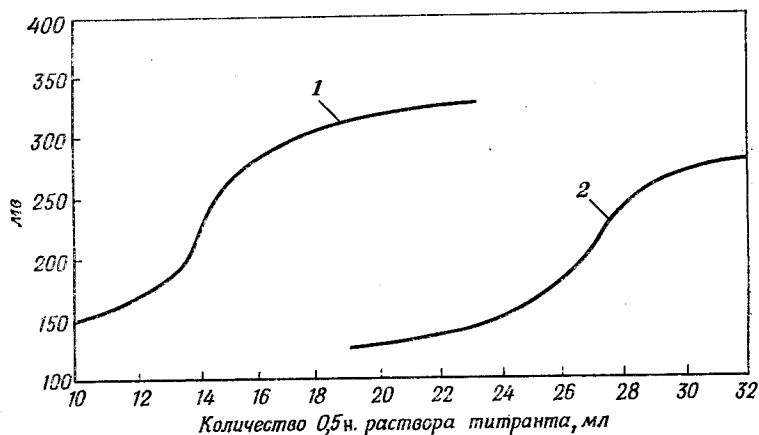
^{а)} Для анализа очищенных материалов во избежание потерь вследствие испарения использовали раствор в метилцеллозоле.

Таблица 17

**Условия реакции для определения
низких концентраций
карбонильных соединений
методом с использованием
муравьинокислого гидроксиламина**

Соединение	Продолжитель- ность реакции при 25°, мин
Ацетон	15
Масляный альдегид	30
2-Этилмасляный альдегид	90
Формальдегид	240
Глиоксаль	30

легче, чем низкомолекулярные альдегиды, по-видимому, из-за тенденции альдегидов взаимодействовать с растворителем с образованием полуацеталей. Этот эффект особенно заметен при определении низких концентраций альдегидов (табл. 17).



Р и с. 13. Оксимирование метилизобутилкетона.

Системы для титрования: 1 — муравьинокислый гидроксилламин; 2 — солянокислый гидроксилламин — триэтанолламин.

Так как реагент — муравьинокислый гидроксилламин — не устойчив при повышенных температурах, карбонильные соединения, которые не реагируют количественно при умеренных температурах (ниже 50°), по этому методу нельзя определять.

Предлагаемый метод имеет преимущества, особенно связанные с возможностью определения карбонильных соединений в присутствии ацеталей, кеталей и простых виниловых эфиров. Даже наиболее активные кетали, как, например, диметоксипропан, не мешают определению по этому методу. Влияние этих легко гидролизующихся соединений отсутствует, поскольку 1) реакционная среда является безводной и 2) в качестве титранта используется относительно слабая минеральная кислота (азотная). Если вместо азотной кислоты применить кислоту значительно более сильную, например хлорную, потен-

циометрическая конечная точка будет значительно более четкой, но помехи, обусловленные присутствием карбонильных производных, чрезмерно возрастут. В сочетании с методом, в котором используется система подкисленный солянокислый гидроксилламин — триэтанолламин, данный метод применим для определения смесей свободных и связанных карбонильных соединений.

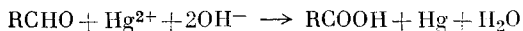
При использовании методики для анализа низких концентраций большинство карбонильных соединений может быть определено в таких низких концентрациях, как, например, 50 ч. на млн., без заметного влияния гидролизующихся карбонильных производных.

Большинство неорганических оснований и алифатических аминов мешают количественному определению карбонильных соединений по этому методу, однако они могут быть учтены введением поправок. Кислоты с константами диссоциации больше 1×10^{-2} мешают определению. Большинство органических кислот заметно не влияют на определение. Наличие больших количеств воды (больше 20%) в реакционной смеси оказывает отрицательное влияние на определение, особенно в присутствии ацеталей и простых виниловых эфиров.

МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ

Общая проблема органического анализа включает аналитическое разделение смесей, содержащих одновременно альдегиды и кетоны. Наиболее удовлетворительный метод осуществления такого анализа состоит в определении альдегидов методом меркуриметрического окисления [8] и последующем суммарном определении карбонильных групп по одной из методик с использованием гидроксиламина.

В присутствии щелочного раствора калиймеркур(II)-иодида определенного состава (называемого ртутным реагентом в отличие от реагента Несслера) альдегиды окисляются до соответствующих кислот, при этом количественно выделяется ртуть



При использовании раствора агара в качестве защитного коллоида восстановленная ртуть остается в диспергированном состоянии. Реакционную смесь подкисляют и ртуть реагирует с вычисленным избытком иода



Количество израсходованного иода, определяемое титрованием его избытка стандартным раствором тиосульфата, является мерой окисленного альдегида.

Реагенты

Ртутный реагент. Растворить 150 г хлористого калия реактивной чистоты, 240 г хлорной ртути (марки USP) и 642 г иодистого калия реактивной чистоты в 1830 мл дистиллированной воды. Добавить 1 л 40%-ного едкого кали и перемешать. Реагент устойчив, на его качество не влияет желтый или коричневый осадок, который может образоваться при стоянии.

Агар, 0,1%-ный раствор. Растворить 3 г Дифко Бакто-агара в 300 мл кипящей воды. Продолжать нагревание до получения прозрачного раствора. Разбавить до 3 л дистиллированной водой и добавить 0,1 г иодистой ртути(II) в качестве предохраняющего средства.

Уксусная кислота марки Грассели или эквивалентной.

Иод, приблизительно 0,1 н. раствор.

Стандартный 0,1 н. раствор тиосульфата натрия.

Индикатор — крахмал, 0,1%-ный раствор.

Методика

В две колбы емкостями 500 мл поместить по 50 мл ртутного реагента. Если реакция должна быть проведена при 0° (табл. 18), выдержать колбы в течение 10 мин в ледяной бане. В одну из колб точно добавить не более 3,0 *мэка* альдегида [обычно используют аликвотную часть раствора (табл. 18)], равный объем растворителя добавляю к холостому раствору. Оставить образец на время, необходимое для протекания количественной реакции. Условия реакции для некоторых альдегидов приведены в табл. 18. Добавить по 50 мл раствора агара в каждую колбу и перемешать, чтобы диспергировать выделившуюся металлическую ртуть. Добавить по 25 мл уксусной кислоты и немедленно отмерить в каждую колбу по 50,0 мл 0,1 н. раствора иода. При анализе ацетальдегида интервал между прибавлением уксусной кислоты и иодом должен составлять 15 мин. Закрывать колбы и энергично встряхивать до полного растворения ртути. Открыть пробки и обмыть стенки колбы дистиллированной водой. Оттитровать содержимое каждой колбы стандартным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, используя крахмал в качестве индикатора.

Области применения и ограничения

Меркуриметрический метод может быть использован для определения альдегидов в присутствии многих других соединений. Некоторые из альдегидов, которые были определены по этому методу, приведены в табл. 18. Данный метод имеет особенно большое значение для определения альдегидов в присутствии кетонов.

Таблица 18

**Условия реакции определения альдегидов
меркуриметрическим окислением**

Соединение	Разбавляющий растворитель ^{а)}	Условия реакции	
		температура, °C	время, мин
Ацетальдегид	Вода	25	5
Ацетальдоль	»	0	5
Акролеин	Метанол	0	180
Бензальдегид	»	0	15
Масляный альдегид	Вода	25	15
2-Этилкапроновый альдегид	б)	0	120
Формальдегид	Вода	25	5
Глутаровый альдегид	»	25	5
Капроновый альдегид	в)	25	30
Метакролеин	Метанол	0	15
Пропионовый альдегид	Вода	25	15

а) Если указан метанол, следует перед использованием нейтрализовать растворитель по индикатору бромтимоловому синему.

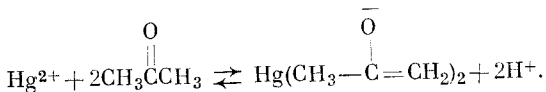
б) Взвесить образец непосредственно в колбе и добавить 25 мл метанола как дополнительного растворителя в колбы с образцом и холостым раствором.

в) Взвесить образец непосредственно в колбе и поместить колбу на качалку на время, указанное в таблице.

Стандартное отклонение при определении чистоты ацетальдегида составляет 0,39%. С небольшими изменениями метод может быть также использован для определения ультрамикрореконцентраций альдегидов. По этому

методу в образце весом 20 г могут быть определены такие малые количества ацетальдегида, как 50 ч. на млн.

Кетоны не окисляются ртутным реагентом, но побочная реакция реагента с ацетоном может быть причиной некоторых затруднений. Ацетон реагирует с ионом ртути с образованием нерастворимого комплекса



Присутствие щелочного реагента и избытка ионов ртути способствует образованию нерастворимого комплекса. При подкислении реагента комплекс растворяется. Образование комплекса должно быть полностью исключено, в противном случае иод будет расходоваться на реакцию с комплексом. В тех случаях, когда альдегиды окисляются при 25°, присутствие ацетона особых затруднений не вызывает. Однако при проведении реакции при 0° допустимо присутствие только 0,3 г ацетона. Метилэтилкетон образует с ионами ртути комплекс значительно труднее, чем ацетон, а метилизопропилкетон и этилбутилкетон не мешают определению альдегидов.

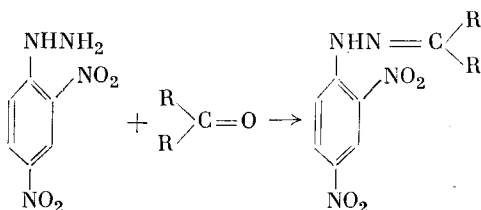
Оксикетоны мешают определению так же, как и другие легко окисляющиеся вещества или соединения, легко реагирующие с иодом. В присутствии окисляющих реагентов, таких, как перекиси, получаются заниженные результаты. Некоторые соединения винилового типа мешают определению в момент добавления иода. Несмотря на то, что метод был применен для определения акролеина и метакролеина, ненасыщенные альдегиды, содержащие больше 4 атомов углерода, этим методом нельзя определить. Кислоты и сложные эфиры не оказывают влияния на определение альдегидов по данному методу, если при этом расходуется не более $\frac{1}{3}$ едкого кали в реагенте.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗИНА

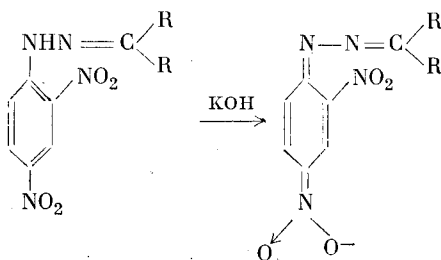
Несмотря на то, что некоторые из ранее описанных методов могут быть использованы для определения низких

концентраций альдегидов или кетонов, колориметрические методы в сравнении с титриметрическими обычно более чувствительны. 2,4-Динитрофенилгидразон — наиболее часто применяемый реагент для определения карбонильных соединений. Существует несколько методов, основанных на использовании этого реагента [1, 5].

Описанная модификация основана на реакции карбонильного соединения с 2,4-динитрофенилгидразином с образованием соответствующего гидразона



Затем добавляют едкое кали для создания винно-красной окраски, обусловленной, по-видимому, образованием хиноидного иона



Интенсивность окраски измеряется спектрофотометрически при 480 мμ.

Реагенты

Метанол, не содержащий карбонильных соединений: Отогнать ~3 л из смеси метилового спирта, содержащего 50 г 2,4-динитрофенилгидразина и 15 мл концентрированной соляной кислоты. Кипятить с обратным холодильником в течение 4 час и затем собрать фракцию, кипящую до 64,8°.

Пиридин, перегнанный. Хранить над плавленым едким кали.

Пиридиновый стабилизатор, 80%-ный (объем/объем) раствор пиридин — вода.

2,4-Динитрофенилгидразин, раствор. Добавить 50 мл 2,4-динитрофенилгидразина реактивной чистоты к 25 мл метанола, не содержащего карбонильных соединений. Добавить 2 мл концентрированной соляной кислоты и разбавить до 50 мл дистиллированной водой. Реагент устойчив в течение 2 недель.

Едкое кали в метаноле, не содержащем карбонильных соединений, 33%-ный раствор.

Методика

Приготовить 100 мл раствора образца, содержащего не более 40 μ молей карбонильного соединения, в метаноле, свободном от карбонильных соединений. Отобрать 2 мл раствора в один из двух мерных цилиндров с притертой пробкой емкостью 25 мл. Добавить 2 мл метанола, свободного от карбонильных соединений, в другой цилиндр и обрабатывать его как раствор холостого опыта. В каждый из двух цилиндров отмерить по 2 мл 2,4-динитрофенилгидразинового реагента, перемешать и оставить на 30 мин. Добавить пипеткой по 10 мл пиридинового стабилизатора в каждый цилиндр, затем по 2 мл раствора едкого кали и перемешать. Определить поглощение раствора с образцом и холостого опыта при 480 м μ , используя кювету 1 см, в течение 10 ± 1 мин после добавления едкого кали. Определить концентрацию карбонильного соединения по калибровочной кривой.

Области применения и ограничения

Поскольку интенсивность окраски для большинства карбонильных соединений не зависит от природы соединения, большинство альдегидов и кетонов дает окраску, пропорциональную их молекулярным весам. Поэтому нет необходимости в построении отдельных калибровочных кривых для каждого определяемого карбонильного соединения. Исключение составляют α,β -ненасыщенные карбонильные соединения, такие, как кротоновый и 2,4-гексадиеновый альдегиды, а также бифункциональные карбонильные соединения, подобные глиоксалу и бензохинону. В каждом из этих случаев более сильное сопряжение структуры гидразона приводит к более интенсивной окраске хиноидного иона.

Ацетали, кетали, простые виниловые эфиры и имины гидролизуются в условиях реакции с 2,4-динитрофенилгидразином и поэтому могут быть также определены этим методом. Предлагаемый метод представляет интерес для

определения низких концентраций свободных и связанных карбонильных соединений в присутствии большинства органических соединений. Посторонние влияния в этом методе обычно ограничиваются веществами, реагирующими с 2,4-динитрофенилгидразином, например окисляющими агентами, эпоксидами и ангидридами.

ВЫВОДЫ

Метод, в котором используется система солянокислый гидроксилламин — триэтанолламин, применим для анализа разнообразных карбонильных соединений; кроме того, он может быть модифицирован для определения ацеталей, кеталей, простых виниловых эфиров и иминов. В случае необходимости получения большой точности, особенно при определении веществ высокой степени чистоты, следует использовать метод, в котором применяется система солянокислый гидроксилламин — диметилэтанолламин. Метод с участием муравьинокислого гидроксилламина обеспечивает возможность определения карбонильных соединений независимо от отрицательного влияния соединений, легко гидролизующихся кислотами до альдегидов или кетонов. Смеси альдегидов и кетонов могут быть аналитически разделены путем определения альдегидов специфическим для них меркуриметрическим методом. Несмотря на то, что метод с использованием муравьинокислого гидроксилламина может быть модифицирован для определения низких концентраций карбонильных соединений, а также меркуриметрический метод для подобного же определения альдегидов, колориметрический метод, в котором применяется 2,4-динитрофенилгидразин, является более чувствительным, хотя и менее специфичным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bohme H., Winkler O., Z. Anal. Chem., 142, 1 (1954).
2. Bryant W. M. D., Smith D. M., J. Am. Chem. Soc., 57, 57 (1935).
3. Funk G. L., unpublished data, Union Carbide Chemicals Co., South Charleston, W. Va.

4. Fritz J. S., Jamamura S. S., Bradford E. C., Anal. Chem., 31, 260 (1959).
5. Lappin G. R., Clark L. C., Anal. Chem., 23, 541 (1951).
6. Pesetz M., Bull. Soc. Chim. France., 1957, 417.
7. Rohrbough W. G., unpublished data, Union Carbide Chemicals Co., South Charleston, W. Va.
8. Ruch J. E., Johnson J. B., Anal. Chem., 28, 69 (1956).
9. Ruch J. E., Johnson J. B., Critchfield F. E., Anal. Chem., 33, 1566 (1961).

Глава 5

ОКСИСОЕДИНЕНИЯ

Активность оксисоединений по отношению к различным реагентам зависит от влияния органического радикала на гидроксильную группу. По своей реакционной способности эти соединения могут быть разделены на 4 основных класса: алифатические спирты, гликоли, енолы и ароматические оксисоединения (фенолы) ¹⁾.

Как и можно было ожидать на основании значительного различия в активности отдельных оксисоединений, ни один из простейших методов не может быть универсальным для определения всех этих соединений.

Методы, наиболее часто применяющиеся для определения макроконцентраций, основаны на реакциях ацилирования уксусным или фталевым ангидридом. Некоторые другие методы находят значительное применение для определения микроконцентраций или для решения более специфических конкретных задач.

Для различных классов оксисоединений рекомендуют следующие методы:

1. Методы ацилирования.

а) Ацилирование уксусным ангидридом алифатических спиртов, гликолей и фенолов.

б) Ацилирование фталевым ангидридом алифатических спиртов и гликолей.

2. Методы расщепления гликолей периодатом.

а) Кислотно-основной метод.

б) Окислительно-восстановительный метод.

3. Метод с бромистым водородом для третичных спиртов и некоторых диолов.

4. Кислотные методы для енолов и фенолов (гл. 2).

¹⁾ Здесь и в последующих разделах книги автор пользуется не принятой у нас терминологией и «ароматическими оксисоединениями» называет фенолы.—Прим. перев.

5. Методы бромирования для фенолов.

6. Колориметрические определения следовых концентраций.

а) Метод с 3,5-динитробензоилхлоридом для алифатических спиртов и фенолов.

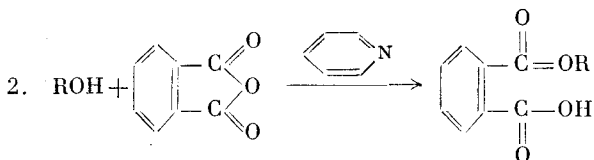
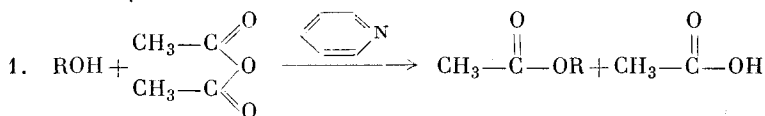
б) Периодатный метод для 1,2-гликолей.

в) Методы сочетания для фенолов.

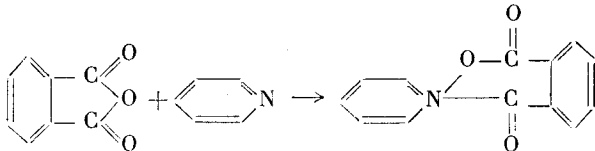
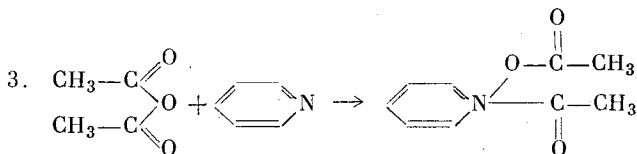
За исключением кислотных методов, обсужденных ранее, в настоящей главе детально обсуждается принцип, практическое выполнение и возможность применения каждого из указанных выше методов.

МЕТОДЫ АЦИЛИРОВАНИЯ

Два метода ацилирования, наиболее часто используемые, основаны на реакции уксусного и фталевого ангидридов со спиртами в среде пиридина



Возможно, в каждом из этих случаев образуются следующие вещества:



Являются ли реагирующими веществами в действительности четвертичные аммониевые производные или продукты присоединения пиридина — точно не установлено. Однако пиридин значительно ускоряет скорость ацилирования по сравнению со скоростями ацилирования в других растворителях, подтверждая, что ангидрид в этом случае находится в активированном состоянии, возможно в виде четвертичного производного.

Методы ацилирования могут быть использованы для определения большинства первичных и вторичных алифатических спиртов. Третичные спирты не могут быть определены этим методом, так как эти соединения так же легко дегидратируются до соответствующих олефинов, как и ацилируются. Однако многие третичные спирты могут быть определены при реакции с бромистым водородом [12].

Отдельное определение первичных или вторичных спиртов трудно осуществить методами ацилирования вследствие сходства в реакционной способности первичных и вторичных оксигрупп. Однако в некоторых случаях, когда молекула содержит пространственно экранированную оксигруппу, активность при взаимодействии с ацилирующими реагентами снижается до такой степени, что становится возможным определение первичных спиртов в присутствии вторичных.

АЦИЛИРОВАНИЕ УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ

Методы ацилирования уксусным ангидридом применимы к большому числу оксисоединений, но иногда при этом происходит ацилирование некоторых соединений, не содержащих оксигруппы. Во многих случаях, в которых метод с уксусным ангидридом не применим вследствие протекания побочных реакций, успешно может быть использован метод с фталевым ангидридом.

Существуют три разновидности метода ацилирования уксусным ангидридом, особенно часто применяются следующие смеси: 1) уксусный ангидрид — пиридин; 2) уксусный ангидрид — пиридин — хлорная кислота в качестве катализатора; 3) уксусный ангидрид — этилацетат — хлорная кислота в качестве катализатора.

Метод ацилирования уксусным ангидридом в пиридине

Метод наиболее часто применяют в лабораториях автора данной книги, хотя метод не является новым, а лишь модификацией нескольких методов, главным образом метода Вильсона и Хьюгеса [26]. Концентрация реагента (12 вес.% уксусного ангидрида в пиридине) определяется необходимостью дать максимальную точность без значительного снижения активности реагента за счет разбавления.

Реагенты

Уксусный ангидрид, 99%-ный (минимум).

Пиридин, свежеперегнанный, содержащий менее 0,02 *мэкв* первичного и вторичного аминов (определяемых методом с сероуглеродом, гл. 3) и 0,1% воды.

Смесь уксусного ангидрида и пиридина. Добавить 57 *мл* уксусного ангидрида к 450 *мл* пиридина и энергично встряхивать. Добавить 1 *мл* воды для стабилизации реагента. Хранить раствор в темной бутылке. Реагент не годен к употреблению, если он становится бесцветным.

Индикатор — фенолфталеин, 1,0%-ный раствор в пиридине.

Стандартный 0,5%-ный раствор едкого натра, свободного от карбонатов.

Методика

Точно отмерить по 20,0 *мл* реагента — смесь уксусного ангидрида и пиридина — в две бутылки, выдерживающие нагревание под давлением. Сохранить одну бутылку для холостого опыта. Ответить не более 15 *мэкв* оксисоединения в другую бутылку. Закрывать бутылки и поместить их в защитные мешки и затем в паровую баню при $98 \pm 2^\circ$ на время, необходимое для количественной реакции. Руководствоваться табл. 19, указывающей условия реакции для некоторых оксисоединений. После завершения реакции охладить бутылки до комнатной температуры. Вскрыть бутылки, осторожно спуская давление, и снять мешки. Добавить чистый измельченный лед, заполнив им бутылки до половины, промыть бутылки 20—30 *мл* дистиллированной водой. Точно отмерить по 50,0 *мл* стандартного 0,5 н. раствора едкого натра в каждую бутылку, энергично размешивая во время добавления. Немедленно оттитровать 0,5 н. раствором едкого натра с фенолфталеином.

Области применения и ограничения

Метод ацилирования уксусным ангидридом в пиридине применим к разнообразным оксисоединениям, как это показано в табл. 19.

Этот метод более точен, чем большинство методов ацилирования уксусным ангидридом, и результаты определений в отсутствие помех достигают точности до 0,2%.

Таблица 19

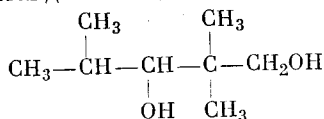
Условия реакции при определении спиртов уксусным ангидридом в пиридине

Соединение	Минимальная продолжительность реакции при 98°, мин	Число реагирующих групп
Аллиловый спирт	30	1
Аминоэтилэтаноламин	15 ^{а)}	3
Бутанол	30	1
Бутилцеллозольв	30	1
2-Циклопентенол	30	1
2,4-Дихлорфенол	120	1
Диэтаноламин	15	3
Диэтиленгликоль	30	2
Дипропиленгликоль	150	2
Этанол	30	1
Этиленгликоль	30	2
5-Этил-2-гептанол	240	1
2-Этилгексанол	120	1
Глицерин	30	3
Гексанол	150	1
2-Пропанол	90	1
Метанол	15	1
Пропанол	30	1
Пропиленгликоль	120	2

а) При комнатной температуре.

При использовании этого метода для количественной реакции обычно требуется более высокая температура, причем некоторые пространственно экранированные гидроксильные группы реагируют с реагентом очень медленно. Например, вторичная гидроксильная группа 2,2,4-

триметил-1,3-пентандиола



не реагирует при комнатной температуре даже в течение нескольких часов. Обе гидроксильные группы этого соединения могут быть определены при использовании реагента в этилацетате, катализируемого хлорной кислотой. Этот реагент обсуждается ниже.

Фенолы реагируют с реагентом не полностью и не могут быть определены, так как реагент слишком разбавлен. Эти соединения могут быть определены по методике, использующей хлорную кислоту как катализатор.

