

Н. Д. ЧЕРОНИС, Т. С. МА

*Микро-  
и полумикрометоды  
органического  
функционального  
анализа*



*Organic Functional*

*Group Analysis*

*by Micro and Semimicro Methods*

---

**NICHOLAS D. CHERONIS**

*Late Professor of Chemistry  
Brooklyn College  
City University of New York*

**T. S. MA**

*Professor of Chemistry  
Brooklyn College  
City University of New York*

INTERSCIENCE PUBLISHERS

A DIVISION OF JOHN WILEY & SONS, INC.

NEW YORK · LONDON · SYDNEY

Н. Д. ЧЕРОНИС, Т. С. МА

*Микро-  
и полумикрометоды  
органического  
функционального  
анализа*

---

*Перевод с английского языка  
доктора химических наук  
А. Л. ЛИБЕРМАНА*

*Под редакцией  
доктора химических наук,  
профессора В. А. КЛИМОВОЙ*

МОСКВА  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1973

Черонис Н. Д., Ма Т. С.

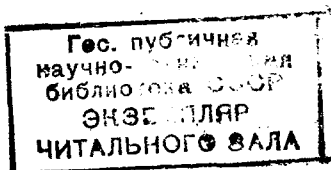
- Ч 21 Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. Пер. с англ. яз., под ред. д-ра хим. наук, проф. В. А. Климовой. М., «Химия», 1973.

576 с.; 30 табл.; 85 рис.; список литературы 2772 ссылки.

Книга представляет собой монографию по микро- и полумикрометодам органического функционального анализа. В ней рассмотрены некоторые теоретические положения и общие вопросы аналитической практики, подробно описаны принципы аналитических методов, их возможности и ограничения. В практической части книги приведены 52 методики определения разнообразных функциональных групп.

Книга предназначена для органиков-синтетиков, в задачу которых входит анализ вновь синтезированных соединений, и для химиков-аналитиков, занятых в органическом анализе. Она может служить также учебным пособием по органическому анализу для учащихся вузов и техникумов химических и биохимических специальностей.

Ч 0255-169  
050(01)-73 23-73



Редактор Л. Н. Ларичева  
Технический редактор Г. И. Косачева  
Художник Н. В. Носов  
Корректор Т. А. Палладина

Слано в набор 14/III 1973 г. Подп. в печ. 25/VI 1973 г.  
Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Тип. бум. № 2. Усл.-печ. л. 36. Уч.-изд. 40,72 л.  
Тираж 6700 экз. Зак. 560. Изд. № 163. Цена 3 р. 38 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромьнка, 23.

Орденa Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2 имени Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

# СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Из предисловия автора . . . . .	15
<b>ЧАСТЬ ПЕРВАЯ</b>	
<b>ПРИНЦИПЫ И ТЕХНИКА</b>	
<b>Глава 1. Введение . . . . .</b>	<b>17</b>
Органический анализ . . . . .	17
Функциональные группы . . . . .	18
Проблемы, рассматриваемые функциональным анализом . . . . .	18
<i>Литература</i> . . . . .	33
<b>Глава 2. Классификация и пределы применимости аналитических методов . . . . .</b>	<b>34</b>
Основы классификации . . . . .	34
Классификация методов . . . . .	35
Микрохимические единицы . . . . .	36
Преимущества микрометодов . . . . .	37
Руководящие принципы микроаналитической техники . . . . .	38
<i>Литература</i> . . . . .	42
<b>Глава 3. Химические основы определения функциональных групп . . . . .</b>	<b>43</b>
I. Кислотно-основные реакции . . . . .	44
II. Окислительно-восстановительные реакции . . . . .	53
III. Определение образующейся или поглощающейся воды . . . . .	59
IV. Определение газов . . . . .	61
V. Образование осадков . . . . .	65
VI. Образование окрашенных продуктов . . . . .	71
<i>Литература</i> . . . . .	74
<b>Глава 4. Влияние строения молекулы на реакции, используемые для функционального анализа . . . . .</b>	<b>75</b>
Общие сведения . . . . .	75
Выбор аналитических реагентов . . . . .	77
Влияние радикала на реакционную способность функциональной группы . . . . .	79
Увеличение скорости реакции . . . . .	82
<i>Литература</i> . . . . .	83
<b>Глава 5. Общая аналитическая техника . . . . .</b>	<b>83</b>
Взвешивание . . . . .	83
Применение обычных аналитических весов и полумикровесов для работы в микромасштабе . . . . .	83
Микровесы . . . . .	84