Большинство первичных и вторичных аминов реагируют с реагентом и количественно мешают определению оксисоединений. Присутствие этих соединений может быть учтено введением поправок путем независимого определения амина. Метод может быть использован для определения первичных и вторичных аминов; однако присутствие больших количеств третичных аминов препятствует определению конечной точки вследствие того, что титрование проводят в водной среде. Помехи от третичных аминов можно устранить, используя минимальное количество воды, избыток реагента и безводный титрант.

Альдегиды низкого молекулярного веса мешают определению по неизвестной причине. Меркаптаны, третичные спирты и эпоксиды искажают результаты определения вследствие неполного ацилирования. Легко омыляющиеся сложные эфиры, такие, как формиаты, также мешают определению.

Вода вступает в реакцию с реагентом, однако, если количество ее невелико, это не мешает определению. Следующее уравнение может быть использовано для вычисления максимального веса образца, который может быть использован при анализе веществ, содержащих воду:

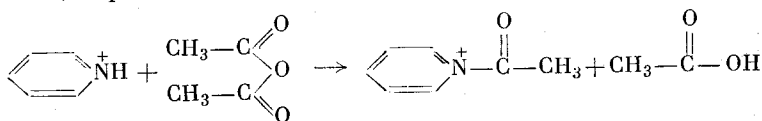
$$0,0094W + \left(0,01C + \frac{0,254}{\text{Эквивалентный вес}} \cdot 17,01 \right) =$$

= Максимальное количество вещества (г),

где W — вода (весовые %), C — оксисоединение (~весовые %). Это уравнение показывает, что для 20%-ного раствора этилового спирта в воде может быть использовано максимальное количество вещества — 0,19 г с результатом в общем титровании, равным 1,7 мл. По-видимому, точность такого определения довольно ограничена.

Ацетилирование в пиридине в присутствии хлорной кислоты

Минеральные кислоты могут быть катализаторами процесса ацетилирования оксисоединений. Фритц и Шенк [10] разработали два метода ацетилирования с использованием хлорной кислоты как катализатора и применением в качестве реакционной среды пиридина или этилацетата. Они установили также, что минеральные кислоты не являются активными катализаторами при реакциях ацилирования фталевым ангидридом. Кислотный катализ в среде пиридина вызывает, как ранее уже указывалось [10], образование четвертичного аммониевого иона



Реагент, в котором в качестве растворителя используют пиридин, менее активен, чем соответствующий реагент в этилацетате, и подвержен меньшему влиянию посторонних соединений. Оба реагента могут быть использованы для ацетилирования при комнатной температуре и поэтому имеют преимущество перед другими ацетилирующими агентами.

Описанный здесь метод с пиридином является видоизменением метода Фритца и Шенка [10].

Реагенты

Уксусный ангидрид, 99%-ный (минимум).

Пиридин, свежеперегнанный, содержащий менее 0,02 мэкв/г первичных и вторичных аминов (определяется методом с сероуглеродом, гл. 3) и 0,1% воды.

Ацетилирующий реагент. Осторожно добавить 4 мл 72%-ной хлорной кислоты по каплям к 240 мл пиридина в эрленмейеровскую

колбу емкостью 500 мл. Медленно добавить 34 мл уксусного ангидрида. Оставить реагент охлаждаться до комнатной температуры. Реагент необходимо готовить ежедневно.

Фенолфталеин, 1%-ный раствор в метаноле.

Стандартный 0,5 н. раствор едкого кали в метаноле.

Методика

Точно отмерить по 20,0 мл ацетилирующего реагента в две эрленмейеровские колбы емкостью 250 мл. Сохранить одну колбу для холостого опыта. В другую колбу отвесить не более 10 мэкв оксисоединения. Оставить образец при комнатной температуре на время, необходимое для количественной реакции. Руководствоваться табл. 20, где приведены условия реакций для некоторых оксисоединений. Добавить в каждую колбу 5 мл воды и оставить колбы на 5 мин. Точно отмерить в каждую колбу по 50,0 мл стандартного 0,5 н. метанольного раствора едкого кали. Оттитровать стандартным метанольным раствором едкого кали с фенолфталеином в качестве индикатора.

Области применения и ограничения

Принципиальное преимущество хлорной кислоты, катализирующей ацетилирующий реагент, состоит в возможности количественного протекания реакции со многими спиртами при температурах окружающей среды (табл. 20). Этот метод применим и к фенолам.

Таблица 20

Условия реакции при определении спиртов уксусным ангидридом в пиридине в присутствии хлорной кислоты в качестве катализатора

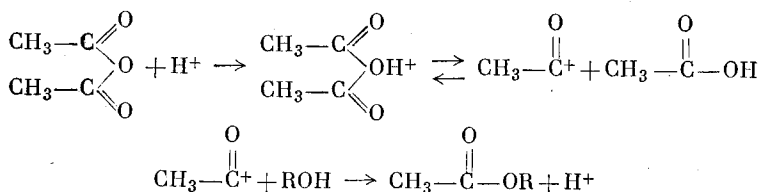
Соединение	Минимальная продолжительность реакции при 25°, мин	Число реагирующих групп
втор-Бутанол	60	1
Бутанол-1	30	1
Дипропиленгликоль	60	2
Этанол	30	1
Пропанол-2	30	1
Метанол	15	1
Пентандиол-2,4	120	2
Пропиленгликоль	60	2

Поскольку система по существу безводная, метод может быть использован для определения первичных и вторичных аминов в присутствии третичных аминов. Метод также применим к соединениям, мало растворимым в воде.

Присутствие хлорной кислоты снижает стабильность реагента по сравнению с другими реагентами, использующими систему уксусный ангидрид — пиридин. В реагенте быстро понижается содержание уксусного ангидрида, поэтому реагент необходимо готовить ежедневно. Обычно в этом методе возникают те же помехи, что и в других методах с применением в качестве ацетилирующего реагента уксусного ангидрида в пиридине, за исключением того, что в данном случае большее отрицательное влияние оказывают карбонильные соединения. Отрицательное влияние кетонов может быть устранено проведением реакции при 0°, однако скорость ацетилирования оксисоединений при этом соответственно снижается. Третичные спирты количественно не реагируют и обычно мешают определению.

Ацетилирование в этилацетате в присутствии хлорной кислоты

Механизм кислотного катализа в среде этилацетата может быть представлен следующей схемой [10]:



Реагент в среде этилацетата, катализированный хлорной кислотой, — наиболее активный ацетилирующий реагент, известный до настоящего времени. Реагент может быть использован для определения большинства спиртов в течение менее 10 мин при комнатной температуре. Простота метода и большая скорость проведения анализа делает этот метод особенно ценным.

Описанный здесь метод является модификацией метода Фритца и Шенка [10].

Реагенты

Уксусный ангидрид, 99%-ный (минимум).

Этилацетат, 99%-ный.

Ацетилирующий реагент. Добавить 13 мл 72%-ной хлорной кислоты к 845 мл этилацетата. Добавить приблизительно 30 мл уксусного ангидрида и оставить на 30 мин при комнатной температуре. Охладить реагент до 5° и добавить 90 мл уксусного ангидрида, предварительно охлажденного до 5°. Выдержать реагент в течение 1 час при 5°, затем повысить температуру до комнатной. Приготовленный таким образом реагент устойчив в течение двух недель.

Стандартный 0,5 н. раствор едкого кали в метаноле.

Фенолфталеин, 1%-ный раствор в метаноле.

Методика

Точно отмерить по 20,0 мл в две эрленмейеровские колбы ацетилирующего реагента. Сохранить одну колбу для холостого опыта. В другую колбу отвесить 10 *мэв* оксисоединения. Оставить образец на время, необходимое для количественной реакции. Руководствоваться табл. 21, где приведены условия реакции для некоторых оксисоединений. Добавить 5 мл воды и 20 мл смеси пиридин — вода (3 : 1). Оставить колбы на 5 мин. Точно отмерить в каждую колбу по 50,0 мл стандартного 0,5 н. метанольного раствора едкого кали. Оттитровать стандартным 0,5 н. метанольным раствором едкого кали с фенолфталеином в качестве индикатора.

Области применения и ограничения

Ацетилирующий реагент в этилацетате, катализированный хлорной кислотой, может быть использован для определения многих оксисоединений в тех случаях, когда другие ацетилирующие реагенты непригодны вследствие недостаточной реакционной способности. Оба гидроксила 2,2,4-триметилпентандиола-1,3 реагируют количественно, в то время как при ацетилировании другими реагентами по этой методике этого не наблюдается. Как видно из этого примера, метод может быть использован для определения пространственно затрудненных вторичных спиртов, которые с другими ацетилирующими реагентами реагируют очень медленно.

Метод применим к ароматическим оксисоединениям, гидроперекисям, некоторым оксимами, первичным и вторичным аминам и меркаптанам.

Концевые гидроксильные группы полиоксиэтиленовых и полиоксипропиленовых соединений не могут

быть определены этим методом вследствие мешающей побочной реакции с полиэфирами.

Многочисленные помехи возникают при применении этого метода вследствие большой активности реагента.

Таблица 21

Условия реакции при определении спиртов
уксусным ангидридом в этилацетате
с хлорной кислотой в качестве катализатора

Соединение	Минимальная продолжительность реакции при 25°, мин	Число реагирующих групп
втор-Бутанол	10	1
Диизобутилкарбинол	10	1
2,2-Диметилбутандиол-1, 3	10	2
Гептадеканол	10	1
Гексантириол-1,2,6	30	3
Тетрадеканол	10	1
Три(оксифенил)пропан	10	3

Альдегиды, кетоны, олефиновые ненасыщенные соединения, некоторые простые эфиры, имиды, гидразиды, третичные спирты и эпоксиды мешают при применении этого метода. Ацетиленовые соединения и сложные эфиры отрицательного влияния не оказывают.

Ацилирование фталевым ангидридом

Метод ацилирования фталевым ангидридом в пиридине для определения оксисоединений более избирателен, чем метод ацетилирования, и поэтому целесообразен для устранения посторонних влияний [6,22]. Однако эти методы пригодны для определения меньшего числа оксисоединений.

Приведенная здесь методика является модификацией метода Елвинга и Варшовского [6].

Реагенты

Фталевый ангидрид, реактивной чистоты.

Пиридин, свежеперегнанный, содержащий менее 0,02 *мэке/г* первичных и вторичных аминов (определяемых методом с сероуглеродом, гл. 3) и 0,1% воды.

Смесь фталевого ангидрида и пиридина. Отвесить 112 г фталевого ангидрида в 800 *мл* пиридина, находящихся в темной бутылке. Встряхивать энергично содержимое, пока не произойдет полное растворение. Реагент необходимо выдерживать перед употреблением в течение 12 *час*. Раствор может быть нагрет, пока не наступит слабое окрашивание.

Фенолфталеин, 1%-ный раствор в пиридине.

Стандартный 0,5 н. раствор едкого натра в пиридине.

Методика

В две бутылки, выдерживающие нагревание под давлением, точно отмерить по 25,0 *мл* реагента — смесь фталевого ангидрида и пиридина. Сохранить одну бутылку для холостого опыта. В другую бутылку отвесить 18 *мэке* оксисоединения. Закрывать бутылки, поместить их в защитные холщевые мешки и внести в паровую баню при 98° на время, достаточное для количественной реакции. Руководствоваться при этом табл. 22, где приведены условия реакции для некоторых оксисоединений. Охладить бутылки до комнатной температуры, снять мешки и вскрыть бутылки. Точно отмерить в каждую бутылку по 50,0 *мл* стандартного раствора едкого натра, непрерывно помешивая в течение всего времени прибавления. Оттитровать стандартным 0,5 н. раствором едкого натра с фенолфталеином.

Области применения и ограничения

Альдегиды и кетоны не мешают при определении по этому методу, и поэтому метод должен быть использован, если возможно, в тех случаях, когда эти соединения присутствуют в анализируемом образце.

Фенолы этим методом не могут быть определены. В некоторых случаях метод можно использовать для определения алифатических спиртов в присутствии фенолов при условии, что концентрация последних недостаточно высока и поэтому не искажает титриметрической конечной точки.

Метод применим к большинству алифатических спиртов, включая гликоли, если только их гидроксильные группы пространственно не экранированы. Небольшое число соединений, определяемых этим методом, приведено в табл. 22.

Таблица 22

Условия реакции при определении спиртов фталевым ангидридом в пиридине

Соединение	Минимальная продолжительность реакции при 98°, мин	Число реагирующих групп
Бутанол	30	1
Циклопентенол-2	30	1
Диэтиленгликоль	15	2
2,6-Диметилпентанол-4	120	1
Дипропиленгликоль	150	2
Этанол	30	1
Этилбутанол-2	30	1
2-Этилгександиол-1,3	180	2
Гептанол-2	120	1
Пропанол-2	90	1
Метанол	15	1
Пентаэритрит	15	4
Пентандиол-1,5	30	2
Пропанол	30	1

Метод может быть применен для определения соединений, которые количественно дегидратируются в условиях ацилирования. В этом случае избыток реагента реагирует с анилином вместо воды. Вторичные оксисоединения, содержащие β -карбонильную группу, такие, как ацетальдоль $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}$, дегидратируются



количественно. Эта техника может быть также использована для определения воды.

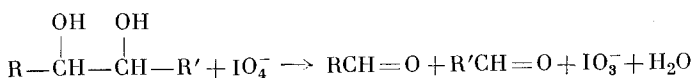
Многие первичные и вторичные амины количественно реагируют, но в некоторых случаях имеет место переацилирование. По этой причине для образцов, содержащих амины, следует использовать методы с уксусным ангидридом. Алифатические третичные амины — достаточно

сильные основания и мешают появлению индикаторной конечной точки при достаточном водном разведении во время титрования. Этот тип помех может быть устранен применением избытка реагента с минимальным количеством воды и применением безводного титранта.

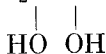
Меркаптаны, эпоксиды и легко омыляющиеся сложные эфиры, такие, как формиаты, мешают при применении этого метода.

МЕТОДЫ РАСЩЕПЛЕНИЯ 1,2-ГЛИКОЛЕЙ

1,2-Гликоли могут быть определены ранее обсужденными методами ацилирования. Однако большая степень специфичности достигается применением методов, основанных на расщеплении гликолей периодатом [17]



Из молекулы этиленгликоля образуются 2 молекулы формальдегида. Молекула пропиленгликоля $\text{H}_2\text{C}-\text{CHCH}_3$



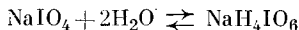
расщепляется на молекулу формальдегида и молекулу ацетальдегида. Вторичная гидроксильная группа глицерина окисляется до карбоксильной (муравьиная кислота), в то время как концевые гидроксильные группы окисляются до карбонильных (формальдегид).

Некоторые гликоли могут быть также определены реакцией с бромистым водородом. Эта методика будет обсуждена в разделе, посвященном третичным спиртам.

Для определения 1,2-гликолей имеют значение три периодатных метода: 1) кислотно-основной метод, использующий метапериодат (NaIO_4); 2) окислительно-восстановительный метод, использующий иодную кислоту; и 3) колориметрические измерения продукта реакции — формальдегида. Последний метод будет обсужден в разделе колориметрических методов.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛИКОЛЕЙ МЕТАПЕРИОДАТОМ НАТРИЯ

Конец определения при действии метапериодата натрия [3, 4, 18] основан на том, что в воде устанавливается следующее равновесие:



Образующийся при гидратации реагента парапериодат натрия обладает кислотными свойствами и может быть оттитрован едким натром; расход щелочи при этом 1 моль на 1 моль парапериодата. Образующийся после расщепления гликоля иодат натрия нейтрален по отношению к индикатору. Следовательно, снижение кислотности служит мерой расщепления 1,2-гликоля реагентом.

Точные результаты получаются при применении описанной здесь модификации метода, использующей титрование при пониженной температуре; это повышает четкость конечной точки [4].

Реагенты

Метапериодат натрия (NaIO_4), 0,1 М раствор.

Стандартный 0,1 н. раствор едкого натра, свободный от карбонатов.

Смешанный индикатор, 0,4%-ный раствор тимолфталена и 0,2%-ный раствор 1-нафтолбензоина в 90%-ном (объем/объем) водном этаноле.

Методика

В две эрленмейеровские колбы точно отмерить по 50,0 мл метапериодата натрия-реагента. Сохранить одну колбу для холостого опыта. В другую колбу отвесить (или использовать аликвотную часть раствора) 3,5 *мэке* 1,2-гликоля. Оставить колбы на время, достаточное для количественной реакции. Большинство 1,2-гликолей реагируют количественно за 20 мин. Добавить в каждую колбу измельченного льда для снижения температуры раствора до 1° и для поддержания этой температуры во время титрования. Добавить в каждую колбу по 2 мл смешанного индикатора и оттитровать стандартным 0,1 н. раствором едкого натра до появления серо-голубой окраски. Сопоставить окраску образца с окраской раствора холостого опыта.

Области применения и ограничения

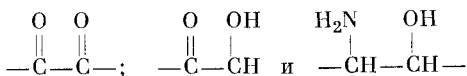
Метод определения периодатом натрия применим к большинству 1,2-гликолей; продолжительности реак-

ции — 20 мин при комнатной температуре — обычно бывает достаточно для получения количественных результатов. Стандартное отклонение при определении чистоты этиленгликоля при 13° равно 0,24.

Соединения, содержащие вторичную гидроксильную группу, которая может окисляться до карбоксильной с образованием муравьиной кислоты, такие, как глицерин, могут быть определены специальной модификацией этого метода. В этом случае образующаяся муравьиная кислота титруется с индикатором метиловым красным после восстановления избыточного иона периодата этиленгликолем.

Поскольку конец определения основан на кислотно-основном титровании, соединения кислотного или основного характера мешают определению. Кислоты с константой ионизации более $1 \cdot 10^{-6}$ количественно мешают, и для них может быть введена поправка. Слабые основания, такие, как амины, недопустимы; однако основания с константами ионизации больше $1 \cdot 10^{-2}$ могут присутствовать в концентрациях до 0,5 *мэкв*, что требует введения соответствующих поправок.

Некоторые вицинальные соединения, кроме 1,2-гликолей, будут претерпевать подобные реакции расщепления и мешать определению. Такие соединения содержат следующие группы:



Соединения первых двух типов иногда могут быть определены количественно.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИОЛОВ ИОДНОЙ КИСЛОТОЙ (ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД)

На конец определения 1,2-гликолей при окислительно-восстановительном методе не влияет кислотно-основная характеристика образца, как это имело место в ранее описанных методах. По этой причине эту модификацию метода целесообразно применять для образцов, содержащих амины или другие основные или кислотные компоненты.

В описанной здесь модификации метода [14, 20] непрореагировавшая иодная кислота взаимодействует с избытком арсенита натрия, а избыток арсенита натрия титруют стандартным раствором иода.

Реагенты

Иодная кислота, 0,1 *M* раствор. Растворить 22,8 г иодной кислоты ($\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) реактивной чистоты в 400 мл 0,5 н. раствора серной кислоты. Разбавить водой до ~1 л.

Арсенит натрия, 0,1 н. раствор. Растворить 4,0 г таблеток едкого натра и 5,0 г окиси мышьяка в минимальном количестве воды. Добавить 10,0 г бикарбоната натрия и разбавить водой до 1 л.

Иод, 0,1 н. раствор.

Индикатор — крахмал, 1%-ный раствор.

Иодистый калий, 15%-ный раствор.

Бикарбонат натрия, реактивной чистоты.

Бикарбонат натрия, насыщенный раствор.

Методика

В две эрленмейеровские колбы поместить по 50 мл дистиллированной воды. Сохранить одну колбу для холостого опыта. В другую колбу отвесить не более 2,0 *мэв* (для чистых соединений использовать раствор) 1,2-гликоля и взболтать для растворения образца. Точно отмерить 15,0 мл иодной кислоты-реагента в каждую колбу. Оставить колбы на 20 *мин* при комнатной температуре. Добавить 30 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия в каждую колбу. Точно отмерить в обе колбы по 50,0 мл 0,1 н. раствора арсенита натрия и оставить колбы на 10 *мин*. Добавить 1 мл 15%-ного раствора иодистого калия, 2 мл раствора крахмала и 10—12 г бикарбоната натрия. Оттитровать стандартным 0,1 н. раствором иода до появления первой голубой окраски. Если разница между расходом титранта на образец и холостой опыт превышает 20 мл, анализ повторяют с меньшим количеством образца.

Области применения и ограничения

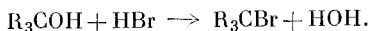
Периодатный метод может быть использован для определения большинства 1,2-гликолей и 1,2-аминоспиртов. Этаноламин, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и диэтаноламин, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ реагируют количественно, но соответствующие им третичные амины совсем не реагируют.

При определении этим методом амины мешают не в такой степени, как при анализе другими методами, так как аминный азот в форме сульфата более устойчив к окислению ионом периодата, чем свободный амин или ацетат амина.

Метод менее точен, чем кислотно-основной метод (вследствие тенденции к излишнему окислению), но посторонние соединения при работе этим методом оказывают меньшее влияние.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРЕТИЧНЫХ СПИРТОВ (И ДИОЛОВ) БРОМИСТЫМ ВОДОРОДОМ

Вследствие тенденции третичных спиртов к дегидратации они не могут быть определены большинством методов ацилирования. Единственный удовлетворительный метод анализа функциональных групп этого типа спиртов основан на их количественной реакции с бромистым водородом в ледяной уксусной кислоте [12]



Непрореагировавший бромистый водород титруется ацетатом натрия в уксусной кислоте с кристаллвиолетом в качестве индикатора.

Реагенты

Уксусная кислота ледяная, реактивной чистоты.

Бромистый водород, приблизительно 0,5 н. раствор. Осторожно добавить 67 мл брома реактивной чистоты к 2 л ледяной уксусной кислоты. Добавить реактивный фенол порциями по 10 г, пока раствор не станет светло-соломенного цвета (приблизительно 100 г), и после этого добавить 10 г избытка. Оставить раствор примерно на 12 час.

Стандартный 0,2 н. раствор ацетата натрия в уксусной кислоте. Стандартизовать по стандартной 0,2 н. хлорной кислоте в уксусной кислоте, которая перед этим стандартизована по кислому фталату калия.

Индикатор — кристаллвиолет, 1,0%-ный раствор в уксусной кислоте.

Методика

В две колбы на 250 мл точно отмерить по 25,0 мл раствора бромистого водорода-реагента. Сохранить одну колбу для холостого опыта. В другую колбу отвесить не более 6 *мэкс* третичного спирта. Закрывать колбы, нанеся на их пробки 5 мл уксусной кислоты, в качестве жидкого затвора, и оставить образец стоять на время, необходимое для количественной реакции (обычно 1 час). Обмыть внутренние стенки колб 25 мл уксусной кислоты. Добавить 5 или 6 капель индикатора кристаллвиолета и оттитровать стандартным 0,2 н. раствором ацетата натрия до появления зелено-голубой окраски.

Области применения и ограничения

Метод определения третичных спиртов бромистым водородом применим также к 1,2- и некоторым 1,3-гликолам. Ряд соединений, определяемых этим методом, приведен в табл. 23.

Таблица 23

Условия реакции при определении третичных спиртов и некоторых диолов бромистым водородом

Соединение	Минимальная продолжительность реакции при 25°, мин
<i>трет</i> -Бутанол	1
2,7-Диметилоктандиол-2,7	1 ^{а)}
Этиленгликоль	4
Пропиленгликоль	4
2-Этилгександиол-1,3	2

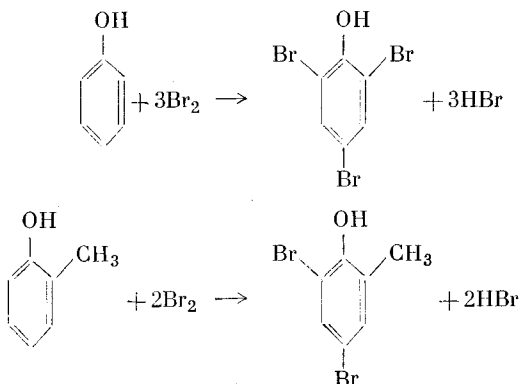
^{а)} Две реагирующие группы.

Сильные минеральные кислоты и большинство оснований мешают определению, но для них могут быть введены поправки. Большинство эпоксидов также количественно мешают при применении этого метода. Сопряженные диены, сопряженные карбонильные соединения, изобутилен, производные циклопропана и перекиси вступают в реакцию с реагентом и, следовательно, искажают результаты определения.

Присутствие больших количеств воды или спиртов нежелательно, поскольку они имеют склонность проявлять основные свойства по отношению к индикатору, а также уменьшают скорость реакции с третичными спиртами. Концентрация воды в конечной титруемой среде должна быть ниже 0,3%. Поэтому реагент нужно получать реакцией брома с фенолом, а не из имеющегося в продаже концентрированного водного раствора кислоты.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ БРОМИРОВАНИЕМ

Фенолы реагируют с бромом, замещая атомы водорода на бром в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к гидроксильной группе



Этот принцип был широко использован как основа методов для определения фенолов [16, 23, 13]. Описанная здесь методика является по существу методикой Ингбермана [13].

Реагенты

Ледяная уксусная кислота, реактивной чистоты.
 Пиридин, 27%-ный (объем/объем) раствор в уксусной кислоте.
 Бром-реагент, 0,3 н. раствор в уксусной кислоте.
 Тиосульфат натрия, 0,15 н. раствор.
 Иодистый калий, 50%-ный раствор.
 Индикатор — крахмал, 1%-ный раствор.

Методика

В две колбы внести (грушей из пипетки) точно по 25,0 мл брома-реагента. Сохранить одну колбу для холостого опыта. В другую колбу отвесить не более 4,5 *мэкс* фенола. Добавить 1 мл раствора пиридина и оставить колбы на время от 2 до 20 мин при комнатной температуре. Добавить 75 мл воды и 5 мл иодистого калия в каждую колбу. Оттитровать стандартным раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора.

Области применения и ограничения

Метод применим ко многим фенолам, которые имеют незамещенные *орто*- и *пара*-положения (табл. 24).

Таблица 24

Бромирование ароматических оксисоединений

Соединение	Число реагирующих положений бензольного кольца
<i>n</i> -трет-Бутилфенол	2
2,6-бис-(<i>o</i> -Оксибензил)фенол	5
<i>m</i> -Крезол	3
<i>p</i> -Крезол	2
2,2'-Диоксидифенилметан	4
2,4'-Диоксидифенилметан	4
<i>p</i> -Оксибензиловый спирт	2
Фенол	3

Большинство моноалкилзамещенных фенолов реагирует количественно и успешно может быть определено этим методом.

Ди-трет-алкилфенолы имеют тенденцию к перебромированию, по-видимому, за счет замещения алкильных групп. При наличии других заместителей в кольце, таких, как формил и карбоксил, также возможно получение завышенных результатов. Фенолы с двумя гидроксильными группами, такие, как гидрохинон, не могут быть определены этим методом вследствие их легкого окисления.

Ароматические амины претерпевают аналогичные реакции замещения при взаимодействии с бромом и поэтому мешают в этом методе, некоторые количественно.

Большинство альдегидов и олефинов препятствуют определению; первые при этом окисляются, а последние присоединяют бром.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Определение следовых концентраций оксисоединений обычно не может быть осуществлено ранее обсужденными титриметрическими методами вследствие их недостаточ-

ной чувствительности. По этой причине для определений в области ультрамикрoконцентраций обычно используют колориметрические методы.

Для определения алифатических спиртов применяют следующие методы: цератный метод [21], метод окисления бихроматом [1,2] и метод с 3,5-динитробензоилхлоридом [15]. 1,2-Гликоли определяются расщеплением до формальдегида и последующим его определением колориметрически [24]. Фенолы подвергаются многочисленным цветным реакциям, и поэтому для их определения описано много различных колориметрических методов. Вследствие большого различия в реакционной способности фенолы и алифатические спирты обычно не могут быть определены одними и теми же методами.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

Цератный метод для определения спиртов основан на образовании окрашенного комплекса при реакции спирта с гексанитратоцератом аммония [5].

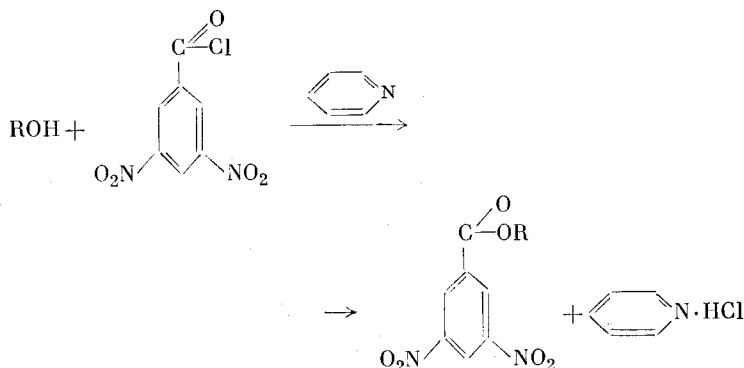
Метод окисления бихроматом Эйгулона основан на избирательном окислении спирта и восстановлении иона бихромата до голубого иона хромита [1,2]. Интенсивность образовавшейся голубой окраски характеризует степень окисления спирта.

Поскольку оба эти метода применяют окисляющий реагент в кислых средах, другие легко окисляющиеся соединения и соединения, которые кислотами гидролизуются до спиртов или легко окисляющихся соединений, будут мешать определению. К таким соединениям относятся альдегиды, простые виниловые эфиры, ацетали, кетали и некоторые сложные эфиры.

Метод определения алифатических спиртов 3,5-динитробензоилхлоридом

В среде пиридина 3,5-динитробензоилхлорид количественно реагирует с большинством первичных и вторичных спиртов с образованием соответствующих сложных

эфиров — динитробензоатов



К раствору добавляют достаточное количество соляной кислоты для нейтрализации пиридина и сложный эфир экстрагируют из водного раствора гексаном.

Отделенные эфиры, бензоаты, реагируют с едким натром с образованием голубой окраски. По-видимому, возникновение окраски является следствием образования хиноидного иона.

Реагенты

3,5-Динитробензоилхлорид, 10%-ный (вес/объем) раствор в пиридине. Нагреть до растворения, если необходимо. Готовить реагент непосредственно перед использованием.

Пиридин, перегнанный.

n-Гексан.

Ацетон, реактивной чистоты.

Соляная кислота, 2 н. раствор.

Едкий натр, 5%-ный раствор.

Методика

Приготовить 100 мл раствора образца в пиридине, содержащего не более 0,3 ммоль оксисоединения. Перенести 2,0 мл раствора в градуированный цилиндр на 100 мл со стеклянной пробкой. Добавить 1 мл раствора 3,5-динитробензоилхлорида и выдержать в течение 10 мин. Добавить 25 мл 2 н. раствора соляной кислоты и перемешать. Отмерить в цилиндр 20 мл гексана, закрыть пробкой и энергично встряхнуть. Дать возможность отстояться и отмерить 2 мл гексанового слоя в градуированный цилиндр на 25 мл со стеклянной пробкой. Прилить в цилиндр 10 мл ацетона и 0,3 мл 2 н. раствора едкого натра. Закрыть и хорошо встряхивать в течение 10 сек. Немедленно определить поглощение при 575 мμ, используя кювету

1 см, по сравнению с холостым опытом, проведенным аналогично. Окраска устойчива в течение 5 мин. Определить концентрацию спирта по калибровочной кривой, построенной для любого очень чистого первичного или вторичного одноатомного спирта.

Области применения и ограничения

Поскольку реакция с 3,5-динитробензоилхлоридом происходит в основных средах, этот метод идеально подходит для определения низких концентраций спиртов в присутствии гидролизующихся кислотами соединений, таких, как ацетаты, кетаты, простые виниловые эфиры и сложные эфиры. Метод также применим в присутствии легко окисляющихся соединений.

Большинство первичных и вторичных одноатомных спиртов количественно реагирует с реагентом с образованием нерастворимых в воде сложных эфиров, которые могут быть экстрагированы и затем определены. 1,2-Гликоли и другие диоксисоединения реагируют количественно, но продукты реакции не могут быть экстрагированы из водного раствора и определены данным методом. Некоторые соединения, определяющиеся этим методом, приведены в табл. 25.

Таблица 25

Определение спиртов 3,5-динитробензоилхлоридом

Соединение	Минимальное определяемое количество в γ^a
Метанол	2,8
Этанол	4,1
Пропанол-2	5,3
Бутанол	6,5
Гексанол	9,0
2-Этилгептанол-2	12,7
Эйкозанол (C-20)	14,9

^{a)} Рассчитано на 1 г безводного образца и поглощение 0,01.

Поскольку цветная реакция основана на образовании хиноидного иона ароматического кольца и не зависит от характера спирта, все спирты дают окраску пропорционально их молекулярному весу. В связи с этим нет необходимости строить отдельную калибровочную кривую для каждого определяемого спирта.

При определении этим методом обычно мешают соединения, реагирующие с реагентом. Вода в этом отношении мешает определению. Первичные и вторичные амины реагируют с реагентом, но образующиеся амиды не экстрагируются гексаном. Помехи от соединений, расходующих реагент, могут быть отчасти устранены повышением концентрации реагента. Несмотря на то, что вода количественно расходует реагент, этой методикой могут быть определены такие малые количества, как 0,6% этанола в воде. Если должны быть определены более низкие концентрации спирта в воде, следует использовать метод Эйгулона [1,2] или цератный метод [21] при условии, что другие виды помех не будут иметь места.

Колориметрический метод определения 1,2-гликолей

Определение следовых концентраций 1,2-гликолей может быть успешно осуществлено расщеплением их ионом периодата и последующим определением образующегося формальдегида цветной реакцией с хромотроповой кислотой [24].

Метод может быть использован для определения таких малых количеств, как 1 ч. на млн., 1,2-гликолей в 10 г растворимого в воде образца.

Описанная здесь модификация метода является по существу методикой Спекса и Фориста [24].

Реагенты

Периодат натрия, 0,1 M раствор.

Сульфит натрия, 5,5%-ный раствор. Готовить свежий реагент по крайней мере один раз в неделю.

Хромотроповокислый натрий (1,8-диоксинафталин-3,5-дисульфонат натрия).

Серная кислота, 95%-ная.

Методика

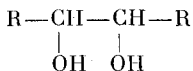
Добавить по 2,0 мл 0,1 н. раствора периодата натрия в два градуированных цилиндра на 100 мл со стеклянными пробками. Сохранить один цилиндр для холостого опыта. В другой цилиндр внести количество 1,2-гликоля, не превышающее количества, эквивалентного 0,7 мг формальдегида. Довести объем до 20 мл водой и выдержать в течение 1 час при комнатной температуре. Отмерить 2,0 мл раствора сульфата натрия в каждый цилиндр, разбавить до 100 мл водой, закрыть и перемешать.

Перенести 10 мл аликвотной части каждого раствора в градуированные цилиндры на 100 мл со стеклянными пробками. Добавить $0,05 \pm 0,01$ г хромотроповокислого натрия в каждый цилиндр и растворить их. Довести объем до 50 мл концентрированной серной кислотой и оставить для самопроизвольного повышения температуры. При помощи пипетки (20 мл) или капиллярной стеклянной трубки, соединенной с источником азота и погруженной в кислый раствор, пропустить в течение 10 мин сильный ток азота. Когда содержимое цилиндра охладится до комнатной температуры, измерить поглощение образца по сравнению с поглощением в холостом опыте при 570 мμ, используя кювету 1 см. Определить концентрацию 1,2-гликоля по калибровочной кривой, построенной для определяемого гликоля.

Области применения и ограничения

Этот колориметрический метод применим для определения большинства 1,2-гликолей и идеально подходит для анализа следовых количеств. Поскольку конец определения основан на цветной реакции формальдегида, последний должен быть продуктом расщепления диола периодатом.

1,2-Гликоли следующего типа не могут быть определены этим методом:

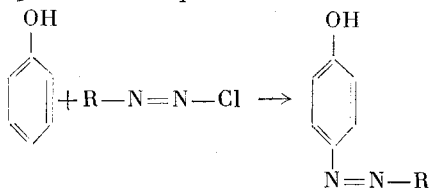


где R — алкил.

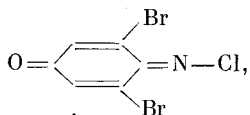
Формальдегид и вицинальные соединения, которые расщепляются периодатом с образованием формальдегида, будут мешать в этом методе. Иногда помехи также возникают вследствие присутствия больших концентраций органических соединений, которые обесцвечиваются в горячей концентрированной серной кислоте. Альдегиды в этом отношении особенно неприятны.

ФЕНОЛЫ

Для ароматических окисоединений имеется большое число цветных реакций, основанных обычно на реакции сочетания в *орто*- или *пара*-положении



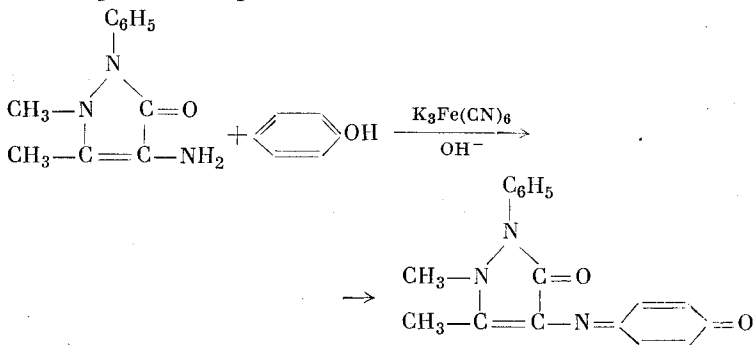
К методам такого типа относится метод Гиббса, основанный на взаимодействии с 2,6-дибромхинонхлоримидом [8,11]



методы, использующие диазотированные сульфаниловую кислоту [19] или *n*-нитроанилин [25], и метод с 4-аминоантипирином [7,9]. Последний метод очень чувствителен и детально изучен.

4-Аминоантипириновый метод

Фенолы реагируют с 4-аминоантипирином в присутствии щелочных окисляющих агентов с образованием антипириновых красителей



Эти красители могут быть экстрагированы из водного раствора хлороформом и способны поглощать при 460 м μ .

Реагенты

4-Аминоантипирин, 3%-ный.
Железо (III) синеродистый калий, 2%-ный.
Раствор аммиака в воде, 6 н.

Методика

Довести рН водного раствора образца, содержащего не более 50 μ г фенольного соединения, до 9,8—10,2 добавлением 6 н. водного раствора аммиака. Разбавить до 500 мл дистиллированной водой. Добавить 1,0 мл реагента — аминоантипирина. Добавить 10 мл реагента — железо (III) синеродистого калия $K_3Fe(CN)_6$. Внести раствор в делительную воронку и экстрагировать 15, 10 и 5 мл хлороформа. Соединить хлороформенные вытяжки и довести объем до 30 мл. Профильтровать раствор и измерить поглощение по сравнению с поглощением в холостом опыте в кювете 1 см при 460 м μ . Окраска устойчива 10 мин.

Области применения и ограничения

Данный метод может быть применен для определения таких малых количеств, как 0,01 ч. на млн., ароматических оксисоединений с точностью до 5%.

Метод применим к большинству фенолов, замещенных в *орто*- и *мета*-положениях или содержащих в *пара*-положении гидроксил или метоксигруппу.

Метод не применим к фенолам, содержащим в *пара*-положении к гидроксильной группе арильную, алкильную, бензоильную или альдегидную группы, а также нитро- или нитрозогруппу.

Ароматические амины, не замещенные в *пара*-положении, дают цветные реакции и мешают определению. Некоторые неорганические окисляющие или восстанавливающие агенты будут мешать, окисляя фенол или изменяя окраску. Но многие из этих помех устраняют предварительным отделением этих веществ от оксисоединений.

ВЫВОДЫ

В этой главе были обсуждены три метода определения оксисоединений ацетилированием уксусным ангидридом.

Метод ацетилирования уксусным ангидридом в пиридине достаточно точный и применим к разнообразным спиртам. Метод не рекомендуется для пространственно затрудненных спиртов или ароматических оксисоединений. Методы ацетилирования с применением хлорной кислоты как катализатора ценны тем, что в этих случаях для количественной реакции не требуются повышенные температуры. Катализированный ацетилирующий реагент в этилацетате применим к большинству оксисоединений, но подвергается отрицательному влиянию некоторых не содержащих гидроксил соединений. Соответствующий реагент в пиридине менее подвержен таким помехам, но активность его ниже. Метод ацилирования фталевым ангидридом в пиридине представляет особый интерес для определения оксисоединений в присутствии альдегидов, которые мешают при использовании методов ацетилирования.

Макроопределение 1,2-гликолей легко может быть осуществлено использованием метода с метапериодатом натрия (кислотно-основной метод) или метода с периодной кислотой (окислительно-восстановительный метод). Эти методы дополняют друг друга в том отношении, что помехи в них возникают в результате действия различных типов соединений. Следовые концентрации 1,2-гликолей более легко определяются колориметрическим периодатным методом, который основан на расщеплении до формальдегида и последующем его определении.

Третичные спирты могут быть определены при действии бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте с образованием соответствующего бромида. Это один из немногих известных методов для таких определений.

Несмотря на то, что фенолы могут быть определены методами ацетилирования, для них имеет значение также метод, основанный на бромировании ароматического кольца, особенно при анализе смесей алифатических и ароматических оксисоединений.

Низкие концентрации спиртов определяют колориметрическим методом, основанным на реакции с 3,5-динитробензоилхлоридом с образованием соответствующих сложных эфиров — бензоатов. Эти эфиры экстрагируют растворителем, и затем при обработке щелочью образуются окрашенные производные.

Метод значительно более чувствителен, чем объемные методы. Фенолы определяют колориметрическим методом, основанным на реакции с 4-аминоантипирином.

ЛИТЕРАТУРА

1. Agulhon H., Bull. Soc. Chim., **9**, 881 (1911).
2. Agulhon H., Ann. Chim. Anal., **17**, 50 (1912).
3. Bradford P., Pohle W. D., Guntner I. K., Mehlenbacher V. C., Oil and Soap, **19**, 189 (1942).
4. Dal Nogare S., Oemler A. N., Anal. Chem., **24**, 902 (1952).
5. Duke F. R., Smith G. F., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **12**, 201 (1940).
6. Elving P. I., Warshowsky B., Anal. Chem., **19**, 1006 (1947).
7. Emerson E., J. Org. Chem., **8**, 417 (1943).
8. Ettinger M. B., Ruchhoft C. C., Anal. Chem., **20**, 1191 (1948).
9. Ettinger M. B., Ruchhoft C. C., Anal. Chem., **23**, 1783 (1951).
10. Fritz J. S., Schenk G. H., Anal. Chem., **31**, 1808 (1959).
11. Gibbs H. D., J. Biol. Chem., **72**, 649 (1927).
12. Hogsett J. N., unpublished data, Union Carbide Chemicals Company, South Charleston, W. Va.
13. Ingberman A. K., Anal. Chem., **30**, 1003 (1958).
14. Jackson E. L., Organic Reactions, V. II, John Wiley, New York, 1944, p. 341.
15. Johnson D. P., Critchfield F. E., Anal. Chem., **32**, 865 (1960).
16. Koppeschaar W. F., Z. Anal. Chem., **15**, 233 (1876).
17. Malaprade M. L., Bull. Soc. Chim. France (4), **43**, 683 (1928).
18. Malaprade M. L., Bull. Soc. Chim. (5), **4**, 906 (1937).
19. Miller I. N., Urbain M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **2**, 123 (1930).
20. Nicolet B. H., Shinn L. A., J. Amer. chem., Soc., **61**, 1615 (1939).
21. Reid V. W., Truclove R. K., Analyst, **77**, 325 (1952).
22. Sabetay S., Naves Y. R., Am. Chim. Anal. Chim. Appl., **19**, 35 (1937).
23. Scott R. D., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **3**, 67 (1931).
24. Speck J. C., Jr., Forist A. A., Anal. Chem., **26**, 1942 (1954).
25. Theis R. C., Benedict S. R., J. Biol. Chem., **61**, 67 (1924).
26. Wilson H. N., Hughes W. C., J. Soc. Chem. Ind., **58**, 74 (1939).

Глава 6

НЕНАСЫЩЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Многочисленные методы разработаны для определения углерод-углеродной кратной связи, так как эта функциональная группа подвергается разнообразным реакциям, многие из которых могут быть количественными. Степень приближения каждой из этих реакций к количественной зависит от природы кратной связи.

Поведение олефиновых соединений довольно сильно отличается от поведения ацетиленовых соединений; поэтому для этих классов соединений используют различные типы реагентов. Олефиновые соединения могут быть классифицированы по их активности; наиболее важные из них приведены ниже.

1. Соединения с изолированной двойной связью:
 $R - CH = CH - R$.

2. Сопряженные диены:
 $R - CH = CH - CH = CH - R$.

3. α, β -Ненасыщенные соединения:
 $R - CH = CHX$,

где X — электроноакцепторный заместитель.

4. Винильные ненасыщенные соединения:
 $CH_2 = CH - R$.

Не существует единого метода для определения всех типов этих соединений, поэтому в настоящей главе приводятся лишь некоторые методы и каждый из них имеет свои преимущества и недостатки.

Для определения олефиновых соединений обычно используют методы галогенирования; однако эти методы пригодны не для всех соединений, в частности, они не могут быть использованы для α, β -ненасыщенных соединений и простых виниловых эфиров.

Из методов галогенирования в эту главу включен бром-бромидный метод (Кауфмана), пиридин-сульфат-дибромидный метод и метод Вийса.

Из других методов, имеющих большие преимущества, следует указать морфолиновый метод для α, β -ненасыщенных соединений, методы с ацетатом ртути и перхлоратом серебра для ацетиленовых соединений. Эти методы также детально описаны в настоящей главе.

МЕТОДЫ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

Методы галогенирования применимы для определения разнообразных типов олефиновых двойных связей; однако именно эти методы имеют ограничения, обусловленные активностью реагентов по отношению к некоторым типам ненасыщенных соединений, а также различными видами помех.

Ниже приводятся три метода галогенирования. Эти методы были отобраны из большого числа методов галогенирования вследствие их практического значения.

БРОМ-БРОМИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Одним из главных ограничений большинства методов галогенирования является возможность протекания реакций замещения вместо реакции присоединения.

Замещение водорода бромом катализуется ультрафиолетовыми лучами и протекает значительно легче с атомом водорода при третичном атоме углерода.

Реакции замещения, протекающие обычно с галогенирующими реагентами, могут быть сведены к минимуму путем использования в качестве реагента раствора брома в метаноле, насыщенном бромистым натрием [6]. В этих условиях образующийся ион трибромида Br_3^- с трудом вступает в реакцию замещения, но все еще остается хорошим бромлирующим агентом. Реагент также имеет преимущество вследствие его относительной устойчивости, так как в этих условиях вследствие образования иона трибромида летучесть брома уменьшается.

Описанная ниже методика является видоизменением оригинального метода Кауффмана [6].

Реагенты

Бром-бромидный реагент, 0,2 н. раствор. Добавить 5,5 мл брома реактивной чистоты в мерную колбу, содержащую 500 мл метанола и 100 г бромистого натрия реактивной чистоты. Смешать и довести до метки метанолом. Перенести в бутылку емкостью 1,14 л и закрыть бутылку каучуковой пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставить пипетку на 25 мл так, чтобы ее конец находился ниже уровня поверхности жидкости. В другое отверстие вставить стеклянную трубку и соединить ее с аспираторной колбой. Использовать грушу для всех последующих перемещений реагента.

Натрий бромистый, реактивной чистоты.

Натрий бромистый, насыщенный водный раствор.

Калий иодистый, 15%-ный водный раствор.

Натрий тиосульфат, стандартный 0,1 н. раствор.

Методика

В две эрленмейеровские колбы со стеклянными пробками внести по 10 мл насыщенного раствора бромистого натрия и приблизительно 1 г бромистого натрия. При помощи груши из пипетки добавить в каждую колбу по 25,0 мл бром-бромидного реагента. Сохранить одну колбу для холостого опыта. Если реакцию проводят при -10° , охладить колбы до этой температуры. В одну из колб отвесить не более 4,0 *мэв* ненасыщенного соединения. Оставить колбы при оптимальной температуре на время, достаточное для количественной реакции. Руководствоваться при этом данными табл. 26, где приведены условия реакции для некоторых ненасыщенных соединений. Добавить 75 мл метанола и 10 мл 15%-ного раствора иодистого калия в каждую колбу и немедленно оттитровать стандартным раствором тиосульфата натрия до исчезновения желтой окраски.

Области применения и ограничения

Бром-бромидный метод применяют для анализа разнообразных ненасыщенных соединений, некоторые из них приведены в табл. 26. Метод применим к большинству соединений, содержащих изолированную и винильного типа двойные связи. При использовании метода в том виде, как он описан, для большинства простых виниловых эфиров требуется большая продолжительность реакции; однако этот недостаток может быть устранен применением удвоенных объемов всех реагентов.

Метод не применим для анализа α,β -ненасыщенных соединений, содержащих следующие электроноакцептор-

Таблица 26

Условия реакции при определении ненасыщенных соединений бром-бромидным методом

Соединение	Условия реакции	
	температура, °C	продолжительность, мин
Аллиловый спирт	25	90
Кротоновый альдегид	-10	30
Кротоновая кислота	25	210
Циклогексен	25	45
2-Этилкротоновый альдегид	-10	60
Фурфурол	-10	45
Гептен-1	25	60
Изопрен	25	60
Окись мезитила	25	60
2-Метилпентен-2-аль	-10	45
2-Метил-5-винилпиридин	25	5
Стирол	25	45
Винилацетат	25	5
Винил-2-хлорэтиловый эфир	-10	30
Винилформиат	25	5

ные группы: $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$. Эти соединения бродируются очень медленно.

Определение этим методом α,β -ненасыщенных альдегидов возможно при условии проведения реакции при -10° для предотвращения окисления альдегида. В тех случаях, когда метод используют для определения ненасыщенных альдегидов в присутствии насыщенных необходимо проводить реакцию при более низкой температуре, чтобы избежать побочных процессов окисления.