Взвешивание твердых веществ . . . . .	89
Взвешивание полутвердых веществ и масел . . . . .	91
Взвешивание жидких веществ . . . . .	92
Измерение объемов . . . . .	93
Бюретки . . . . .	93
Пипетки и шприцы . . . . .	95
Техника микротитрования . . . . .	96
Титриметрические операции с субмикrogramмовыми количествами . . . . .	96
Нагревание . . . . .	97
Горелки . . . . .	97
Бани с постоянной температурой . . . . .	97
Нагревание в запаянных стеклянных трубках . . . . .	98
Размешивание, дробление и растирание . . . . .	99
Размешивание . . . . .	99
Дробление и растирание малых количеств образцов . . . . .	99
Фильтрование и перенос . . . . .	99
Значение числа переносов при работе с малыми количествами . . . . .	99
Фильтрование . . . . .	100
Подготовка образца . . . . .	101
Очистка . . . . .	101
Сушка . . . . .	102
<i>Литература</i> . . . . .	103

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### КРИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП . . . . . 104

#### *Глава 6. Кислородные функциональные группы. Часть I . . . . . 104*

I. Ацетальная функция . . . . .	106
А. Общие сведения . . . . .	106
Б. Определение алкоксильных групп с помощью иодистоводородной кислоты . . . . .	106
В. Определение, основанное на гидролизе . . . . .	106
II. Функция ангидрида кислоты . . . . .	108
А. Общие сведения . . . . .	108
Б. Определение с помощью кислотно-основных реакций . . . . .	108
В. Определение, основанное на реакции с морфолином . . . . .	109
Г. Определение, основанное на реакции с замещенными анилинами . . . . .	109
Д. Определение, основанное на реакции со щавелевой кислотой . . . . .	110
Е. Колориметрические методы . . . . .	111
III. Функция галогенангидрида кислоты . . . . .	111
А. Общие сведения . . . . .	111
Б. Определение галогенид-иона . . . . .	112
В. Определение с помощью кислотно-основных реакций . . . . .	112
Г. Колориметрическое определение . . . . .	113
IV. Ацильная функция . . . . .	113
А. Общие сведения . . . . .	113
Б. Методы, основанные на гидролизе . . . . .	113
В. Газохроматографический метод . . . . .	119
Г. Колориметрические методы . . . . .	119
V. Алкоксильная функция . . . . .	120
А. Общие сведения . . . . .	120
Б. Отщепление алкоксильной группы . . . . .	120
В. Приборы для определения алкоксильной группы . . . . .	124
Г. Очистка алкилиодидов от иодистого водорода и иода . . . . .	128
Д. Определение алкилиодидов . . . . .	129
Е. Определение метоксильной, этоксильной и других алкоксильных групп при их совместном присутствии . . . . .	131
Ж. Помехи при определении алкоксильных групп . . . . .	133