Имеются факты, свидетельствующие о том, что некоторые соединения, содержащие третичный углеродный атом, вступают в реакции замещения с реагентом данного метода; однако обычно реакции замещения не характерны для этого реагента. Помехи могут возникать вследствие окисления вторичных спиртов, но их можно свести к ми-

нимому проведением реакции при более низких температурах.

Метод не применим непосредственно для определения соединений с двойными связями в присутствии первичных и вторичных аминов, но добавление в реагент достаточного количества уксусной кислоты для нейтрализации аминов будет предохранять амины от окисления. Процессы окисления могут также происходить в присутствии перекисей и легко окисляющихся веществ.

БРОМ-БРОМИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ α, β -НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как уже указывалось ранее, соединения, содержащие двойную связь, сопряженную с электроноакцепторным заместителем, бромруются с трудом. К такому типу соединений относятся акриловая, метакриловая, малеиновая и фумаровая кислоты (и их эфиры). Однако эти соединения могут быть определены бром-бромидным методом при условии, что они перед бромированием будут превращены в натриевые или калиевые соли [4]. Присоединение брома по двойным связям солей происходит полно и быстро, так как нейтрализация карбоксильных групп снижает электроноакцепторные свойства этих групп.

В описанном здесь методе α, β -ненасыщенные кислоты нейтрализуются едким натром и затем бромруются, в то время как α, β -ненасыщенные сложные эфиры омыляются, превращаясь в соли щелочных металлов соответствующих кислот. Избыток гидроокиси щелочного металла перед бромированием нейтрализуют, так как он взаимодействует с бромом.

Реагенты

За исключением ниже перечисленных реагентов, все остальные реагенты те же, что и в предыдущем бром-бромидном методе.

Едкое кали, 1,0 н. раствор.

Едкий натр, 0,5 н. раствор.

Соляная кислота, 0,5 н. раствор.

Индикатор — фенолфталеин, 1,0%-ный раствор в метаноле.

Методика

α, β -Ненасыщенные эфиры. В две мерные колбы на 100 мл поместить по 25 мл 1,0 н. раствора едкого кали. Сохранить одну колбу для холостого опыта. В другую колбу отвесить 35 *мэке* (или 23 *мэке*

для эфиров малеиновой или фумаровой кислот) основного по 1 н. раствору едкого кали ненасыщенного соединения. Добавить 10 мл ацетона как дополнительного растворителя, если требуется, для высокомолекулярных эфиров (табл. 27). Закрывать колбы и поместить их на механическую качалку до завершения реакции омыления (см. табл. 27). Снять колбы с качалки и осторожно нейтрализовать избыток едкого кали 0,5 н. соляной кислотой по фенолфталеину. Если необходимо, добавить небольшой избыток 0,5 н. едкого натра до появления слабо розовой окраски. Разбавить до 100 мл водой и смешать. Провести бромирование по описанной ниже методике.

α,β -Ненасыщенные кислоты. В две мерные колбы на 100 мл добавить по 15—20 мл дистиллированной воды. Сохранить одну колбу для холостого опыта. В одну из колб отвесить не более 17 мг (основного по 0,5 н. раствору едкого натра) ненасыщенного соединения. Нейтрализовать образец по фенолфталеину, используя 0,5 н. раствор едкого натра. Разбавить до 100 мл водой и смешать. Провести бромирование по приведенной ниже методике.

Бромирование. Отмерить по 10,0 мл (или 15,0 мл для эфиров малеиновой и фумаровой кислот) в качестве аликвотных частей растворов образца и холостого опыта соответственно в эрленмейеровские колбы на 250 мл со стеклянными пробками. Добавить дистиллированной воды до общего объема 20 мл. Добавить 10 мл насыщенного раствора бромистого натрия и 4—6 г твердого бромистого натрия в каждую колбу (исключить твердый бромистый натрий при анализе производных фумаровой кислоты). Отмерить в каждую колбу по 25,0 мл бром-бромидного реагента и оставить колбы до завершения бромирования (см. табл. 27). Добавить 75 мл метанола, 10 мл 15%-ного раствора иодистого калия и 2 мл ледяной уксусной кислоты в каждую колбу. Немедленно оттитровать стандартным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения желтой окраски.

Области применения и ограничения

Этот метод может быть применен к большинству α,β -ненасыщенных кислот и их эфиров. Условия реакции для некоторых таких соединений приведены в табл. 27. Затруднения при применении этого метода к α,β -ненасыщенным сложным эфирам вызывает методика омыления. Эфиры высокого молекулярного веса нерастворимы в среде, в которой проводится омыление, и поэтому их омыление трудно осуществимо. Обычно для реакций омыления вводят спирты как дополнительные растворители, но в данном случае они не могут быть использованы вследствие протекания побочной реакции

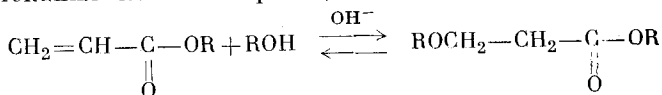


Таблица 27

Условия реакции при определении α,β -ненасыщенных соединений бром-бромидным методом

Соединения	Условия реакции	
	продолжи- тельность омыления, мин	продолжи- тельность бромирова- ния а), мин
Акриловая кислота	—	5
Бутилакрилат	5	5
Целлозольв-акрилат	15	5
Кроотоновая кислота	—	5
Дибутилфумарат	45 б)	45 в), г)
Дибутилмалеат	45 б)	30 г)
Диэтилфумарат	30	45 в), г)
Диэтилмалеат	30	30 в)
Этилакрилат	5	5
Этилкротонат	5	5
Фумаровая кислота	—	45 г)
Малеиновая кислота	—	30
Метакриловая кислота	—	15
Метилметакрилат	30	20

а) Использовать 10 мл в качестве аликвотной части раствора образца, если только не указано б).

б) Использовать 10 мл ацетона как дополнительного растворителя.

в) Использовать 15 мл в качестве аликвотной части раствора образца.

г) Не применять твердый бромистый натрий.

В качестве дополнительного растворителя при анализе таких соединений можно применять ацетон, но количество его, которое может смешиваться с реагентом — едким кали — ограничено.

Этот метод представляет особый интерес для определения двойных связей малеиновой и фумаровой кислот и их эфиров, так как эти соединения трудно определить другими методами, применяемыми для ненасыщенных соеди-

нений. Метод хорошо воспроизводится. С этилакрилатом стандартное отклонение равно 0,11.

Соединения, которые мешали в ранее описанном бром-бромидном методе, обычно мешают и в данном методе.

ПИРИДИН-СУЛЬФАТ-ДИБРОМИДНЫЙ МЕТОД

Пиридин-сульфат-дибромид ($C_5H_5N \cdot H_2SO_4 \cdot Br_2$) в ледяной уксусной кислоте [7], катализированный ацетатом ртути [8], является одним из наиболее сильных галогенирующих агентов. Предлагаемый ниже метод может быть использован для определения ненасыщенности многих соединений, которые нельзя определить другими методами. Именно по этой причине метод с пиридин-сульфат-дибромидом включен в настоящую главу, несмотря на то, что при этом протекают побочные реакции замещения.

Реагенты

Пиридин-сульфат-дибромид, 0,1 н. раствор. Поместить 16 мл пиридина в мерную колбу на 2 л, содержащую 200 мл ледяной уксусной кислоты, и перемешать. Добавить 11 мл концентрированной серной кислоты к 10 мл ледяной уксусной кислоты, содержащимся в эрленмейеровской колбе, и перемешать. Медленно добавить приготовленный раствор серной кислоты к раствору пиридина, перемешать и охладить до комнатной температуры. Добавить 5,1 мл брома реактивной чистоты в мерную колбу, довести до метки и перемешать. Хранить раствор в коричневой бутылке.

Ацетат ртути, раствор 2,5%-ный (вес/вес) в ледяной уксусной кислоте.

Калий иодистый, 15%-ный водный раствор.

Тиосульфат натрия, стандартный 0,1 н. раствор.

Методика

В две бутылки, выдерживающие давление, отмерить по 50,0 мл реагента пиридин-сульфат-дибромид. Сохранить одну бутылку для холостого опыта. В другую бутылку отвесить не более 3,5 *мэке* ненасыщенного соединения. Поместить бутылки в защитные мешки, добавить в них по 50 мл раствора ацетата ртути. Закрывать бутылки, завязать отверстия мешков и поместить бутылки в темный ящик, оставив их до завершения реакции бромирования (см. табл. 28). Вынуть бутылки из ящика, снять мешки и вскрыть бутылки. Быстро добавить по 10 мл 15%-ного раствора иодистого калия в каждую бутылку, затем по 100 мл дистиллированной воды и оттитровать стандартным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения окраски иода. В конечной точке раствор имеет слабо желтую окраску и дальнейшее добавление титранта раствор не обесцвечивает.

Области применения и ограничения

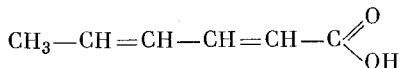
Пиридин-сульфат-дибромидный метод может быть использован для определения двойных связей во многих соединениях, которые очень трудно поддаются бромированию. Некоторые соединения, определявшиеся этим методом, приведены в табл. 28. Данным методом могут быть определены и α,β -непредельные соединения, однако этот метод является менее удовлетворительным из всех методов, рекомендованных в этой главе для таких соединений.

Таблица 28

**Условия реакции при определении
ненасыщенных соединений пиридин-сульфат-
дибромидным методом**

Соединения	Продолжитель- ность реакции, мин
Аллиламин	15
Диаллиламин	15
Этилакрилат	15
Гексадиен-1,5	5
Гексадиен-2,4-аль	90
Метилметакрилат	5
Сорбат калия	120
Винилсульфонат натрия	60
Сорбиновая кислота	120

Описанный метод может быть использован для определения непредельной, сорбиновой кислоты



содержащей две двойные связи, сопряженные с карбоксильной группой. Двойные связи этого соединения никакими другими методами определить нельзя.

Главный недостаток этого метода — протекание побочных реакций замещения. Эти реакции могут быть устранены исключением возможности ультрафиолетового осве-

щения, но даже в этих условиях имеет место некоторое замещение, особенно при анализе соединений с третичными углеродными атомами. Вследствие влияния освещения следует заботиться о том, чтобы реакционные колбы во время бромирования находились в темноте. Однако даже при тщательно контролируемых условиях реакции воспроизводимость данного метода вследствие побочных реакций не превышает $\pm 0,5\%$.

Помехи из-за окислительных побочных реакций при использовании данного метода, по-видимому, не больше, чем при действии бром-бромидных реагентов, причем основные помехи создаются альдегидами, вторичными спиртами, перекисями и неорганическими восстановительными агентами.

МЕТОД ВИЙСА

Раствор монохлористого иода в ледяной уксусной кислоте, реагент Вийса [9], является признанным реагентом для определения двойных связей в природных маслах [11]. Реагент готовится растворением иода в ледяной уксусной кислоте и пропусканием газообразного хлора через раствор, пока содержание галогена не увеличится точно вдвое. Несмотря на трудности получения реагента и несмотря на то, что метод имеет значение только для анализа природных масел, он включен в эту главу вследствие большой важности этого вопроса.

Реагенты

Хлористый иод, 0,2 н. раствор в уксусной кислоте. Растворить 13 г сублимированного иода в 1000 мл ледяной уксусной кислоты. Охладить и отобрать 200 мл раствора. Пропустить сухой газообразный хлор в оставшийся раствор, пока не удвоится содержание галогена, что определяется добавлением иодистого калия к аликвотной части раствора и титрованием выделившегося иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Цвет реагента также меняется в тот момент, когда количество хлора становится достаточным, и это обычно служит руководством при получении реагента. Если в растворе присутствует избыток хлора, к реагенту добавляют ранее приготовленный (отобранный из мерной колбы) раствор иода. Хранить реагент в коричневой бутылке.

Калий иодистый, 15%-ный водный раствор.

Стандартный 0,1 н. раствор тиосульфата натрия.

Индикатор — крахмал, 1%-ный раствор.

Методика

Поместить по 20 мл четыреххлористого углерода реактивной чистоты в две эрленмейеровские колбы на 500 мл со стеклянными пробками. Сохранить одну из колб для холостого опыта. Отвесить не более 2,5 *мэке* ненасыщенного соединения в другую колбу. Отмерить 25,0 мл реагента — монохлористого пода, в каждую колбу и быстро поместить колбы в темный ящик на 30 мин. Вынуть колбы из ящика, добавить 10 мл 15%-ного раствора иодистого калия и 100 мл дистиллированной воды. Немедленно оттитровать стандартным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора.

Области применения и ограничения

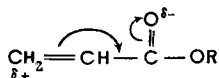
Как уже указывалось, метод Вийса является стандартным методом для определения двойных связей природных масел, и приведенная методика полностью отвечает этой цели.

Метод не может быть использован для определения сопряженных диенов или α,β -ненасыщенных соединений. Первые соединения следует определять пиридин-сульфат-дибромидным методом, в то время как последние, в зависимости от их структуры, могут быть определены пиридин-сульфат-дибромидным, бром-бромидным или морфолиновым (будет обсужден ниже) методами.

При применении реагента Вийса имеет место процесс замещения, и поэтому для исключения такого рода помех реакции нужно проводить в темноте. Даже в этих условиях может иметь место процесс замещения, особенно при анализе соединений, содержащих третичный водород. Вследствие этого и других ограничений метод следует использовать только для анализа природных масел.

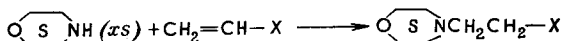
МОРФОЛИНОВЫЙ МЕТОД

α,β -Ненасыщенные соединения легко реагируют с нуклеофильными реагентами, так как сильный электроноакценторный заместитель создает частичный положительный заряд на β -углеродном атоме



Вследствие этого β -углеродный атом становится чувствительным к атаке электроотрицательными реагентами и этот принцип был положен в основу методов определения этого типа ненасыщенных соединений.

Нуклеофильный реагент — морфолин (вторичный амин) количественно реагирует со многими α, β -ненасыщенными соединениями с образованием соответствующих третичных аминов [3].



Описанный здесь метод является видоизменением методики Критчфилда, Джонсона и Функа [3]. В методе используют избыток морфолина и катализуют реакцию в некоторых случаях уксусной кислотой для достижения количественного протекания реакции. После завершения реакции избыток морфолина ацетилируют в среде метилцеллозольва, а третичный амин титруют стандартным раствором хлорной кислоты в метилцеллозольве, используя в качестве индикатора тимоловый синий. В условиях титрования образующиеся из избытка морфолина и уксусной кислоты амиды нейтральны и не мешают при титровании.

Реагенты

Морфолин, торговый препарат.

Метанол.

Метилцеллозольв, торговый препарат.

Уксусный ангидрид, 99%-ный.

Уксусная кислота, 50%-ный (объем — объем) водный раствор.

Хлорная кислота, 0,5 н. раствор в метилцеллозольве. Приготовить из 70—72%-ной хлорной кислоты и стандартизовать по три(оксиметил)аминометану (реагент Фишера) в воде с 0,1%-ным раствором бромкрезолового зеленого в качестве индикатора.

Смешанный индикатор: тимоловый синий — ксиленцианол. Растворить 0,3 г тимолового синего и 0,08 г ксиленцианола FF в 100 мл диметилформамида.

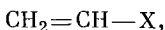
Методика

В две эрленмейеровские колбы или выдерживающие нагревание под давлением бутылки (если реакция проводится при 98°) поместить по 10 мл морфолина. Сохранить одну из колб для холостого опыта. В другую колбу отвесить не более 15 мэкв ненасыщенного соединения. Добавить 10 мл метанола или 7 мл раствора уксусной кислоты, если реакция требует катализатора (табл. 29). Если тре-

буется повышенная температура, поместить бутылки в защитные мешки, закрыть и внести их в паровую баню при $98 \pm 2^\circ$. Оставить колбы на время, достаточное для количественной реакции (см. табл. 29). После того как колбы охладятся, добавить 50 мл метилцеллюлозы и затем медленно — 20 мл уксусного ангидрида. Оставить колбы для охлаждения до комнатной температуры. Добавить 6—8 капель смешанного индикатора и оттитровать 0,5 н. раствором хлорной кислоты до исчезновения зеленой окраски.

Области применения и ограничения

Морфолиновым методом могут быть определены ненасыщенные соединения следующего строения:



где X может быть $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CNH}_2$, $-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$

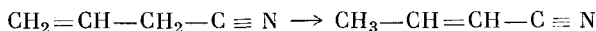
или $-\text{C}\equiv\text{N}$.

Природа электроноакцепторных заместителей — доминирующий фактор, влияющий на скорость реакции с морфолином, и относительные скорости реакции быстро повышаются в приведенном выше ряду.

Если X является группой $-\text{C}(\text{O})-\text{H}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{R}$ или $-\text{C}(\text{O})-\text{ONa}$, ненасыщенное соединение медленно реагирует с морфолином и не может быть определено этим методом. Замещение на алкильную группу водорода у α - или β -углеродного атома замедляет скорость реакции и в этом случае скорость реакции будет обратно пропорциональна длине цепи углеродных атомов алкильного радикала. Соединения, замещенные в α - и β -положении даже метильными радикалами, не могут быть определены этим методом. Однако соединения, реагирующие с морфолином слишком медленно и поэтому не определяющиеся этим методом, легко бромруются и могут быть определены методом бромирования.

Обычно морфолин не реагирует с ненасыщенными соединениями, в которых двойные связи не сопряжены с сильными электроноакцепторными заместителями. Единствен-

ное известное исключение из этого правила составляет аллилцианид, который в условиях реакции изомеризуется в нитрил кротоновой кислоты



Метод мало применим для определения малеиновой и фумаровой кислот и их эфиров, так как образующийся третичный аминный азот находится в α -положении по отношению к карбоксильной группе и поэтому обладает слабо основными свойствами. Эти соединения могут быть определены видоизмененным бром-бромидным методом, ранее уже описанным.

Таблица 29

Условия реакции при определении α,β -ненасыщенных соединений морфологическим методом

Соединения	Условия реакции		
	катализатор или до- полнительный рас- творитель	продол- житель- ность, мин	темпе- рату- ра, °C
Акриламид	Уксусная кислота	5	25
Акриловая кислота	То же	15	98
Акрилонитрил	Метанол	5	25
Аллилцианид	Уксусная кислота	60	98
Нитрил кротоновой кислоты	То же	30	98
Этилакрилат	Метанол	5	25
Этилкротонат	Уксусная кислота	15	98
2-Этилгексилакрилат	Метанол	5	25
2-Этилгексилкротонат	Уксусная кислота	15	98
Метакрилонитрил	То же	120	98
Метилметакрилат	» »	45	98
Тридецилакрилат	Метанол	5	25
Винилсульфон	»	5	25

Поскольку этот метод основан на кислотно-основном титровании, он подвержен отрицательному влиянию соединений кислотного и основного характера, присутствующих в образце. Кислоты с константами ионизации в воде больше $2 \cdot 10^{-2}$, третичные амины и сильные неорганиче-

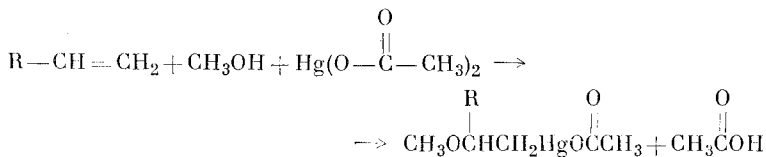
ские основания количественно мешают в данном методе, и в этих случаях должны быть введены поправки. Многие эпоксиды количественно реагируют с реагентом с образованием третичных аминов, которые также в условиях титрования обладают основными свойствами. Метод определения эпоксидов, основанный на этой реакции, приводится в главе, посвященной анализу 1,2-эпокси соединений.

Большие количества альдегидов, кетонов и ангидридов могут мешать определению, так как все они взаимодействуют с реагентом. α, β -Ненасыщенные альдегиды мешают вследствие образования третичных аминов. Органические галогенпроизводные реагируют с морфолином с отщеплением галогенводородных кислот и наличие их в определяемом образце недопустимо.

МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЦЕТАТА РТУТИ

Для определения ненасыщенных соединений, кроме галогенирующих реагентов, предложены некоторые другие реагенты. Один из таких реагентов — морфолин — был уже обсужден выше. Обычно эти реагенты применимы только к некоторым классам органических соединений. Однако один из них — ацетат ртути — реагент довольно универсальный.

Ацетат ртути реагирует с ненасыщенными соединениями в метаноле с образованием ртутноорганических продуктов присоединения и выделением 1 моля уксусной кислоты. Согласно правилу Марковникова, ртуть присоединяется к углеродному атому с большим числом водородных атомов



В приведенном здесь методе образующаяся уксусная кислота титруется стандартным метанольным раствором едкого кали с фенолфталеином. Поскольку уксусная кислота не титруется в присутствии избытка ацетата ртути

вследствие образования окиси ртути, перед титрованием добавляют бромистый натрий для превращения ацетата ртути в бромид ртути, который не мешает титрованию.

Реагенты

Ацетат ртути, 0,12 *M* раствор в метаноле. Добавить достаточное количество уксусной кислоты к реагенту так, чтобы 50 *мл* реагента титровались 1—10 *мл* 0,1 *n.* метанольного раствора едкого кали с фенолфталеином.

Стандартный 0,1 *n.* раствор едкого кали в метаноле.

Индикатор — фенолфталеин, 1,0%-ный раствор в метаноле.

Бромистый натрий, реактивной чистоты.

Методика

В две эрленмейеровские колбы отмерить по 50,0 *мл* реагента. Сохранить одну колбу для холостого опыта. Охладить колбы до требуемой температуры, если реакцию необходимо проводить при пониженной температуре. В одну из колб отвесить не более 4 *мг* ненасыщенного соединения. Оставить колбы при оптимальной температуре на время, достаточное для количественной реакции (см. табл. 30). Нельзя использовать сухой лед для охлаждения колб. Добавить 2—4 *г* бромистого натрия в каждую колбу. Оттитровать содержимое каждой колбы стандартным раствором едкого кали с фенолфталеином. (Примечание: если реакцию проводить при -10° , необходимо следить, чтобы температура раствора во время титрования не превышала 15° .)

Области применения и ограничения

Метод с ацетатом ртути имеет значение для определения двойных связей винильных соединений $\text{CH}_2=\text{CH}-$, особенно простых виниловых эфиров. Метод более или менее ограничен соединениями, содержащими концевые или изолированные двойные связи. Из ненасыщенных соединений, имеющих разветвление у одного из ненасыщенных углеродных атомов, этим методом можно определять только эны. Обычно пространственно затрудненные трудом реагируют с реагентом. прост в применении и отлично воспроизводит быть применен во многих случаях, когда реакции галогенирования вследствие реакций помех от восстанавливающих агентов. чные кислоты, альдегиды, сложные эфиры количественно не реагируют в этом э диены также не могут быть опреде-

Таблица 30

Условия реакции при определении ненасыщенных соединений методом с ацетатом ртути

Соединения	Условия реакции	
	температура, °C	продолжительность, мин
Аллилацетат	25	60
Аллилацетон	—10	20
Аллиловый спирт	25	1
Циклогексен	25	1
2,5-Диметилгексадиен-1,5	25	15
3,4-Эпоксибутен-1	25	60
2-Этоксн-3,4-дигидропиран	0	30
2-Формил-3,4-дигидропиран	25	30
4-Метилпентен-1	25	40
2-Метилстирол	—10	5
1-Пропенилэтиловый эфир	—10	10
Стирол	25	10
Винилацетат ^{а)}	25	10
Винилаллиловый эфир	—10	10
Винилбутиловый эфир	—10	10
Винилэтиловый эфир	—10	10
N-Винилпирролидон	25	10

^{а)} Винилацетат расходует 2 экв едкого кали вследствие омыления в процессе титрования.

лены. Неорганические анионы, особенно ионы галогенов, должны отсутствовать, так как они реагируют с ионами ртути, расходуя таким образом реагент. Поскольку метод основан на кислотно-основном титровании, образец должен быть нейтральным по отношению к фенолфталеину, в противном случае необходимо вводить соответствующие поправки.

Большие количества воды могут мешать вследствие гидролиза продукта присоединения ацетата ртути. По этой причине наилучшие результаты получают при анализе безводных образцов. Легко омыляющиеся эфиры, например формиаты, могут мешать при применении этого мето-

да; однако этот тип помех может быть устранен путем охлаждения образца во время титрования. Только один ненасыщенный эфир — винилацетат — количественно омыляется во время титрования при комнатной температуре, расходуя поэтому 2 экв едкого кали.

МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРХЛОРАТА СЕРЕБРА

Ацетиленовые соединения обычно определяют методами, основанными на реакции с кислым водородом, присоединенным к одному из обедненных электронами углеродных атомов. Один из наиболее интересных методов этого типа основан на реакции ацетиленовых соединений с перхлоратом серебра в метаноле [2]



Выделившаяся хлорная кислота титруется стандартным раствором три(оксиметил)аминометана в метаноле с тимоловым синим в качестве индикатора. Поскольку метод основан на реакции с кислым водородом, он, естественно, не применим к дизамещенным ацетиленам.

Реагенты

Перхлорат серебра, безводный; фирмы «G. Frederick Smith Chemical Co.».

Стандартный 0,1 н. раствор три(оксиметил)аминометана в метаноле. Приготовить из реагента Фишера и стандартизовать по стандартному водному раствору соляной кислоты с бромкрезоловым зеленым в качестве индикатора.

Смешанный индикатор — тимоловый синий и альфафуриин. Растворить 0,1 мг тимолового синего и 0,025 г альфафурина в 100 мл метанола. Индикатор устойчив в течение 2 недель.

Методика

В эрленмейеровскую колбу поместить 20 мл метанола. Добавить 3 капли смешанного индикатора и нейтрализовать раствор стандартным 0,1 н. раствором три(оксиметил)аминометана. Отвесить в колбу не более 3 мкг ацетиленового соединения и оттитровать стандартным 0,1 н. раствором три(оксиметил)аминометана до появления зеленого окрашивания.

Области применения и ограничения

Метод с перхлоратом серебра применим к большинству монозамещенных ацетиленовых соединений. Он имеет особенно большое значение для определения этих соединений в присутствии легко омыляющихся сложных эфиров и слабых кислот, так как анализ по этому методу проводят в безводной среде и используют для титрования индикатор с низким рН. Как указывалось раньше, дизамещенные ацетилены этим методом определены быть не могут.

Поскольку метод основан на кислотно-основном титровании, вещества, не являющиеся нейтральными по отношению к индикатору, мешают определению. Это затруднение обычно устраняется предварительной нейтрализацией образца или введением поправки.

Большие количества растворителей с малой величиной диэлектрической проницаемости могут мешать, затрудняя ионную реакцию между перхлоратом серебра и ацетиленом. Это затруднение может быть сведено к минимуму увеличением объема метанола. Вода искажает индикаторную конечную точку, но и эта проблема успешно решается увеличением объема метанола.

Вещества, которые образуют комплексы с ионами серебра, могут оказывать отрицательное влияние, затрудняя реакцию. К растворителям, оказывающим подобное отрицательное влияние, относится ацетонитрил (1,0 г), диметилформамид (2,5 г) и диметилсульфоксид (5,0 г).

ВЫВОДЫ

Бром-бромидный метод Кауффмана применим к разнообразным ненасыщенным соединениям и является отличным методом, так как возможность протекания реакций замещения при применении этого метода ничтожна. Метод не применим непосредственно для определения α,β -ненасыщенных нитрилов, кислот и сложных эфиров; однако последние могут быть определены этим методом, если они будут превращены в соли щелочных металлов карбоновых кислот при нейтрализации или омы-

лении. Пиридин-сульфат-дибромидный реагент — один из наиболее активных галогенирующих агентов; его можно использовать для определения кратных связей многих соединений, которые не могут быть определены другими методами. Основное затруднение вызывают реакции замещения. Метод Вийса с большим успехом использован для анализа природных масел, но в других областях имеет незначительное применение. Кроме галогенов, для анализа ненасыщенных соединений применяют морфоллин, ацетат ртути и перхлорат серебра. Морфолиновый метод удобен для определения α,β -ненасыщенных нитрилов, сложных эфиров и кислот. Метод может быть использован для тех α,β -ненасыщенных соединений, которые не могут быть превращены в соли щелочных металлов карбоновых кислот. Из реагентов, не содержащих галоген, ацетат ртути применим ко многим ненасыщенным соединениям. Метод удобен для определения соединений с концевыми и изолированными двойными связями в присутствии веществ, которые мешают при применении методов галогенирования. Монозамещенные ацетиленовые соединения обычно определяют реакциями, основанными на кислых свойствах их водородов, и перхлорат серебра для этой цели является отличным реагентом.

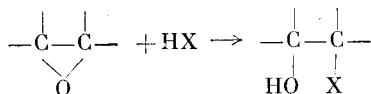
ЛИТЕРАТУРА

1. Association of Official Agricultural Chemists, Official Methods of Analysis, 8th ed. Washington, 1955, p. 464.
2. Barnes L. Jr., Anal. Chem., 31, 405 (1959).
3. Critchfield F. E., Funk G. L., Johnson J. B., Anal. Chem., 28, 76 (1958).
4. Critchfield F. E., Johnson J. B., Anal. Chem., 31, 1406 (1959).
5. Johnson J. B., Fletcher J. P., Anal. Chem., 1563 (1954).
6. Kaufmann H. P., Z. Untersuch. Lebensm., 51, 3 (1926).
7. Rosenmund K. W., Kuhmhen W., Rosenberg-Gruszyński D., Rosetti H., Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm., 46, 154 (1923).
8. Rowe G., Furnas C. C., Bliss H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 371 (1944).
9. Wijs I. I. A., Ber., 31, 750 (1898).

Глава 7

1,2-ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯ

Вследствие реакционной способности эпокисного цикла 1,2-эпоксиды могут быть определены путем проведения реакции с разнообразными нуклеофильными реагентами. Реагенты, обычно применяемые для анализа этих соединений, реагируют с эпокисным циклом следующим образом:



где X — нуклеофильный радикал. К реагентам, успешно применяемым для определения 1,2-эпоксидов, относятся кислоты, в частности галоидоводородные, и амины.

Классический метод определения эпокиссоединений, разработанный Лубатти [8, 9], основан на реакции с соляной кислотой, насыщенным хлористым магнием. Основной реакцией является образование хлоргидрина, а избыток ионов хлора в реагенте ингибирует гидролиз эпокиссоединения до соответствующего гликоля.

Несмотря на то, что метод Лубатти или его модификации в течение многих лет успешно использовали для определения окисей этилена и пропилена, он ограничен растворимостью в воде очень реакционноспособных эпокисей и поэтому не является универсальным. По этой причине указанный метод детально не обсужден в данной главе.

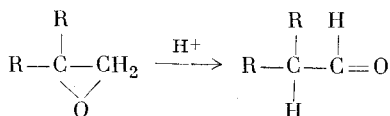
Обычно трудности, возникающие при определении эпокисей нуклеофильными реагентами, могут быть сведены к следующим:

1. Побочные реакции эпокисей или продуктов их реакции с компонентами в реагенте.

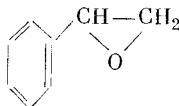
2. Недостаточная активность эпокисей.
3. Недостаточная растворимость эпокисей.
4. Наличие в образце посторонних веществ.

Побочная реакция, обуславливающая наибольшие трудности, включает раскрытие эпокисного цикла при взаимодействии с растворителем (или следами воды), катализируемое нуклеофильным реагентом. Этот тип побочной реакции обычно имеет место только в случае наиболее активных эпокисей.

Вторая превалирующая побочная реакция состоит в катализируемой кислотами изомеризации эпокисей до соответствующих альдегидов. Эта реакция происходит по следующему уравнению с эпоксиями указанной структуры:



Обычно такую изомеризацию претерпевают только эпокиси, содержащие третичный атом углерода, однако окись стирола



также легко изомеризуется до альдегида. Эти побочные реакции и другие факторы, влияющие на определение 1,2-эпоксидов, детально обсуждены в разделах, посвященных описанию конкретных методов анализа.

Методы, приведенные в данной главе, основаны на реакции эпокисей с бромистым водородом, солянокислым пиридином и морфолином (вторичным амином). Кроме того, обсуждается колориметрический метод определения следовых концентраций эпокисей.

Предлагаемые методы выбраны вследствие их широкого применения или потому, что они удовлетворяют требованиям, которые не обеспечиваются большинством обычных методов.

МЕТОД КОСВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭПОКИСЕЙ БРОМИСТЫМ ВОДОРОДОМ

В среде ледяной уксусной кислоты бромистый водород полностью и быстро реагирует с разнообразными 1,2-эпоксиями с образованием соответствующих бромгидринов. Эта реакция лежит в основе наиболее часто применяемых методов, известных в настоящее время для определения соединений, содержащих эпокисный цикл [7].

По описанной ниже методике вычисленное количество бромистого водорода в избытке в уксусной кислоте реагирует с образцом, а непрореагировавший бромистый водород титруют стандартным раствором ацетата натрия в уксусной кислоте с кристаллвиолетом в качестве индикатора.

Реагенты

Ледяная уксусная кислота марки Грасселли или эквивалентной.

Бромистый водород, приблизительно 0,5 н. раствор в ледяной уксусной кислоте. Прилить 67 мл брома реактивной чистоты к 2 л ледяной уксусной кислоты. Добавлять фенол реактивной чистоты порциями по 10 г, пока раствор не станет светло-соломенного цвета (~100 г), и затем добавить еще 10 г (избыток). Перемешивать раствор после внесения каждой порции фенола. Выдержать перед употреблением в течение 12 час.

Стандартный 0,2 н. раствор ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте. Стандартизовать по 0,1 н. раствору хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте с индикатором кристаллвиолетом.

Индикатор — кристаллвиолет, 1,0%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте.

Методика

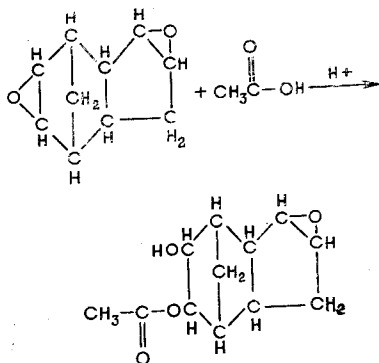
Пипеткой отмерить по 25,0 мл раствора бромистого водорода в две колбы. Сохранить одну колбу для холостого опыта. В другую колбу отвесить приблизительно 6 *мэке* 1,2-эпокиси. Закрыть колбы, нанеся на их пробки 5 мл ледяной уксусной кислоты в качестве жидкого затвора. Оставить образец на время, достаточное для протекания количественной реакции. Минимальное время реакции для некоторых эпокисей указано в табл. 31. Вынуть пробки и обмыть внутренние стенки колб 25 мл ледяной уксусной кислоты. Добавить 5—6 капель кристаллвиолета в каждую колбу и оттитровать содержимое колб стандартным 0,2 н. раствором ацетата натрия до появления первой голубовато-зеленой окраски.

Области применения и ограничения

Метод, в котором используется раствор бромистого водорода в уксусной кислоте, применим для анализа разнообразных 1,2-эпоксисоединений; некоторые из них приведены в табл. 31. Бромистый водород является самым активным из всех реагентов для эпоксисоединений и большинство эпокисей количественно реагирует с ним при комнатной температуре в течение менее 15 мин. Эпокисы, которые не могут быть определены этим методом, обычно быстро взаимодействуют с реагентом, но подвергаются при этом сложным побочным реакциям.

1,2-Эпоксисоединения, которые гидролизуются кислотами до альдегидов, как правило, не определяются этим методом. К соединениям такого типа относятся окись стирола и эпокисы, в которых окисный кислород присоединен к третичному атому углерода.

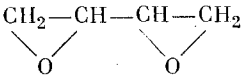
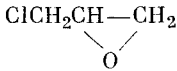
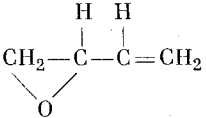
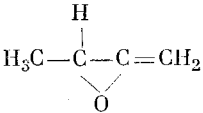
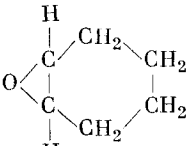
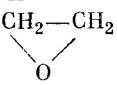
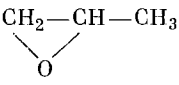
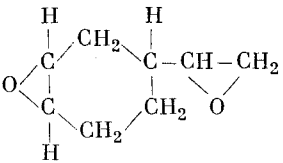
Заниженные результаты получаются при определении эпокисей, обладающих большой склонностью к раскрытию кольца под влиянием кислоты как катализатора. Примером такого соединения может служить диокись дидицлопентадиена. В этом случае раскрытие эпокисного цикла под влиянием растворителя — уксусной кислоты — происходит одновременно с основной реакцией образования бромгидрина



Эпокисный кислород пятичленного цикла количественно реагирует с бромистым водородом, в то время как цикл,

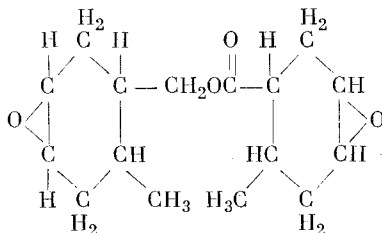
Таблица 31

Определение 1,2-эпоксисей методом с применением раствора бромистого водорода в уксусной кислоте

Соединение	Структура	Продолжительность при 25°, мин	Количество реагирующих групп
1 2,3,4-Диепоксидбутан		15	2
Эпихлоргидрин		15	1
1,2-Эпоксидбутен-3		30	1
2,3-Эпоксидбутен-3		60	1
Эпоксидциклогексан		60	1
Оксид этилена		15	1
Оксид пропилена		15	1
Эпоксид соевого масла	—	15	
Диоксид винилциклогексана		15	2

содержащий эндометиленовый мостик, претерпевает побочную реакцию [5]. Другие эпоксисоединения, содержащие эндометиленовый мостик, ведут себя аналогично.

Еще одним эпоксисоединением, вступающим в такую же побочную реакцию с растворителем, является 3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-6-метилциклогексанкарбоксилат



При анализе этого соединения полученные результаты обычно занижены на 2—4%, в то время как в случае диокси дициклопентадиена побочная реакция протекает более интенсивно и результаты определений обычно лежат в пределах 65—70%. Затруднения, обусловленные раскрытием эпокисного цикла растворителем — уксусной кислотой, могут быть частично устранены приготовлением реагента в диоксане [10]. При использовании такого реагента для анализа диокси дициклопентадиена могут быть получены результаты выше 95%, при этом точность анализа зависит от содержания воды в реагенте. Применение этого реагента ограничено свойственной ему неустойчивостью. Бромистый водород имеет тенденцию расщеплять диоксан и степень протекания этой реакции обратно пропорциональна содержанию воды в реагенте.

Рассмотренные выше затруднения в определении содержания эпокисного кислорода некоторых циклических соединений характерны не только для методов с использованием бромистого водорода. Обсуждаемые соединения не могут быть определены ни одним из других стандартных методов анализа эпокисей вследствие катализуемого кислотой раскрытия цикла активным водородом (кроме входящего в реагент) или вследствие малой активности

эпокиси при взаимодействии с реагентами основного характера.

Из-за активности бромистого водорода этот метод подвержен влиянию некоторых неэпоксидных соединений. К ненасыщенным соединениям, оказывающим отрицательное влияние, относятся сопряженные диены, α,β -ненасыщенные соединения и изобутилен, который реагирует с бромистым водородом количественно. 1,2-Гликоли и третичные спирты реагируют количественно при условии, что время для реакции достаточно, как обсуждалось в главе, посвященной оксисоединениям.

Переокиси реагируют с бромистым водородом, выделяя бром, и, таким образом, расходуют реагент. Эти помехи могут быть устранены включением в реагент избытка фенола, поглощающего бром с регенерацией бромистого водорода [1]. В результате такой последовательности реакции расходуются 1 моль бромистого водорода на 1 моль переокиси, что позволяет вводить необходимые поправки.

Большинство аминов или сильных оснований количественно реагируют с реагентом, используемым в этом методе, однако они могут быть учтены введением поправок. Аналогичное влияние оказывают кислоты более сильные, чем азотная. Вода и другие гидроксилсодержащие растворители также оказывают отрицательное влияние, как и при определениях другими методами неводного титрования, в среде ледяной уксусной кислоты. Обычно допускается присутствие воды в титруемой среде до 0,5% без заметного влияния на титриметрическую конечную точку, в то время как спирты могут присутствовать в несколько более высоких концентрациях.

МЕТОД ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭПОКИСЕЙ БРОМИСТЫМ ВОДОРОДОМ

Многие 1,2-эпоксисоединения практически мгновенно реагируют с бромистым водородом в уксусной кислоте и поэтому их можно непосредственно оттитровать этим реагентом [4]. Эта методика особенно целесообразна, поскольку она исключает помехи, имеющие место в случае метода косвенного определения эпокисей с использованием избытка бромистого водорода.

В предлагаемой методике 1,2-эпоксиды непосредственно титруются стандартным раствором бромистого водорода в уксусной кислоте с кристаллвиолетом в качестве индикатора.

Реагенты

Ледяная уксусная кислота марки Грассели или эквивалентной. Хлорбензол, технический.

Индикатор — кристаллвиолет, 0,1%-ный раствор в уксусной кислоте.

Бромистый водород, 0,1 н. раствор в ледяной уксусной кислоте. Внести 6,5 мл брома реактивной чистоты в 1 л ледяной уксусной кислоты. Добавлять фенол реактивной чистоты порциями по 1,0 г, пока раствор не станет светло-соломенного цвета (~ 10 г), и затем добавить еще 1 г (избыток). Перемешивать раствор после добавления каждой порции фенола. После введения всего фенола выдержать раствор в течение 12 час. Стандартизовать по кислому фталату калия, утвержденному Бюро стандартов, в уксусной кислоте с кристаллвиолетом.

Аппаратура

Микробюретка с резервуаром типа К. Фишера компании «Arthur H. Thomas» № 2484-B. Оттянуть верхний конец бюретки. Наполнить осушительные трубки резервуара и бюретки безводным сульфатом натрия. Заменить осушительную трубку резервуара круглой пробкой, если бюретка в настоящий момент не используется.

Каучуковая пробка № 3 с отверстием, величина которого соответствует оттянутому верхнему концу бюретки. Сделать прорез в пробке для сообщения с атмосферой во время титрования.

Методика

В эрленмейеровскую колбу емкостью 50 мл внести 5 мл хлорбензола. Отвесить в колбу 2,2 *мэке* 1,2-эпоксисоединения. Добавить 5 капель индикатора кристаллвиолета, вставить герметично закрытую тефлоном магнитную мешалку и присоединить колбу к бюретке с резиновой пробкой. Перемешивать раствор магнитной мешалкой и титровать до голубовато-зеленой окраски, устойчивой по крайней мере в течение 1 мин. Некоторые из эпоксидов реагируют относительно медленно, поэтому по мере приближения конечной точки следует добавлять титрант малыми порциями и выдерживать достаточное время, чтобы обеспечить постоянство голубой окраски. Для получения точных результатов реагент должен быть стандартизован за 1 час до титрования образца. (Примечание: скорость изменения нормальности реагента при температурах выше 27° становится очень высокой.)

Области применения и ограничения

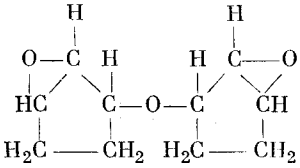
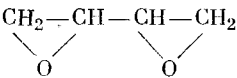
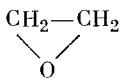
Как уже обсуждалось раньше, на метод косвенного определения эпоксисоединений с бромистым водородом оказывают отрицательное влияние некоторые другие типы

соединений. Однако большинство этих помех может быть сведено к минимуму при использовании методики прямого титрования. Из обсужденных ранее веществ только изобутилен, перекиси, сильноокислые и сильноосновные вещества мешают определению по данному методу. Присутствие перекисей, сильноокислых и сильноосновных веществ может быть учтено введением поправок.

Вследствие большой активности бромистого водорода по отношению к эпоксисоединениям многие 1,2-эпокси

Таблица 32

Определение 1,2-эпокисей прямым методом с использованием бромистого водорода

Соединение	Структура	Число реагирующих групп
бис-2,3-Эпоксициклопентилловый эфир		2
1,2,3,4-Диэпоксибутан		2
Окись этилена		1
Эпокись соевого масла	—	—
Моноокись винилциклогексана		1

достаточно быстро вступают в реакцию с реагентом, чем определяется возможность прямого титрования этих соединений. Некоторые из соединений, которые могут быть определены таким образом, приведены в табл. 32. Соединения, перечисленные в табл. 31, продолжительность реакции которых с реагентом при косвенном определении составляет более 15 мин, обычно взаимодействуют с реагентом слишком медленно и поэтому не могут быть определены методом прямого титрования. Для метода прямого определения эпокисных соединений, которые гидролизуются кислотами до альдегидов или легко раскрывают эпокисный цикл под влиянием кислых растворителей, характерны те же ограничения, что и для метода косвенного определения.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЙ СОЛЯНОКИСЛЫМ ПИРИДИНОМ

Методы, основанные на реакции эпокисного цикла с хлористым водородом, используются для определения 1,2-эпоксидов значительно чаще других методов. Было исследовано несколько растворителей для хлористого водорода, но самое широкое применение из них получил пиридин [2].

В приведенной модификации метода с использованием солянокислого пиридина избыток хлористого водорода в среде пиридина реагирует с эпокисоединением с образованием соответствующего хлоргидрина. Непрореагировавший хлористый водород титруется стандартным основанием с индикатором фенолфталеином, бромкрезоловым пурпуровым или бромфеноловым синим. Выбор индикатора определяется стабильностью хлоргидрина и наличием или отсутствием веществ, мешающих анализу, как показано ниже.

Реагенты

Солянокислый пиридин, приблизительно 0,5 н. раствор. Пропустить сухой хлористый водород в перегнанный пиридин до выпадения в осадок значительного количества солянокислого пиридина. Добавлять концентрированную соляную кислоту малыми порциями до растворения этого осадка. Определить нормальность титрова-

нием стандартным раствором сильного основания. Разбавить реагент достаточным количеством пиридина до нормальности 0,5.

Стандартный 0,5 н. раствор едкого кали в метаноле. Стандартизовать по бензойной кислоте, утвержденной Бюро стандартов.

Индикатор — бромфеноловый синий, 0,04%-ный раствор в пиридине; бромкрезоловый пурпуровый, 0,15%-ный раствор в метаноле; фенолфталеин, 1,0%-ный раствор в пиридине.

Методика

В две бутылки, выдерживающие нагревание под давлением, внести по 50,0 мл раствора солянокислого пиридина. Одну бутылку сохранить для холостого опыта, в другую отвесить 10—15 *мг* 1,2-эпоксисоединения. Закрывать бутылки, надеть на них защитные холщевые мешки и поместить в паровую баню при $98 \pm 2^\circ$ на время, достаточное для протекания количественной реакции. Минимальное время реакции, требуемое для некоторых эпокисей, приведено в табл. 33. Вынуть бутылки из бани, охладить до комнатной температуры, снять мешки и вскрыть. Оттитровать стандартным 0,5 н. раствором едкого кали в метаноле с выбранным для данного случая индикатором.

Области применения и ограничения

Несмотря на то что метод с использованием солянокислого пиридина является наиболее общим методом определения 1,2-эпоксисоединений, он не является таким общим, как метод с бромистым водородом. Кроме того, при применении этого метода обычно получают заниженные результаты по сравнению с методом, в котором используется бромистый водород. Некоторые из соединений, определенные этим методом, приведены в табл. 33.

Заниженные результаты, получаемые по методу с использованием солянокислого пиридина, обусловлены гидролизом хлоргидрина небольшими количествами воды, присутствующей в реагенте. Очевидно, обычно возникающие затруднения, связанные с малой активностью эпокисей, изомеризацией некоторых эпокисей в альдегиды и нежелательным раскрытием окисного цикла под действием примесей в реагенте, также являются причинами заниженных результатов анализа.

Для протекания количественной реакции реакцию эпокисей с солянокислым пиридином следует проводить при повышенных температурах в течение длительного времени. В этих условиях некоторые образующиеся хлоргид-

**Определение 1,2-эпоксисей методом с использованием
солянокислого пиридина**

Соединения	Структура	Минимальное время реак- ции при 98°, мин	Число реагиру- ющих групп
1,2,3,4-Диэпокси- бутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	30	2
Эпихлоргидрин	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	45	1
1,2-Эпоксибутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	15	1
1,2-Эпоксибутен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	30	1
1,2-Эпоксицикло- гексан	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{C} \end{array}$	15	1
Окись этилена	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	30	1
Окись пропилена	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	15	1
Диокись винил- циклогексана	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} \quad \text{C} - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{C} \\ \text{H}_2 \end{array}$	30	2

рины гидролизуются водой, содержащейся в реагенте, с образованием соответствующих гликолей и выделением хлористого водорода. Изучение скорости реакции сравнительно малоактивных эпокисей, образующих неустойчивые хлоргидрины, показывает, что степень чистоты эпокиси достигает максимальной величины и затем с увеличением продолжительности реакции снижается. В таких случаях полученное максимальное значение чистоты оказывается заниженным. К подобным эпокисоединениям относятся эпокись соевого масла, эпокись октилталлата и некоторые эпокиспроизводные циклогексана. Обычно более активным эпокисям эти явления не свойственны.

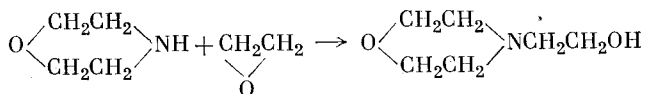
На метод с использованием солянокислого пиридина меньше оказывают влияние ненасыщенные соединения, чем это наблюдается в косвенном методе с применением бромистого водорода. Метод также сравнительно мало подвергается влиянию 1,2-гликолей и третичных спиртов.

Большинство карбоновых кислот количественно мешают определению эпокисей по этому методу, если в качестве индикатора используется фенолфталеин. При применении этого индикатора может также произойти щелочной гидролиз хлоргидринов. Это затруднение может быть устранено путем использования в качестве индикатора бромкрезолового пурпурового; однако в этих условиях карбоновые кислоты количественно не титруются (нейтрализация протекает примерно на 75%). С целью сведения к минимуму влияния карбоновых кислот для титрования избытка хлористого водорода может быть использован индикатор бромфеноловый синий. При использовании этого индикатора помехи, обусловленные присутствием карбоновых кислот, достигают приблизительно 10%. По этой причине этот индикатор может быть использован для определения образца в присутствии малых количеств (менее 2%) карбоновых кислот, и в этом случае поправки на кислотность образца вводить нет необходимости.

МОРФОЛИНОВЫЙ МЕТОД

Некоторые сравнительно активные 1,2-эпокисоединения количественно реагируют с избытком морфолина

с образованием соответствующих третичных аминов [6]



Избыток морфолина ацетируется уксусным ангидридом с образованием соответствующего амида. Третичный амин титруют хлорной кислотой в метилцеллозольве со смешанным индикатором тимоловый синий — ксиленцианол. В этих условиях образующиеся в результате ацетилирования амид и уксусная кислота по существу нейтральны.

Реагенты

Стандартный 0,5 н. раствор хлорной кислоты в метилцеллозольве. Стандартизовать по три(оксиметил)аминометану (реагент Фишера) в воде с 0,1%-ным раствором бромкрезолового зеленого в метаноле.

Морфолин, торговый, фирмы «Union Carbide Chemicals Co.» или эквивалентный.

Уксусный ангидрид, торговый, фирмы «Union Carbide Chemicals Co.» или эквивалентный.

Метилцеллозольв, торговый, фирмы «Union Carbide Chemicals Co.» или эквивалентный.

Смешанный индикатор тимоловый синий — ксиленцианол. Растворить 0,3 г тимолового синего и 0,08 г ксиленцианола FF в диметилформамиде.

Метанол, реактивной чистоты.

Методика

В две бутылки, выдерживающие нагревание под давлением, поместить по 10 мл морфолина. Сохранить одну из них для холостого опыта, а в другую отвесить приблизительно 15 *мэке* 1,2-эпоксисоединения. Надеть на бутылки защитные мешки и поместить в паровую баню на время, достаточное для протекания количественной реакции. Минимальное время реакции для некоторых эпокисей указано в табл. 34. Охладить до комнатной температуры, снять мешки и вскрыть бутылки. Добавить в каждую бутылку по 50 мл метилцеллозольва, затем туда же медленно добавить по 20 мл уксусного ангидрида и дать охладиться до комнатной температуры. Добавить 4—6 капель смешанного индикатора (тимоловый синий — ксиленцианол) и оттитровать стандартной хлорной кислотой до исчезновения зеленой окраски.

Области применения и ограничения

Морфолиновый метод для определения 1,2-эпоксисоединений применим только для анализа наиболее активных эпокисей. Некоторые соединения, которые могут быть определены этим методом, приведены в табл. 34.

Таблица 34

Определение 1,2-эпоксидов морфолиновым методом

Соединение	Структура	Минимальное время реакции при 98°, мин
1,2-Эпоксидбутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	60
1,2-Эпоксидбутен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	60
Окись этилена	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	30
Окись пропилена	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	30
Окись изобутилена	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	90
Окись стирола	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	30

В связи с тем, что реакция протекает главным образом в основной среде, изомеризация эпоксидов в альдегиды при применении этого метода не имеет места. По этому методу могут быть определены наиболее активные третичные эпоксиды.

Морфолиновый метод применим для определения эпокисей, которые не могут быть определены никаким другим методом, как, например, окись стирола. Этот метод можно также использовать в тех случаях, когда необходимо

устранить влияние помех, имеющих место при определении другими методами.

Как уже было обсуждено в других разделах данной книги, многие α,β -ненасыщенные соединения количественно реагируют с морфолином. Ангидриды и альдегиды также реагируют с реагентом. Третичные амины, сильные основания и кислоты с $pK_a(H_2O)$ менее 3,0 мешают определению по данному методу, но в этих случаях могут быть введены поправки.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Ранее обсужденные методы определения 1,2-эпоксисоединений вследствие недостаточной чувствительности обычно не применимы для определения следовых концентраций этих соединений.

Описываемый колориметрический метод является очень чувствительным, и его можно использовать для определения следовых количеств эпоксисоединений [3]. Метод основан на общеизвестном факте, что 1,2-эпоксисоединения могут быть гидролизваны в присутствии минеральных кислот и при повышенных температурах до соответствующих гликолей. При реакции с периодатом натрия происходит расщепление 1,2-гликолей до формальдегида. Образующийся формальдегид определяется колориметрическим методом с хромотроповой кислотой.

Реагенты

Натриевая соль хромотроповой кислоты (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфонат натрия), торговая.

Сульфит натрия, 5,5%-ный раствор. Готовить свежий реагент по крайней мере каждую неделю.

Периодат натрия, 0,1 M раствор.

Методика

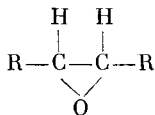
В бутылку, выдерживающую нагревание под давлением, поместить образец, содержащий 1,2-эпоксисоединение в количестве, эквивалентном не более 0,7 мг формальдегида. Добавить достаточное количество дистиллированной воды так, чтобы общий объем воды был по крайней мере 10 мл. Добавить такой же объем воды во вторую порцию, предназначенную для проведения холостого опыта. В каждую бутылку внести по 1 мл 0,5 н. раствора серной кислоты. Закрыть бутылки, предохраняя каучуковые прокладки полиэтиленовой пленкой, надеть на них защитные мешки и поместить в пар-

вую баню при 98° на 60 мин (более длительное время может потребоваться для гидролиза более высокомолекулярных эпоксидов). Охладить бутылки до комнатной температуры, вскрыть их и снять мешки. Количественно перенести содержимое каждой порции в градуированные цилиндры емкостью 100 мл со стеклянными пробками. Добавить в каждый цилиндр по 1,0 мл 0,5 н. раствора едкого натра, 2,0 мл 0,1 н. раствора периодата натрия и выдержать в течение 60 мин. Отмерить в каждый цилиндр 2,0 мл раствора сульфита натрия и довести до 100 мл дистиллированной водой.

Перенести 10 мл аликвотной части каждого раствора в градуированные цилиндры емкостью 100 мл. Растворить в каждом цилиндре 0,05 г натриевой соли хромотроповой кислоты. Разбавить до 50 мл концентрированной серной кислотой и дать возможность нормально повышаться температуре. Погрузить в каждый цилиндр пипетку или капиллярную трубку емкостью 20 мл. Соединить пипетку с источником азота и в течение 10 мин пропускать сильный ток азота. Оставить содержимое цилиндров для охлаждения до комнатной температуры, после чего измерить поглощение образца в сравнении с холостым раствором в области 570 мμ, используя кювету 1 см. Определить концентрацию 1,2-эпоксисоединения по калибровочной кривой, построенной для определенного 1,2-эпоксисоединения.

Области применения и ограничения

Этот метод был применен для определения только окисей этилена и пропилена. Однако метод можно применять для анализа других 1,2-эпоксисоединений, которые гидролизуются кислотами до соответствующих гликолей. Поскольку конец определения основан на цветной реакции формальдегида, последний должен быть продуктом периодатного расщепления. 1,2-Эпоксисоединения следующего типа:



по этому методу нельзя определить.

1,2-Гликоли и другие соединения, которые расщепляются периодат-ионом с образованием формальдегида, мешают определению по этому методу. В случае летучих эпокисей эти трудности могут быть устранены отделением эпокисей от образца путем испарения. Иногда возникают помехи, обусловленные присутствием больших концентраций органических соединений, обесцвечивающихся в го-

рячей концентрированной серной кислоте. Альдегиды в этом отношении особенно нежелательны.

ВЫВОДЫ

Метод косвенного определения эпокисей с использованием бромистого водорода в сравнении с любым другим известным в настоящее время методом — самый общий для решения проблемы определения 1,2-эпоксисоединений. Однако этот метод не является универсальным и имеет некоторые ограничения. Отрицательное влияние посторонних веществ при применении метода косвенного определения обычно могут быть устранены использованием методики, основанной на прямом титровании бромистым водородом. Некоторые эпоксисоединения, изомеризующиеся в кислых средах с образованием альдегидов, не могут быть определены методами с использованием бромистого водорода, но их можно определить морфוליновым методом. Ни по одному из объемных методов не удастся получить удовлетворительных результатов при определении следовых концентраций 1,2-эпокисей. Однако следовые концентрации некоторых эпокисей могут быть определены колориметрическим методом, основанным на гидролизе эпоксисоединения до соответствующего гликоля, расщеплении гликоля периодат-ионом с образованием формальдегида и последующим колориметрическим определением формальдегида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berlin E. W., Johnson J. B., unpublished data Union Carbide Chemicals Co., South Charleston, W. Va.
2. Bradley T. F., пат. США 2500600.
3. Critchfield F. E., Johnson J. B., Anal. Chem., **29**, 797 (1957).
4. Durbetaki A. J., Anal. Chem., **28**, 2000 (1956).
5. Durbetaki A. J., Am. Chem. Soc. Meeting., Atlantic City, N. J., September, 1959.
6. Funk G. L., unpublished data, Union Carbide Chemicals Co., South Charleston, W. Va.
7. Hogsett J. N., unpublished data, Union Carbide Chemicals Co., South Charleston, W. Va.
8. Lubatti O. F., J. Soc. Chem. Ind., **51**, 361T (1932).
9. Lubatti O. F., J. Soc. Chem. Ind., **54**, 424T (1935).
10. McDermott W. H., Critchfield F. E., unpublished data, Union Carbide Chemicals Co., South Charleston, W. Va.

Глава 8

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Сложные эфиры вследствие их химической устойчивости при обычных условиях подвергаются очень небольшому числу химических реакций. Эти соединения могут гидролизироваться кислотами до соответствующих спиртов и карбоновых кислот или омыляться до спиртов и солей карбоновых кислот.

Последняя реакция аналитически наиболее важна, поэтому в настоящей главе обсуждаются три метода омыления сложных эфиров.

Обычное омыление водным раствором едкого кали применимо к большинству сложных эфиров, за исключением химически очень устойчивых или мало растворимых в воде эфиров. Модификация этого метода, в которой в состав реагента входит фенилгидразин, предназначается для определения сложных эфиров в присутствии альдегидов или для определения сложных виниловых эфиров, так как при омылении последних вместо спиртов получаются альдегиды. При третьем методе омыления используют едкое кали в диэтиленгликоле; метод предназначен для определения химически устойчивых или нерастворимых в воде сложных эфиров. Низкие концентрации сложных эфиров обычно определяют колориметрическим методом, основанным на измерении окраски комплекса, образующегося при взаимодействии ионов трехвалентного железа с производными гидроксамовых кислот.

ОМЫЛЕНИЕ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ЕДКОГО КАЛИ

Обычный метод определения сложных эфиров основан на их омылении рассчитанным избытком едкого кали и ти-

тровании избытка едкого кали стандартной кислотой с фенолфталейном. Многие сложные эфиры нерастворимы в омыляемой среде и обычно в качестве дополнительного растворителя применяется изопропиловый спирт. Описанная методика является видоизменением оригинальной методики омыления сложных эфиров Коэтшторфера [3].

Реагенты

Едкое кали, 1 н. водный раствор.

Соляная кислота, стандартный 0,5 н. раствор.

Изопропиловый спирт.

Метанол.

Индикатор — фенолфталейн, 1%-ный раствор в метаноле.

Методика

В две эрленмейеровские колбы на 250 мл со стеклянными пробками отмерить пипеткой по 25,0 мл 1 н. раствора едкого кали. Если реакцию необходимо проводить при повышенных температурах, следует использовать бутылки, выдерживающие нагревание под давлением. Добавить количество изопропилового спирта, указанное в табл. 35 (не более 40 мл). Сохранить одну колбу для холостого опыта. В другую колбу отвесить не более 15 мэкв сложного эфира. В случае неомогенной среды в каждую колбу добавить 5 мл метанола. Если требуется повышенная температура, поместить бутылки в защитные мешки и закрыть пробками. Оставить колбы при оптимальной температуре на время, необходимое для количественного омыления (см. табл. 35). При выпадении белого осадка добавить достаточное количество дистиллированной воды для растворения соли. Такой же объем воды добавить в колбу для холостого опыта. Оттитровать содержимое каждой колбы стандартным 0,5 н. раствором соляной кислоты с фенолфталейном.

Области применения и ограничения

Этот метод применим к разнообразным сложным эфирам; в табл. 35 приведены условия реакции для некоторых из них. Метод не применим к сложным эфирам очень высокого молекулярного веса вследствие их малой растворимости. Однако низшие эфиры фталевой кислоты растворяются в присутствии изопропилового спирта как дополнительного растворителя и после этого могут быть успешно определены.

Кетоны в данном методе оказывают лишь слабое отрицательное влияние, в то время как альдегиды сильно влияют. По этой причине виниловые сложные эфиры не могут быть определены этим методом, так как продуктами их

Таблица 35

**Условия реакции омыления сложных эфиров
водным раствором едкого кали**

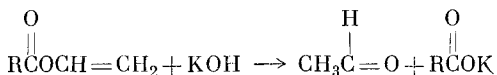
Соединение	Условия реакции		
	изопропиловый спирт, мл	температура, °C	продолжительность, мин
Бутилацетат	15	25	45
2-Бутилацетат	15	98	15
Бутилакрилат	15	25	60
Бутиролактон	—	25	15
Циклопентенилацетат	10	25	15
Дибутилмалеат	15	25	45
Дидецилфталат	40	98	60
Диэтилсульфат	20	98	15
Диметилфталат	20	98	30
Этилацетат	—	25	30
Этилацетоацетат	—	98	60
Этилформиат	—	25	15
2-Этилгексилацетат	35	98	15
3-Гептилацетат	35	98	90
Метилацетат	—	25	15
Метилметакрилат	15	98	15
4-Метил-2-пентилацетат	30	98	30
Тиодигликольдиацетат	10	25	15

омыления являются альдегиды. Органические хлориды, нитрилы и амиды мешают в этом методе, особенно при повышенных температурах. Поскольку метод основан на кислотно-основном конечном определении, в тех случаях, когда образец не нейтрален по отношению к фенол-фталейну, должны быть введены поправки.

ОМЫЛЕНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ФЕНИЛГИДРАЗИНА

Альдегиды оказывают сильное отрицательное влияние при определении сложных эфиров методами омыления, так как они реагируют с гидроокисями щелочных металлов. Этот тип помех может быть устранен, если проводить омыление в присутствии фенилгидразина. В этом случае

альдегиды превращаются в соответствующие фенилгидразоны, устойчивые по отношению к щелочам. Эта методика может быть также использована для определения сложных виниловых эфиров путем омыления [1]. Виниловые сложные эфиры реагируют с едким кали по следующему уравнению:



Образующийся во время омыления уксусный альдегид будет дальше взаимодействовать с едким кали. В присутствии фенилгидразина в основном образуется гидразон и таким образом побочная реакция устраняется.

Реагенты

Реагенты те же самые, что и в описанном ранее методе, за исключением:

Фенилгидразин, реактивной чистоты. Нельзя использовать реагент, если он стал сильно окрашен.

Методика

В каждую из двух бутылок, выдерживающих нагревание под давлением, отмерить пипеткой по 25,0 мл 1 н. раствора едкого кали. Добавить в каждую бутылку по 35 мл изопропилового спирта и 5 мл метанола. В течение 2 мин пропустить в обе бутылки ток азота. В каждую бутылку отмерить по 5 мл фенилгидразина. Сохранить одну бутылку для холостого опыта, в другую отвесить не более 15 мкг сложного эфира. Надеть на бутылки защитные мешки и закрыть бутылки. Оставить бутылки на время и при той температуре, которые необходимы для количественной реакции (см. табл. 36 для виниловых сложных эфиров). Охладить бутылки до комнатной температуры и оттитровать содержимое 0,5 н. раствором соляной кислоты с фенолфталеином.

Области применения и ограничения

Описанная методика очень эффективна в устранении помех от альдегидов при определении сложных эфиров омылением. Метод также применим к виниловым сложным эфирам, приведенным в табл. 36. Метод подвержен тем же ограничениям, обусловленным растворимостью, что и ранее обсужденный метод омыления. Помехи, возникающие в этом методе, те же, что и в предыдущем методе, за исключением того, что альдегиды и кетоны на данный метод влияния не оказывают.

Таблица 36

Условия реакции определения виниловых
сложных эфиров реакцией омыления
в присутствии фенилгидразина

Соединение	Продолжительность реакции при 98°, мин
Винилформиат	15 а)
Винилацетат	15
Винилпропионат	15
Винилбутират	60
Винилкротонат	30
Винилбензоат	60
Винил-2-этилгексаноат	60
Винилолеат	30
Винилстеарат	15

а) Проводить омыление при 25°.

ОМЫЛЕНИЕ ЕДКИМ КАЛИ В ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

Химически устойчивые и нерастворимые в воде высокомолекулярные сложные эфиры не могут быть определены в обычных средах, применяющихся для омыления. Для определения сложных эфиров такого типа может быть использована система, состоящая из едкого кали в диэтиленгликоле, так как в этих условиях 1) отпадает проблема, связанная с растворимостью, и 2) высокая температура кипения диэтиленгликоля (т. кип. 245°) обеспечивает высокую температуру процесса омыления химически устойчивых сложных эфиров.

Приведенная ниже методика является модификацией метода Шефера и Баллинга [4].

Реагенты

Едкое кали, 0,5 н. раствор в диэтиленгликоле. Растворить 33 г едкого кали реактивной чистоты в 20 мл дистиллированной воды и довести до 1 л диэтиленгликолем.

Соляная кислота, стандартный 0,5 н. раствор.

Индикатор — фенолфталеин, 1%-ный раствор в метаноле.

Методика

В две эрленмейеровские колбы (из устойчивого к действию щелочей стекла марки 24/40 Т) на 300 мл отмерить по 50,0 мл 0,5 н. едкого кали. Высушивать обе колбы одно и то же время. Сохранить одну колбу для холостого опыта, в другую отвесить не более 15 *мэв* сложного эфира. Добавить несколько стеклянных бус (нельзя пользоваться кипятильниками) в каждую колбу и соединить колбы с охлаждаемыми водой холодильниками Веста. Кипятить содержимое колб в течение времени, необходимого для количественного омыления (см. табл. 37). Отключить нагревание и дать содержимому колб охладиться до комнатной температуры.

Во время охлаждения для предотвращения попадания углекислого газа из воздуха верхний конец холодильника держать под током азота. Обмыть внутренние стенки холодильников водой. Отъединить колбы от холодильников и оттитровать содержимое колб стандартной 0,5 н. соляной кислотой с фенолфталейном.

Области применения и ограничения

В условиях реакции описанного метода при соответствующей продолжительности времени большинство сложных эфиров омыляются количественно. Однако метод следует применять только в случае крайней необходимости, так как он требует специального оборудования и не настолько точен, как обычные методы. Условия реакции для некоторых сложных эфиров высокого молекулярного веса приведены в табл. 37.

Присутствие больших количеств низко кипящих соединений может мешать определению вследствие снижения температуры кипения реакционной смеси. Эти затруднения могут быть сведены к минимуму увеличением продолжительности кипячения с обратным холодильником.

Кетоны и особенно альдегиды будут мешать в этом методе вследствие их взаимодействия с едким кали. Нитрилы, органические хлориды и амиды также мешают определению; некоторые соединения последних двух классов могут быть количественно определены этим методом. Вещества, не являющиеся нейтральными по отношению к индикатору, будут мешать при применении данного метода, если не вводить соответствующие поправки.

Таблица 37

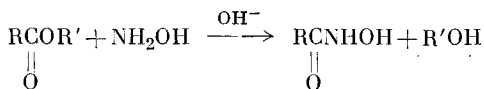
**Условия реакции омыления сложных эфиров
раствором едкого кали в диэтиленгликоле**

Соединение	Продолжительность кипячения с обратным холодильником, мин
Ди-(2-этилгексил)гекса- гидрофталат	120
Диизобутилкарбинолацетат	60
2-Этилбутил-2-этилбутират	120
2-Этилгексил-2-этил-2-гек- сеноат	60
2-Этилгексил-β-(2-этилгек- силокси)бутират	60
Триоктилфосфат	180
Трибутилфосфат	60 а)

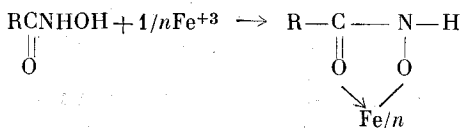
а) Перед кипячением с обратным холодильником в обе порции, с образцом и в холостой опыт, добавить 2 мл бутанола.

**КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ**

Сложные эфиры в щелочной среде реагируют с гидроксиламином с образованием соответствующих гидроксамовых кислот



Гидроксамовые кислоты реагируют с ионом трехвалентного железа с образованием окрашенных в красный цвет комплексов



Этот принцип был положен в основу колориметрического метода определения эфиров карбоновых кислот [2].

Реагенты

Едкий натр, 12,5% (вес/объем) в метаноле.

Солянокислый гидроксиламин, 12,5% (вес/объем) в метаноле.

Щелочной гидроксиламиновый реагент. Смешать равные объемы 12,5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и 12,5%-ного раствора едкого натра. Профильтровать раствор через фильтровальную бумагу. Реагент устойчив в течение 4 час.

Перхлорат железа (III), 5% (вес/объем) в этиловом спирте. Растворить 5 г хлорного железа в 10 мл 70—72%-ной хлорной кислоты и 10 мл воды. Разбавить до 100 мл этиловым спиртом. Во время разбавления охлаждать для предотвращения излишнего разогревания.

Перхлорат железа (III), 0,0057 М. Отмерить 40 мл 50%-ного раствора перхлората железа в мерную колбу на 1 л. Добавить 12 мл 70—72%-ной хлорной кислоты и довести до метки абсолютным этиловым спиртом. Этиловый спирт добавлять медленно и при охлаждении.

Методика

Отмерить 5 мл спиртового раствора сложного эфира, содержащего 1—10 ммоль сложного эфира, в эрленмейеровскую колбу на 250 мл с притертой пробкой. В другую колбу отмерить 5 мл абсолютного этилового спирта для холостого опыта. В каждую колбу поместить по 3 мл реагента — щелочного раствора гидроксиламина. Добавить в обе колбы кипятыльники и присоединить к колбам охлаждаемые водой обратные холодильники. Кипятить растворы 5 мин. Смыть содержимое колб в мерные колбы на 50 мл реагентом — 0,0057 М раствором перхлората железа (III) и довести раствором реагента до метки. Оставить колбы на 10 мин и затем определить поглощение образца, используя кювету 1 см, по сравнению с поглощением для холостого опыта, при длине волны с максимумом поглощения (приблизительно 530 мμ). Определить концентрацию сложного эфира по калибровочной кривой, построенной для определяемого эфира.

Области применения и ограничения

Данный метод имеет значение для определения низких (0,05—1 %) концентраций сложных эфиров в индифферентных растворителях. Метод применим к разнообразным сложным эфирам, некоторые из них приведены в табл. 38. Химически устойчивые сложные эфиры не могут быть успешно определены этим методом, так как условия реакции недостаточно жестки.

Железные гидроксаматы алифатических сложных эфиров поглощают в области 530 мμ, в то время как аромати-

ческие производные поглощают в области 550—560 м μ . Интенсивность окраски сложных эфиров дикарбоновых кислот вдвое больше, чем соответствующих эфиров монокарбоновых кислот.

Кислоты, большинство амидов и нитрилов не мешают определению. В условиях данного метода амиды и нитрилы не взаимодействуют с реагентом. Но наиболее активные

Таблица 38

Сложные эфиры, которые могут быть
определены колориметрическим методом
гидроксамовых кислот

Алифатические	Ароматические
<i>n</i> -Амилацетат	Бензилбензоат
<i>n</i> -Бутилацетат	<i>n</i> -Бутилбензоат
γ -Бутиролактон	Диметилизофталат
Диметилмалонат	Диметилфталат
Этилацетат	Диметилтерефталат
Этилформиат	Метилбензоат
Этилпропионат	Метил- <i>n</i> -толуат
Метил- <i>n</i> -бутират	
Метилолеат	

амиды могут оказывать отрицательное влияние. Галогенангидриды и ангидриды вступают в реакцию с реагентом и могут быть определены этим методом. Альдегиды и кетоны, реагируя с реагентом, мешают определению; правда, эти помехи могут быть сведены к минимуму увеличением концентрации гидроксиламина. Высокие концентрации воды понижают чувствительность метода, однако, если при построении калибровочной кривой использовали те же концентрации воды, относительная чувствительность сохраняется. Некоторые металлы с переменной валентностью, например медь и никель, мешают определению вследствие образования комплексов с гидроксамовыми кислотами. Ионы, которые образуют прочные комплексы с ионом трехвалентного железа, мешают определению вследствие уменьшения интенсивности окраски.

ВЫВОДЫ

Обычный метод, использующий для омыления сложных эфиров водный раствор едкого кали, является удовлетворительным для всех, кроме наиболее химически стойких и нерастворимых в воде сложных эфиров, особенно при применении дополнительного растворителя. Отрицательное влияние альдегидов и кетонов в этом методе может быть устранено включением в реакционную среду омыления фенилгидразина. В этом случае карбонильные соединения превращаются в соответствующие фенилгидразоны, устойчивые по отношению к сильным основаниям. Эта методика может быть также использована для определения виниловых сложных эфиров. Образующийся при омылении ацетальдегид превращается в фенилгидразон и дальнейшее потребление основания прекращается. Омыляющая среда, состоящая из едкого кали в диэтиленгликоле, может быть использована для определения наиболее химически стойких и нерастворимых в воде сложных эфиров. Благодаря высокой температуре реакции (т. кип. диэтиленгликоля 245°), достигаемой в условиях кипячения с обратным холодильником, большинство сложных эфиров омыляется количественно.

Для определения низких (0,05—1%) концентраций сложных эфиров следует использовать колориметрический метод гидроксамовых кислот. Эта методика мало подвержена посторонним влияниям и применима к большинству сложных эфиров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fletcher J. P., Johnson J. B., unpublished data.
2. Goddu R. F., LeBlanc N. F., Wright C. M., *Anal. Chém.*, **27**, 1251 (1955).
3. Koettstorfer J., *Z. Anal. Chem.*, **18**, 199, 431 (1879).
4. Shaefer W. E., Balling W. J., *Anal. Chem.*, **23**, 1126 (1951).

Глава 9

АНГИДРИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

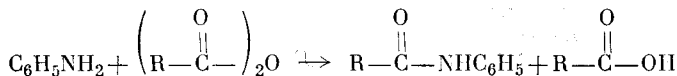
Ангидриды карбоновых кислот обычно довольно активные соединения; они легко могут быть определены при помощи реакции с веществами, содержащими активный водород.

Ангидриды могут быть гидролизрованы до кислот и таким образом определены; однако большинство ангидридов обычно содержат примеси свободных кислот, которые искажают результаты анализа. Учитывая это обстоятельство, методы определения ангидридов должны быть специфичными для ангидридов при совместном присутствии кислот.

Любой из четырех методов, приведенных в настоящей главе, будет применим для решения наиболее важных проблем, возникающих при анализе ангидридов. Три из этих методов основаны на реакции ангидрида с амином с образованием соответствующего амида и предназначены исключительно для определения макроконцентраций ангидридов. Последний метод основан на образовании гидроксамовой кислоты, которую затем определяют колориметрически. Этот метод используют для определения низких концентраций ангидридов.

МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ АНИЛИН — ЕДКИЙ НАТР

Анилин реагирует с большинством ангидридов с образованием одного эквивалента карбоновой кислоты и одного эквивалента амида



Карбоновая кислота, образующаяся по реакции, и некоторое количество свободной кислоты, обычно присутствующей в ангидриде, могут быть определены титрованием стандартным раствором едкого натра с фенолфталеином в качестве индикатора. Поскольку большинство ангидридов содержит некоторое количество свободной кислоты, в этих случаях должны быть введены поправки. Два эквивалента кислоты (из ангидрида и свободной кислоты) определяются титрованием стандартным раствором едкого натра в присутствии пиридина с индикатором фенолфталеином. Пиридин при реакции с едким натром выполняет функции катализатора и в его присутствии реакция является практически мгновенной [5].

Разница между общей кислотностью, полученной при прямом титровании в присутствии пиридина, и кислотностью после реакции с анилином служит мерой содержания ангидрида в образце. Описанный ниже метод является комбинацией метода Радклиффа и Мендофского [4] и метода Смита и Брианта [5].

Реагенты

Пиридин, свежеперегнанный. Он должен содержать менее 0,02 *мэкв/г* первичного и вторичного амина, что определяется методом с сероуглеродом, описанным в гл. 3.

Анилин, свежеперегнанный.

Стандартный 0,5 н. раствор едкого натра.

Индикатор — фенолфталеин, 1%-ный раствор в пиридине.

Методика

Реакция с анилином. В две эрленмейеровские колбы на 250 *мл* со стеклянными пробками внести по 75 *мл* перегнанного пиридина. Сохранить одну из колб для холостого опыта. В другую колбу отвесить не более 15 *мэкв* ангидрида вместе с присутствующей свободной кислотой. Добиться полного растворения образца и затем в каждую колбу добавить по 20 *мл* анилина. Выдержать 15 *мин* при комнатной температуре. В обе колбы добавить по 25 *мл* воды и оттитровать стандартным 0,5 н. раствором едкого натра с фенолфталеином в качестве индикатора.

Общая кислотность. В две эрленмейеровские колбы на 250 *мл* со стеклянными пробками поместить по 50 *мл* воды и 50 *мл* перегнанного пиридина. Сохранить одну колбу для холостого опыта, в другую отвесить не более 15 *мэкв* ангидрида с присутствующей в нем свободной кислотой. Добиться полного растворения. Для растворения малеинового ангидрида может потребоваться нагревание. При определении других твердых ангидридов, кроме ангидрида малеиновой кислоты, отвесить ангидрид в сухую колбу, растворить в 20 *мл*

пиридина и затем медленно добавить 50 мл дистиллированной воды. Оттитровать стандартным 0,5 н. раствором едкого натра с индикатором фенолфталеином.

Расчет. Разница между общей кислотностью и кислотностью после реакции с анилином служит мерой содержания ангидрида. Разница между удвоенным результатом титрования после реакции с анилином и прямым титрованием является мерой свободной кислоты.

Области применения и ограничения

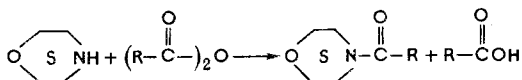
Этот метод, по-видимому, может быть применим к большинству ангидридов карбоновых кислот. Были определены ангидриды: уксусный, масляный, эндометилентетрагидрофталевый, малеиновый, фталевый, пропионовый и тетрагидрофталевый. Метод не применим к галогензамещенным ангидридам, таким, как хлоруксусный ангидрид, вследствие побочных реакций образования галогеноводородов.

Метод особенно важен для определения чистоты рафинированных ангидридов и для такого определения может быть получена точность $\pm 0,2\%$.

Метод не легко использовать для определения низких концентраций ангидрида в присутствии больших количеств кислоты, так как количество ангидрида определяется по разности.

МОРФОЛИНОВЫЙ МЕТОД

Морфолин реагирует с ангидридами с образованием соответствующих амидов и карбоновых кислот:



Этот принцип лежит в основе метода Джонсона и Функа [3], одного из наиболее общих методов, известных для определения ангидридов.

В этом методе вычисленное количество морфолина, взятого в избытке, реагирует с ангидридом в среде метанола. Количество израсходованного морфолина определяется титрованием стандартным метанольным раствором

соляной кислоты с индикатором метиловый желтый. В условиях титрования большинство карбоновых кислот и амидов, образующихся в результате реакции морфолина с ангидридом, нейтральны и не мешают определению.

Реагенты

Морфолин, приблизительно 0,5 н. раствор в метаноле.

Стандартный 0,5 н. метанольный раствор соляной кислоты. Стандартизовать по три(оксиметил)аминометану (реагент Фишера) в воде с бромкрезоловым зеленым.

Смешанный индикатор — метиловый желтый и метиленовый голубой. Растворить 1,0 г метилового желтого (*n*-диметиламиноазобензол) и 0,1 г метиленового голубого в 125 мл метанола.

Методика

В две эрленмейеровские колбы на 250 мл со стеклянными пробками отмерить по 50,0 мл 0,5 н. раствора морфолинового реагента. Сохранить одну колбу для холостого опыта, в другую отвесить не более 20 *мэкв* ангидрида. Оставить на 5 *мин* при комнатной температуре (ангидрид 2-этилгексановой кислоты требует для реакции 30 *мин*). В обе колбы добавить по 4—5 капель смешанного индикатора и оттитровать стандартным 0,5 н. метанольным раствором соляной кислоты до исчезновения зеленой окраски.

Области применения и ограничения

Метод был успешно применен для определения следующих ангидридов: уксусного, масляного, 2-этилгексанового, фталевого, пропионового и янтарного.

Метод может быть применим к ангидридам большинства карбоновых кислот, за исключением тех, которые являются производными сильных органических кислот, таких, как малеиновая и цитраконовая. В этих случаях образующаяся при реакции с морфолином кислота оказывается достаточно сильной кислотой и влияет на индикаторную конечную точку. Для устранения этих трудностей может быть использовано потенциметрическое титрование.

Этот метод имеет значение не только для анализа образцов высокой степени чистоты, но столь же успешно он может быть использован и для определения низких концентраций (0,01 %) ангидридов в присутствии соответствующих кислот. В этом случае рекомендуются 0,02 н. раствор морфолина, 0,4 н. метанольный раствор соляной кислоты и образец весом не более 10 г.

В присутствии кислот сильнее уксусной чувствительность метода снижается вследствие отрицательного влияния больших количеств этих кислот на титриметрическую конечную точку.

Отрицательное влияние в этом методе оказывают только соединения, реагирующие с морфолином с понижением его основности. К таким соединениям относятся кетен, дикетен, хлорангидриды, изоцианаты и изотиоцианаты. Этот метод может быть видоизменен для количественного определения большинства этих соединений. Вещества, которые не нейтральны в условиях титрования по отношению к индикатору, такие, как минеральные кислоты и третичные амины, будут мешать при применении этого метода, если не будут введены соответствующие поправки.

МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ МОРФОЛИН — СЕРОУГЛЕРОД

Реакция ангидридов с морфолином лежит в основе простого метода анализа смесей ангидридов и кислот [1].

В этом методе ангидрид реагирует с рассчитанным количеством взятого в избытке морфолина в растворе ацетонитрила. Свободная кислота, содержавшаяся в образце, и кислота, образующаяся при реакции ангидрида с морфолином, титруются стандартным раствором едкого натра с тимолфталейном в качестве индикатора. Добавление сероуглерода вблизи эквивалентной точки титрования превращает избыток морфолина в соответствующую дитиокарбаминовую кислоту (см. гл. 3). Последнюю затем титруют стандартным раствором едкого натра. Разница между результатами титрования холостого опыта и второго титрования в опыте с образцом характеризует содержание ангидрида. Разница между результатами первого и второго титрования служит мерой содержания свободной кислоты.

Реагенты

Сероуглерод, реактивной чистоты.

Изопропиловый спирт, 99%-ный.

Морфолин, приблизительно 0,2 н. раствор в ацетонитриле.

Стандартный 0,1 н. раствор едкого натра.

Индикатор — тимолфталейн, 1,0%-ный раствор в пиридине.

Методика

В две эрленмейеровские колбы на 250 мл со стеклянными пробками поместить по 25,0 мл 0,2 н. раствора морфолина. Сохранить одну колбу для холостого опыта, в другую отвесить не более 3,5 *мэке* кислоты и ангидрида. Выдержать при комнатной температуре 15 мин. Добавить в каждую колбу 75 мл изопропилового спирта и 5—6 капель тимолфталейна. Оттитровать стандартным 0,1 н. раствором едкого натра точно до индикаторной конечной точки, не перетитровывать. Записать объем титранта и нулевое значение бюретки. Добавить 20 мл воды к холостому опыту. Добавить в каждую колбу по 5 мл сероуглерода. Оттитровать стандартным 0,1 н. раствором едкого натра до голубой или голубовато-зеленой конечной точки, устойчивой по крайней мере 1 мин. Разница между холостым опытом и опытом с образцом при втором титровании показывает содержание ангидрида. Разница между результатами первого и второго титрования служит мерой свободного содержания кислоты.

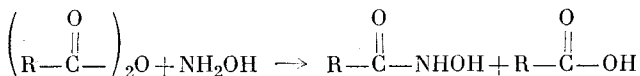
Области применения и ограничения

Этот метод был применен для определения уксусного, масляного, эндометилентетрагидрофталевого, 2-этилгексанового, малеинового, метилглутарового, фталевого, пропионового и янтарного ангидридов. Метод не применим для анализа акрилового ангидрида, так как морфолин присоединяется по двойной связи с образованием третичного амина. Хлоруксусный ангидрид не может быть анализирован этим методом вследствие побочной реакции с морфолином с выделением хлористого водорода. В дополнение следует указать, что этот метод применим для анализа смесей ангидридов и кислот, так как оба вида определений могут быть осуществлены, используя одну навеску и один и тот же титрант. Метод не применим, как и предыдущий морфолиновый метод, для определения низких концентраций ангидридов в присутствии соответствующих кислот.

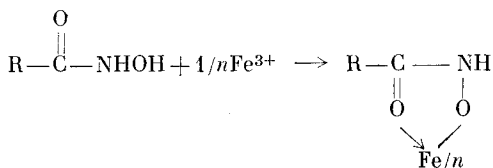
Метод подвержен тем же самым помехам, что и морфолиновый метод Джонсона и Функа [3], за исключением того, что органические кислоты в этом методе мешают количественно и третичные амины не являются основными по отношению к используемому индикатору.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ

Ангидриды реагируют с гидроксиламином по уравнению



Гидрооксамовые кислоты, образующиеся в процессе реакции, реагируют с ионами трехвалентного железа с образованием окрашенных в красный цвет комплексов



Этот принцип был положен в основу колориметрического метода определения ангидридов Годди, Ле-Блана и Райта [2]. Несмотря на то, что подобными методами могут быть определены такие соединения, как сложные эфиры, предлагаемый метод использует нейтральный гидроксиламин, который обычно не реагирует с этими соединениями.

Реагенты

Едкий натр, 12,5% (вес/объем) в метаноле.

Солянокислый гидроксиламин, 12,5 % (вес/объем) в метаноле.

Нейтральный гидроксиламин. Нейтрализовать порцию 12,5%-ного солянокислого гидроксиламина 12,5%-ным раствором едкого натра по фенолфталеину. Профильтровать раствор через фильтровальную бумагу. Реагент устойчив в течение 4 час.

Перхлорат железа (III), 5% (вес/объем) в этаноле. Растворить 5 г перхлората железа (III) в 10 мл 70—72%-ной хлорной кислоты и 10 мл воды. Разбавить до 100 мл этанолом. Во избежание излишнего разогревания во время разбавления раствор охлаждать.

Перхлорат железа (III), 0,0057 M. В мерную колбу на 1 л поместить 40 мл 5%-ного раствора перхлората железа. Добавить 12 мл 70—72%-ной хлорной кислоты и довести до метки абсолютным этанолом. Этанол добавлять медленно и при охлаждении.

Бензол, безводный. Сушить над безводным сульфатом кальция 24 час.

Методика

В эрленмейеровскую колбу на 25 мл с притертой пробкой поместить 5 мл бензольного раствора ангидрида, содержащего 0,01 — 0,001 моля ангидрида. Отмерить 5 мл сухого бензола в другую колбу, которая будет использована для холостого опыта. В каждую колбу внести по 3 мл реагента — нейтрального гидроксилamina. Добавить в каждую колбу кипятыльников и присоединить к колбам охлаждаемые водой обратные холодильники. Кипятить раствор 10 мин и затем охладить до комнатной температуры. Смыть содержимое колб в мерные колбы на 50 мл 0,0057 М раствором перхлората железа. Довести до метки раствором реагента. Оставить колбы на 10 мин и определить поглощение образца, используя кювету 1 см, по сравнению с поглощением холостого опыта при длине волны с максимальным поглощением (приблизительно 530 мμ). Определить концентрацию ангидрида по калибровочной кривой, построенной для определяемого ангидрида.

Области применения и ограничения

Этот метод был применен только к нескольким ангидридам, а именно уксусному и толуиловому; однако метод может быть применим к большинству соединений, содержащих эту функциональную группу. Метод представляет особый интерес для определения низких концентраций (0,05—0,1 %) ангидридов в растворителях, не оказывающих отрицательного влияния. Несмотря на то, что ранее описанный морфолоиновый метод также может быть использован для определения ангидридов в этих пределах концентраций, при его применении требуются значительно большие количества анализируемого вещества. Описанный метод подвержен отрицательному влиянию галогенангидридов, лактонов и легко гидролизующихся сложных эфиров, таких, как формиаты, феноловые сложные эфиры, перекисные сложные эфиры и эфиры α-галогензамещенных кислот. Альдегиды и кетоны будут мешать в этом методе, так как они взаимодействуют с реагентом; однако этот недостаток может быть устранен путем увеличения концентрации гидроксилamina. Соли переходных металлов могут оказывать отрицательное влияние вследствие образования комплексов с гидроксамовыми кислотами. Некоторые вещества, дающие комплексы с ионами трехвалентного железа, такие, как винная кислота, также мешают определению.

Карбоновые кислоты, амиды, большинство сложных эфиров и нитрилов в условиях данного метода отрицательного влияния не оказывают.

ВЫВОДЫ

Метод определения ангидридов, использующий систему анилин — едкий натр, представляет интерес для анализа образцов, содержащих большие концентрации ангидридов. Метод не применим для определения низких концентраций ангидрида в присутствии соответствующих кислот, так как содержание ангидрида определяется по разности. Для таких определений идеально подходит морфолиновый метод, поскольку в этом случае карбоновые кислоты не оказывают отрицательного влияния. Метод, использующий систему морфолин — сероуглерод, применим к большинству ангидридов и может быть использован для анализа смесей кислот и ангидридов, причем оба вида определений проводят на одной навеске образца и при использовании одного и того же титранта.

Колориметрический метод определения гидроксамовых кислот представляет интерес для установления низких (0,05—1,0%) концентраций ангидридов в растворителях, не создающих никаких помех.

ЛИТЕРАТУРА

1. Critchfield F. E., Johnson J. B., Anal. Chem., 28, 430 (1956).
2. Goddu R. F., LeBlanc N. F., Wright C. M., Anal. Chem., 27, 1251 (1955).
3. Johnson J. B., Funk G. L., Anal. Chem., 1464 (1955).
4. Radcliffe L. G., Mendofski S., J. Soc. Chem. Ind., 36, 628 (1917).
5. Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Amer. Chem. Soc., 58, 2452 (1936).

Глава 10

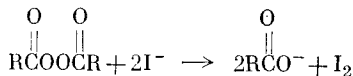
ПЕРЕКИСИ

Органические перекиси являются окислительными агентами и поэтому могут быть восстановлены. Легкость, с которой происходит восстановление, зависит от типа перекисного соединения. Некоторые из них восстанавливаются легко, в то время как другие совершенно инертны. Наиболее общие типы перекисных соединений, приведенных в порядке снижения их активности, перечислены ниже.

Перекись	Структура
Перекиси кислот	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOOH} \end{array}$
Гидроперекиси	RCH_2OOH
Перэфиры	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOOR} \end{array}$
Диацилперекиси	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{RCOOCR} \end{array}$
Диалкилперекиси	$\text{RCH}_2\text{OOCH}_2\text{R}$

Из этих типов перекисей диалкилперекиси наиболее трудно определяются обычными восстановительными агентами.

За одним исключением, методы, описанные в данной главе, основаны на восстановлении перекисей ионами йода



Образующийся в результате реакции йод определяется объемным методом, если концентрации высоки, и колори-

метрически, если концентрации низки. Упомянутый выше в качестве единственного исключения метод основан на прямом титровании церийаммонийсульфатом.

МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ ИОДИСТЫЙ НАТРИЙ — УКСУСНЫЙ АНГИДРИД

Большинство перекисей быстро и количественно реагируют с иодистым натрием в уксусном ангидриде при комнатной температуре. После завершения реакции добавляют воду и выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора. Описанный ниже метод представляет собой модификацию метода Нозаки [3].

Реагенты

Уксусный ангидрид, 99%-ный.

Иодистый натрий, реактивной чистоты.

Стандартный, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия.

Крахмал, 1%-ный раствор.

Методика

В две бутылки, выдерживающие нагревание под давлением, поместить по 10 мл уксусного ангидрида. Добавить ~ 2 г иодистого натрия в каждую бутылку и растворить. Вытеснить из бутылок воздух азотом и в одну из них отвесить не более 2,5 мэкв перекиси. Сохранить другую бутылку для холостого опыта. Закрывать бутылки и выдерживать их в течение 20 мин при комнатной температуре. Медленно охладить содержимое бутылок водой и вскрыть бутылки. Обмыть внутренние стенки каждой бутылки 100 мл дистиллированной воды и осторожно помешать круговыми движениями для осуществления гидролиза ангидрида. Оттитровать стандартным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до появления светло-коричневой окраски. Добавить 5 мл индикатора и продолжить титрование до исчезновения голубой окраски.

Области применения и ограничения

Метод с использованием иодистого натрия в уксусном ангидриде был применен для определения перекиси водорода, перекисей диацетила, дибензоила, дилауроила и надуксусной кислоты. По-видимому, метод применим для определения большинства перекисей, за исключением наиболее химически устойчивых, таких, как диалкилпе-

рекисей. В действительности, по этому методу можно определять более активные перекиси в присутствии некоторых диалкилперекисей.

Несмотря на то, что реагент окисляется кислородом воздуха, влияние воздуха в среде уксусного ангидрида несколько не больше, чем в других средах, которые были использованы при определении перекисей. Отрицательное влияние ненасыщенных соединений в среде уксусного ангидрида также минимально вследствие проведения реакции в безводной среде.

Неорганические ионы, восстанавливающиеся иодистым натрием в условиях данного метода, будут оказывать отрицательное влияние. Это влияние сводится к минимуму вследствие отсутствия воды в используемой системе.

МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ ИОДИСТЫЙ ВОДОРОД — УКСУСНАЯ КИСЛОТА

Несмотря на то, что диалкилперекиси не могут быть определены обычными методами восстановления ионами иода, эти устойчивые перекиси могут быть восстановлены постоянно кипящим (56 %-ный) раствором иодистого водорода в уксусной кислоте



Предлагаемый метод, представляющий модификацию метода Диккея и сотрудников [1], — единственный иодометрический метод, который успешно был применен для определения диалкилперекисей.

Реагенты

Уксусная кислота, ледяная.

Иодистоводородная кислота, постоянно кипящий раствор, свободный от иода. Перегнать 55—58 %-ную иодистоводородную кислоту над красным фосфором в атмосфере углекислого газа. Покипятить с обратным холодильником в течение нескольких минут и затем собрать реагент в бутылку коричневого цвета. Реагент не пригоден, если он станет бесцветным.

Дистиллированная вода, свободная от кислорода. Приготовить насыщением воды углекислым газом.

Стандартный 0,1 н. раствор тиосульфата натрия.

Индикатор — крахмал, 1 %-ный раствор.

Методика

В две бутылки, выдерживающие нагревание под давлением, поместить по 10 мл ледяной уксусной кислоты. Пропускать в бутылки в течение 5 мин ток углекислого газа. В одну из бутылок отвесить не более 2,5 *мэв* перекиси, сохранив другую для холостого опыта, и закрыть бутылки. Открыть бутылки и в каждую из них быстро добавить по 5 мл постоянно кипящего раствора иодистого водорода. Снова прикрыть бутылки, используя тефлоновую пленку толщиной 0,025 мм для предохранения каучуковых прокладок. Надеть на бутылки защитные мешки и поместить их на 2 час в водяную баню при 60°. Вынуть бутылки из бани, охладить их до комнатной температуры, снять мешки, вскрыть поочередно бутылки, добавить по 150 мл свободной от кислорода воды и немедленно оттитровать 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Добавить 2 мл индикатора близко к конечной точке и продолжить титрование до исчезновения голубой окраски.

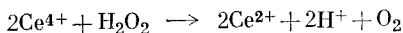
Области применения и ограничения

Благодаря сильной восстанавливающей силе системы иодистый водород — уксусная кислота этот метод применим для определения перекиси ди-*трет*-бутила. Метод можно также применять для анализа других диалкилперекисей, так как они восстанавливаются легче, чем перекись ди-*трет*-бутила. Метод можно использовать для определения других типов перекисей, однако это не рекомендуется вследствие жестких условий анализа.

Кислород оказывает отрицательное влияние на определение перекисей по данному методу и в целях обеспечения для реакции атмосферы, свободной от кислорода, необходимо применять соответствующие меры предосторожности. Ненасыщенные и другие соединения, способные восстанавливаться, также мешают анализу. По этой причине метод можно использовать только для определения наиболее химически устойчивых перекисей.

МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕРИЙАММОНИЙСУЛЬФАТА

Церийаммонийсульфат был использован для дифференциации между перекисью водорода и надуксусной кислотой [2]. Этот окисляющий агент восстанавливается перекисью водорода по следующему уравнению:



Образующийся ион церия Ce^{2+} является недостаточно сильным восстановителем для восстановления надкислот, поэтому на этот тип перекисей он не влияет. В предлагаемом методе перекись водорода титруют непосредственно стандартным раствором церийаммонийсульфата с ферроином в качестве индикатора.

Реагенты

Серная кислота, 5%-ная.

Стандартный 0,1 н. раствор церийаммонийсульфата в 5%-ной серной кислоте. Стандартизовать следующим образом: в эрленмейеровскую колбу внести 150 мл дистиллированной воды и 20 мл 15%-ного раствора иодистого калия. Отмерить в колбу 25,0 мл церийаммонийсульфата и выдержать в течение 15 мин. Оттитровать стандартным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора.

Ферроиновый индикатор. Растворить 1,458 г о-фенантролина и 0,695 г сернокислого закисного железа кристаллогидрата ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в 100 мл дистиллированной воды.

Методика

В две эрленмейеровские колбы на 250 мл со стеклянными пробками внести по 150 мл 5%-ной серной кислоты. Охладить колбы до температуры 0—10°. Добавить достаточное количество измельченного льда для поддержания этой температуры. Сохранить одну колбу для холостого опыта, в другую отвесить не более 4 *мэке* перекиси водорода. Добавить 3 капли ферроинового индикатора и оттитровать стандартным 0,1 н. раствором церийаммонийсульфата точно до исчезновения желтовато-розовой окраски.

Области применения и ограничения

Метод может быть использован для определения таких малых количеств, как 0,1% перекиси водорода в 30%-ной надуксусной кислоте. Гидроперекиси также реагируют с церийаммонийсульфатом и, вероятно, селективно могут быть определены по этому методу. Диацил- и диалкилперекиси не реагируют при пониженных температурах. Несмотря на то, что метод был применен только для определения перекиси водорода, его избирательность по отношению к гидроперекисям может иметь значение для других определений. Отрицательное влияние на определение данным методом могут оказывать соединения, восстанавливающие ионы четырехвалентного церия или окисляющие ионы двухвалентного церия.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ ИОДИСТЫЙ НАТРИЙ — УКСУСНЫЙ АНГИДРИД

Чувствительность обсужденного ранее метода с использованием системы иодистый натрий — уксусный ангидрид может быть значительно увеличена колориметрическим измерением выделившегося при восстановлении иода. Предлагаемый метод, предназначенный для определения ультрамикрskonzентраций перекисей, основан на этом принципе. По этому методу образующийся иод измеряют спектрофотометрически при 430 мμ.

Реагенты

Уксусный ангидрид, 99%-ный.

Иодистый натрий, реактивной чистоты.

Методика

В две эрленмейеровские колбы на 125 мл со стеклянными пробками поместить приблизительно по 2 г иодистого натрия. В каждую колбу внести по 20 мл уксусного ангидрида и, вращая колбу, растворить иодистый натрий. Пропустить в каждую колбу ток азота и держать колбы закрытыми, за исключением момента добавления образца. Сохранить одну из колб для холостого опыта, в другую добавить количество образца, содержащее 3—15 микромоль перекиси (а в колбу для холостого опыта — равный объем уксусного ангидрида). Выдержать колбы при комнатной температуре в течение 10 ± 2 мин. Определить поглощение образца по сравнению с раствором холостого опыта при 430 мμ, используя спектрофотометрические кюветы 1 см. Определить концентрацию перекиси по калибровочной кривой, построенной по данной перекиси. Если чистая перекись отсутствует, калибровочную кривую строят по перекиси водорода.

Области применения и ограничения

Эта модификация метода с использованием системы иодистый натрий — уксусный ангидрид, основанная на колориметрическом определении, может быть использована для определения тех же перекисей, о которых упоминалось при обсуждении объемных методов определения выделяющегося иода. Метод идеален для определения ультрамикрskonzентраций перекисей в присутствии большинства органических веществ. Он подвержен тем же ограничениям, что и объемные методы, и не может быть применен для анализа диалкилперекисей.

ВЫВОДЫ

Объемный метод определения перекисей с использованием системы иодистый натрий — уксусный ангидрид может быть использован для определения большинства типов перекисей, за исключением диалкилперекисей. Метод точен и относительно мало подвержен отрицательному влиянию других соединений. Диалкилперекиси могут быть определены восстановлением постоянно кипящим раствором иодистого водорода (56%) в уксусной кислоте. Вследствие большой восстановительной силы реагента этим методом можно определять перекиси, которые нельзя определить методом с использованием системы иодистый натрий — уксусный ангидрид. Перекись водорода и, возможно, гидроперекиси, можно анализировать в присутствии других типов перекисей прямым титрованием церий-аммонийсульфатом. Этот метод представляет значительный интерес вследствие его избирательности. Ультрамикрoконцентрации перекисей можно успешно определять колориметрическим методом с использованием системы иодистый натрий — уксусный ангидрид. Колориметрический метод следует применять в тех случаях, когда требуется высокая чувствительность производимых определений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dickey F. H., Raley J. H., Rust F. F., Treseder R. S., Vaughan W. E., Ind. Eng. Chem., 41, 1673 (1949).
2. Greenspan F. P., MacKellar D. G., Anal. Chem., 20, 1061 (1948).
2. Nozaki K., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 583 (1946)

Глава 11

СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сера существует в органических соединениях в виде разнообразных функциональных групп. Некоторые из наиболее характерных типов серусодержащих органических соединений следующие:

Тип соединения	Структура соединения
Меркаптаны	RSH
Сульфиды	RSR'
Дисульфиды	RSSR'
Сульфаты	RSO_4
Сульфонаты	RSO_3

Меркаптаны довольно реакционноспособные соединения и для их определения предложено несколько методов. Такие методы обычно основаны на реакции активного водорода сульфгидрильной группы —SH или на ее окислении в соответствующий дисульфид. В данной главе описаны два метода, применяемые наиболее часто. Первый метод основан на прямом титровании меркаптанов ионами двухвалентной ртути, в то время как второй основан на окислении меркаптанов иодом.

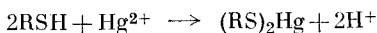
Сульфиды и дисульфиды можно окислять бромом с образованием сульфоксидов и сульфоновых кислот соответственно. Для определения этих двух классов органических серусодержащих соединений предлагается метод, основанный на прямом титровании броматом калия.

Соли щелочных металлов алкилсульфатов нейтральны, а соответствующие им кислоты (эфиры серной кислоты) являются сильными и могут быть непосредственно оттитрованы. Соли щелочных металлов алкилсульфатов могут гидролизоваться кислотами до кислого сульфата.

В данной главе описан метод, основанный на этом принципе. Сульфаты и сульфонаты более высокого молекулярного веса являются поверхностноактивными анионитами; в данном разделе книги обсуждены два метода, основанные на этом принципе. Объемный метод предназначен для определения высоких концентраций поверхностно-активных веществ, в то время как колориметрический служит для определения низких концентраций.

ТИТРОВАНИЕ МЕРКАПТАНОВ ПЕРХЛОРАТОМ РТУТИ

Меркаптаны реагируют с ионами двухвалентной ртути с образованием соответствующих недиссоциирующих меркаптидов



Этот принцип Фритц и Палмер [2] положили в основу простого и точного метода прямого титрования меркаптанов. Меркаптан растворяют в ацетоне и титруют стандартным раствором перхлората ртути с тиокетоном Михлера в качестве индикатора.

Реагенты

Перхлорат ртути, 0,05 *M* раствор. Растворить ~26 г тригидрата перхлората ртути в 1 л 0,1 *M* раствора хлорной кислоты и профильтровать. Стандартизовать по 0,05 *M* ЭДТА при pH 6 (пириidinный буфер) с индикатором тиокетоном Михлера.

Тиокетон Михлера. Растворить 0,01 г 4,4'-бис-(диметиламино)-тиобензофенона в 100 мл ацетона. Готовить свежий индикатор непосредственно перед употреблением.

Методика

В две эрленмейеровские колбы на 250 мл со стеклянными пробками поместить по 100 мл ацетона. Сохранить одну колбу для холостого опыта, в другую отвесить не более 0,6—2,0 ммоль меркаптана. Добавить в каждую колбу по 1 мл пиридина и достаточное количество тиокетона Михлера до окрашивания раствора в яркий желто-зеленый цвет. Оттитровать стандартным 0,05 *M* раствором перхлората ртути до голубой окраски.

Области применения и ограничения

Большинство первичных, вторичных и третичных меркаптанов могут быть успешно оттитрованы перхлоратом

ртути. Некоторые соединения, которые были определены таким способом, перечислены ниже [2].

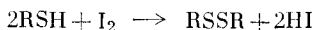
2-Меркаптобензоксазол	1-Меркаптооктадекан
<i>n</i> -трет-Бутилтиофенол	1-Меркаптооктан
<i>n</i> -Хлортиофенол	трет-Октилмеркаптан
1-Меркаптодекан	Изооктилмеркаптоацетат
Гликольдимеркаптоацетат	Тионалид
Меркаптоуксусная кислота	α -Меркаптотолуол
2-Меркаптоэтанол	Меркаптотолуол (смесь изомеров)
3-Меркаптопропионовая кислота	Меркаптоксилол (смесь изомеров)
Меркаптоянтарная кислота	

В отсутствие помех при определении очищенных меркаптанов этим методом можно получить результаты с точностью до 0,2%.

Метод относительно мало подвержен влиянию посторонних веществ. Серьезные помехи создаются элементарной серой, неорганическими сульфидами, иодидами, нитрилами и тиокарбонильными соединениями. Присутствие избыточных количеств ацетонитрила (молярное соотношение 500 : 1) и стирола (молярное соотношение 25 : 1) также мешает определению, что выражается в получении завышенных результатов. Титруемый раствор должен быть по существу нейтральным, в противном случае будут получены ошибочные результаты. Нейтрализацию следует проводить в воде или этиловом спирте перед добавлением образца в ацетон. В ацетоне в присутствии сильных кислот образуются сульфиды, которые не титруются ионами двухвалентной ртути.

ИОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВ

Некоторые меркаптаны легко окисляются иодом до соответствующих дисульфидов



Этот принцип широко был использован для определения меркаптанов. Некоторые меркаптаны могут быть непо-

средственно оттитрованы иодом, однако по наиболее часто употребляемой методике используется избыток иода и последующее титрование непрореагировавшего иода стандартным раствором тиосульфата натрия с крахмальным индикатором [4].

Реагенты

Иод, 0,1 н. раствор.

Стандартный 0,1 н. раствор тиосульфата натрия.

Индикатор — крахмал.

Методика

В две эрленмейеровские колбы на 250 мл со стеклянными пробками поместить по 50,0 мл 0,1 н. раствора иода. Сохранить одну колбу для холостого опыта, в другую отвесить не более 3 мэкв меркаптана. Добавить достаточное количество этилового спирта, чтобы образец растворился. Такой же объем этилового спирта добавить к холостому раствору. Выдержать колбы в течение 15 мин при комнатной температуре. Оттитровать стандартным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, используя крахмальный индикатор вблизи конечной точки.

Области применения и ограничения

Иодометрический метод применим для анализа большинства первичных меркаптанов, к тому же он точен и достаточно прост. Некоторые вторичные и третичные меркаптаны не могут быть определены этим методом вследствие слишком медленного или нестехиометрического окисления. Эти меркаптаны более успешно определяются методом с использованием перхлората ртути.

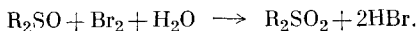
Сероводород, окисляющийся иодом, а также ненасыщенные соединения, присоединяющие иод, будут мешать при определении этим методом.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ И ДИСУЛЬФИДОВ БРОМАТОМ КАЛИЯ

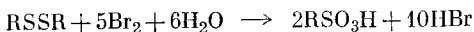
Органические сульфиды реагируют с бромом с образованием соответствующих сульфоксидов



В присутствии избытка брома сульфоксид медленно окисляется до соответствующего сульфона



Органические дисульфиды под влиянием брома также претерпевают аналогичное окисление



Этот принцип Сиггиа и Едсберг положили в основу метода определения сульфидов и дисульфидов [5]. По их методу серусодержащие соединения титруют непосредственно стандартным раствором бромата калия (выделяющий бром *in situ*), избегая таким образом избытка брома и окисления сульфоксидов до сульфонов.

Реагенты

Стандартный 0,1 н. раствор бромата калия. Растворить 2,78 г бромата калия и 10 г бромистого калия в 1 л воды. Стандартизовать по тиосульфату натрия в кислой среде путем замещения брома на иод при взаимодействии с иодистым калием.

Методика

В две эрленмейеровские колбы на 250 мл со стеклянными пробками внести по 40 мл ледяной уксусной кислоты и 10 мл воды. Сохранить одну из колб для холостого опыта, в другую отвесить не более 3 ммоль сульфида или 0,3 ммоль дисульфида. Добавить 3 мл (25 мл для дисульфидов) концентрированной соляной кислоты в каждую колбу. Оттитровать стандартным 0,1 н. раствором бромата калия до прекращения исчезновения окраски брома. Титрование дисульфидов с целью увеличения скорости окисления следует проводить в интервале температур 30—50°.

Области применения и ограничения

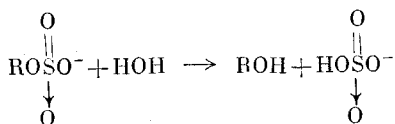
Метод был применен для определения диэтил-, ди-*n*-бутил-, диизобутил и дибензилсульфидов и этил-, *n*-бутил- и фенилдисульфидов и *l*-цистина.

Присутствие меркаптанов мешает определению по этому методу, однако они могут быть учтены введением поправок, устанавливаемых независимым определением, если меркаптана в образце содержится менее 10%. При анализе образцов, содержащих меркаптаны в большем количестве, ошибки будут большими, так как меркаптаны окисляются бромом нестехиометрически.

Ненасыщенные соединения или другие соединения, реагирующие с бромом, также мешают определению. Однако такие помехи могут быть сведены к минимуму, так как около конечной точки присутствует только небольшой избыток брома.

КИСЛЫЙ ГИДРОЛИЗ АЛКИЛСУЛЬФАТОВ

Соли монозамещенных алкилсульфатов могут гидролизываться соляной кислотой до соответствующего спирта и иона бисульфата



Этот принцип лежит в основе метода определения натрийалкилсульфатов — поверхностноактивных анионитов, имеющих большое значение [3]. В описанной модификации метода алкилсульфат гидролизуют соляной кислотой в присутствии диоксана в качестве дополнительного растворителя. Образующийся бисульфат-ион титруют стандартным раствором едкого натра, используя смешанный индикатор ализариновый красный S — национальный прочный кислый зеленый В.

Реагенты

Диоксан, перегнанный над таблетками едкого кали.

Бутил карбитол.

Соляная кислота, 6%-ный раствор в диоксане. Добавить 150 мл концентрированной соляной кислоты к 250 мл дистиллированной воды и разбавить до 1 л диоксаном.

Стандартный 0,5 н. раствор едкого натра.

Смешанный индикатор. Растворить 0,5 г ализаринового красного S и 0,14 г прочного кислого зеленого В в 50 мл дистиллированной воды.

Методика

В две бутылки, выдерживающие нагревание под давлением, внести по 10 мл диоксана. Сохранить одну бутылку для холостого опыта, в другую отвесить не более 8 мэкв алкилсульфата. Добавить

в каждую бутылку несколько капель смешанного индикатора и нейтрализовать раствор соляной кислотой или едким натром (по необходимости). Отмерить по 20,0 мл 6%-ной соляной кислоты в каждую бутылку. Закрывать бутылки, надеть на них защитные мешки и поместить в паровую баню при $98 \pm 2^\circ$ на 2 час. Вынуть бутылки из бани, охладить до комнатной температуры, вскрыть бутылки и снять мешки. Добавить 100 мл бутилкарбитола в каждую бутылку. Добавить, если необходимо, дополнительное количество индикатора и оттитровать стандартным 0,5 н. раствором едкого натра до появления голубовато-красной окраски.

Области применения и ограничения

Метод был применен для анализа следующих алкилсульфатов: 2-этилгексил-, гептадецил-, лаурил-, нонадецил- и тетрадецилсульфата. Метод также был применен для определения триэтаноламмонийтетрадецилсульфата. Другие соли моноалкилзамещенных эфиров серной кислоты без сомнения могут быть определены этим методом, если основание, с которым образована соль, имеет pK_a больше ~ 7 .

Сложные эфиры, гидролизующиеся соляной кислотой, мешают определению. Спирты низкого молекулярного веса также могут отрицательно влиять в связи с образованием в условиях определения по данному методу хлористых алкилов.

ТИТРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ СУЛЬФАТОВ И СУЛЬФОНАТОВ ЦЕТИЛПИРИДИНБРОМИДОМ

Алкилсульфаты и алкилсульфонаты высокого молекулярного веса ($> C_8$) являются поверхностноактивными анионитами и при взаимодействии с метиленовым голубым образуют растворимые в хлороформе комплексы. Поверхностноактивные катиониты, такие, как цетилпиридинбромид, замещают метиленовый голубой в комплексе, заставляя краситель переходить из хлороформенной фазы. Этот принцип лежит в основе разработанного Эптоном [1] метода прямого титрования поверхностноактивных сульфатов и сульфонов. При определении по этому методу образец вносят в двухфазную систему хлороформ — водный раствор метиленового голубого. При этом метиленовый голу-

бой концентрируется в хлороформенной фазе. Двухфазную систему титруют стандартным раствором цетилпиридинбромида до выравнивания окраски обеих фаз.

Реагенты

Метиленовый голубой, раствор. Растворить 0,05 г метиленового голубого в 1 л дистиллированной воды. Добавить 10 мл концентрированной серной кислоты и 50 г безводного сульфата натрия.

Стандартный цетилпиридинбромид, 0,005 М раствор. Перед употреблением профильтровать через бумажный фильтр марки № 42 Ватман. Стандартизовать по аэрозолю ОТ, диоктилсульфосукцинату натрия («American Cyanamid Co.»), предварительно опробованного омылением. Использовать для стандартизации методику, описанную ниже.

Методика

Приготовить водный раствор образца так, чтобы в 10 мл аликвотной части содержалось не более 0,075 мэкв поверхностноактивного анионита. Внести 10,0 мл раствора в бутылку (типа нефтяных) объемом 100 мл. Добавить 20 мл раствора метиленового голубого и 25 мл хлороформа. Закрыть бутылку и несколько секунд энергично встряхивать. Оттитровать стандартным раствором цетилпиридинбромида до перехода голубой окраски из хлороформенной фазы в водную. Добавлять реагент порциями по 1,0 мл, энергично взбалтывая после каждого добавления титранта. Продолжить титрование, добавляя реагент по каплям до наступления конечной точки. В этой точке интенсивности окраски в обеих фазах идентичны.

Области применения и ограничения

Метод применим для анализа большинства поверхностноактивных алкилсульфонатов и алкилсульфатов. Достаточная поверхностная активность, определяемая этим методом, отсутствует в алкилсульфонатах и алкилсульфатах, если в алкильной группе содержится менее 8 углеродных атомов. Ниже перечислены некоторые соединения, которые были определены этим методом.

- 4-Хлор-2-метилфеноксиэтилсульфат натрия
- 2,4-Дихлорфеноксиэтилсульфат натрия
- 2-Этилгексенилсульфонат натрия (для лучшего разделения фаз следует использовать 10 мл ацетонитрила)
- 2-Этилгексилсульфат натрия
- Гептадецилсульфат натрия
- Лаурилсульфат натрия

Нонадецилсульфат натрия

Тетрадецилсульфат натрия

Триэтаноламмонийтетрадецилсульфат

Присутствие больших количеств неорганических солей и низкомолекулярных алкилсульфонатов и алкилсульфатов мешает определению этим методом, отрицательно влияя на миграцию метиленового голубого в водную фазу. За исключением этого факта, метод относительно мало подвержен влиянию других факторов.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ СУЛЬФАТОВ И СУЛЬФОНАТОВ

Реакция метиленового голубого с поверхностноактивными алкилсульфатами или алкилсульфонатами с образованием растворимых в хлороформе комплексов [1] лежит в основе колориметрического метода определения этих соединений. При анализе колориметрическим методом поверхностноактивное соединение добавляют к двухфазной системе хлороформ — водный раствор метиленового голубого. Окрашенные комплексы мигрируют в хлороформенный слой и интенсивность окраски в слое пропорциональна количеству присутствующего поверхностноактивного сульфата или сульфоната.

Реагенты

Хлороформ, реактивной чистоты. Перед употреблением промыть водой.

Метилснвый голубой, раствор. Приготовить так же, как в предыдущем методе.

Методика

В две делительные воронки на 250 *мл* внести по 50 *мл* промытого водой хлороформа и 50 *мл* раствора метиленового голубого. Сохранить одну воронку для холостого опыта, в другую внести объем водного раствора образца, содержащий 0,5—2 μ моль анионита. Добавить равный объем воды к холостому опыту. Закрыть обе воронки и встряхнуть содержимое. Выдержать воронки в течение 15 *мин* при комнатной температуре. Определить поглощение образца по сравнению с раствором холостого опыта (хлороформенный слой) при 570 *м μ* , используя спектрофотометрическую кювету 1 *см*. Определить количество анионита по калибровочной кривой, построенной по индивидуальному соединению, если это возможно.

Области применения и ограничения

Метод применим для анализа тех поверхностноактивных алкилсульфатов и алкилсульфонатов, которые были перечислены ранее при описании титриметрического метода. Однако этот метод более чувствителен и его можно использовать для определения 10 ч. на млн. анионитов в воде, имея 10 мл образца. Метод подвержен тем же влияниям со стороны посторонних соединений, какие имеют место при титриметрическом определении.

ЛИТЕРАТУРА

1. E p t o n S. R., Trans. Faraday Soc., 44, 226 (1948).
2. F r i t z J. S., P a l m e r T. A., Anal. Chem., 33, 98 (1961).
3. G r i m s h a w A. H., Textile World., 79, 1212 (1931).
4. K i m b a l l J. W., K r a m e r R. L., R e i d E. E., J. Am. Chem. Soc., 43, 1199 (1921).
5. S i g g i a S., E d s b e r g R. L., Anal. Chem., 20, 938 (1948).

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие	5
Предисловие автора	7
 Глава 1. Введение	9
Техника анализов	10
 Глава 2. Кислоты и основания	12
Выбор кислотно-основного метода	13
Дифференциальное титрование	20
Индикаторы	31
Методы	35
 Глава 3. Азотсодержащие органические соединения	46
Амины	47
Амиды	66
Разные методы	70
 Глава 4. Карбонильные соединения и их производные	76
Методы с применением системы солянокислый гидроксил- амин — триэтаноламин	77
Метод с применением системы солянокислый гидроксил- амин — диметилэтанолламин	86
Муравьинокислый гидроксилламин	88
Меркуриметрическое определение альдегидов	93
Колориметрический метод с применением 2,4-динитрофе- нилгидразина	96
Выводы	99

Глава 5. Оксисоединения	101
Методы ацилирования	102
Методы расщепления 1,2-гликолей	114
Метод определения третичных спиртов (и диолов) бромистым водородом	118
Метод определения фенолов бромированием	120
Колориметрические методы	121
Выводы	128
Глава 6. Ненасыщенные соединения	131
Методы галогенирования	132
Морфолиновый метод	141
Метод с использованием ацетата ртути	145
Метод с использованием перхлората серебра	148
Выводы	149
Глава 7. 1,2-Эпоксисоединения	151
Метод косвенного определения эпокисей бромистым водородом	153
Метод прямого определения эпокисей бромистым водородом	157
Метод определения эпокисоединений солянокислым пиридином	160
Морфолиновый метод	163
Колориметрический метод	166
Выводы	168
Глава 8. Сложные эфиры	169
Омыление водным раствором едкого кали	169
Омыление в присутствии фенилгидразина	171
Омыление едким кали в диэтиленгликоле	173
Колориметрический метод определения гидроксамовых кислот	175
Выводы	178
Глава 9. Ангидриды карбоновых кислот	179
Метод с использованием системы анилин — едкий натр	179
Морфолиновый метод	181

Метод с использованием системы морфолин — сероугле- род	183
Колориметрический метод определения гидроксамо- вых кислот	185
Выводы	187
Глава 10. Перекиси	188
Метод с использованием системы иодистый натрий — уксусный ангидрид	189
Метод с использованием системы иодистый водород — уксусная кислота	190
Метод с использованием церийаммонийсульфата	191
Колориметрический метод с использованием системы иоди- стый натрий — уксусный ангидрид	193
Выводы	194
Глава 11. Серусодержащие соединения	195
Титрование меркаптанов перхлоратом ртути	196
Иодометрический метод определения меркаптанов . . .	197
Метод определения сульфидов и дисульфидов броматом ка- лия	198
Кислый гидролиз алкилсульфатов	200
Титрование поверхностноактивных сульфатов и сульфо- натов цетилпиридинбромидом	201
Колориметрический метод определения поверхностноак- тивных сульфатов и сульфонов	203

Ф. Критчфилд
АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП
В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Редакторы *Н. А. Дубровская*

и *И. Н. Лаврова*

Обложка художника *А. Д. Смелякова*

Художественный редактор *Е. И. Вескова*

Технический редактор *Л. П. Кондюкова*

Корректоры *И. М. Елисон*

и *Л. Д. Нучерова*

Сдано в производство 30/IX 1965 г.

Подписано к печати 2/XI 1965 г.

Бумага $84 \times 108 \frac{1}{32} = 3.25$ бум. л.
10,9 печ. л. Уч.-изд. л. 10,1 Изд. № 3/3113

Цена 71 коп. Зак. 1270

(Темплан 1966 г. Изд-ва «МИР»,
пор. № 111)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16

Главполиграфпрома

Государственного комитета

Совета Министров СССР по печати

Москва, Трехпрудный пер., 9

Отпечатано в типографии ЦИНТИлегпрома
с набора типографии № 16
«Главполиграфпрома»