З. Специальные методы определения метоксильной группы	133
И. Определение оксалкиленовой функции	133
VI. Карбонильная функция	134
А. Общие сведения	134
Б. Методы, основанные на реакциях присоединения	135
В. Колориметрические методы	141
Г. Методы, основанные на восстановлении	142
Д. Методы, основанные на окислении	143
Е. Раздельное определение альдегидов и кетонов	145
Ж. Специальные методы	146
VII. Углеводная функция	147
А. Общие сведения	147
Б. Методы, основанные на окислении	147
В. Методы, основанные на восстановлении	150
Г. Колориметрические методы	151
Д. Разные методы	152
Литература	152
<b>Глава 7. Кислородные функциональные группы. Часть II</b>	<b>158</b>
I. Карбоксильная функция	158
А. Общие сведения	158
Б. Методы, основанные на кислотных свойствах	158
В. Методы, основанные на декарбоксилировании	159
Г. Методы, основанные на этерификации	160
Д. Разные химические методы	160
Е. Колориметрические методы	161
II. Эпоксидная функция	161
А. Общие сведения	161
Б. Методы, основанные на расщеплении и присоединении	162
В. Методы, основанные на конверсии эпоксидной группы в альдегидную	164
Г. Разные химические методы	165
Д. Физические методы	165
III. Сложноэфирная функция	166
А. Общие сведения	166
Б. Определение сложных эфиров органических кислот	166
В. Определение лактонной функции	171
Г. Определение сложных эфиров азотсодержащих кислот	172
Д. Определение сложных эфиров серной и фосфорной кислот	173
IV. Гидроксильная функция	174
А. Общие сведения	174
Б. Методы определения изолированной гидроксильной группы	174
В. Методы определения нескольких одновременно присутствующих в молекуле гидроксильных групп	182
Г. Специальные методы определения некоторых оксисоединений	185
Д. Физические методы	187
V. Метилendiокси-функция	188
А. Общие сведения	188
Б. Весовые методы	189
В. Колориметрические методы	190
Г. Физические методы	190
VI. Перокси-функция	191
А. Общие сведения	191
Б. Иодометрические методы	191
В. Определение с другими восстановителями	194
Г. Разные химические методы	195
Д. Колориметрические методы	196
Е. Физические методы	197
VII. Хинонная функция	197
А. Общие сведения	197



Б. Титриметрические методы . . . . .	198
В. Газометрические методы . . . . .	199
Г. Колориметрические и физические методы . . . . .	200
VIII. Соли органических кислот . . . . .	200
А. Общие сведения . . . . .	200
Б. Методы, основанные на озолении . . . . .	201
В. Методы, основанные на выделении органической кислоты . . . . .	201
Г. Ацидиметрические методы . . . . .	203
Д. Специальные методы . . . . .	204
Литература . . . . .	204
<b>Глава 8. Азотсодержащие функциональные группы . . . . .</b>	<b>211</b>
I. Алкилимино-функция . . . . .	211
А. Общие сведения . . . . .	211
Б. Приборы для определения алкилимино-функции . . . . .	212
В. Определение образовавшегося алкилиодида . . . . .	214
Г. Раздельное определение алкокси- и алкилимино-функций . . . . .	215
II. Амино-функция . . . . .	215
А. Общие сведения . . . . .	215
Б. Методы, основанные на ацетилировании . . . . .	216
В. Методы, основанные на нитрозировании . . . . .	216
Г. Методы, основанные на образовании оснований Шиффа . . . . .	220
Д. Методы осаждения . . . . .	221
Е. Разные методы . . . . .	222
Ж. Специальные методы определения $\alpha$ -аминокислот . . . . .	224
З. Колориметрические методы . . . . .	226
III. Функции аммония . . . . .	229
А. Общие сведения . . . . .	229
Б. Методы ацидиметрического титрования . . . . .	229
В. Методы алкалиметрического титрования . . . . .	230
Г. Весовые методы . . . . .	230
Д. Методы определения соединений четвертичного аммония . . . . .	231
Е. Колориметрические методы . . . . .	233
IV. Азидо-, циано- и изоциано-функции . . . . .	234
А. Общие сведения . . . . .	234
Б. Определение азидо-функции . . . . .	235
В. Определение циано-функции . . . . .	235
Г. Определение изоциано-функции . . . . .	237
Д. Разные химические методы определения азидо-, циано- и изоциано-функций . . . . .	238
Е. Колориметрические и физические методы . . . . .	239
V. Азо-, диазо-, азокси- и гидразо-функции . . . . .	240
А. Общие сведения . . . . .	240
Б. Определение азо-функции . . . . .	241
В. Определение диазо-функции . . . . .	243
Г. Специальные методы определения солей арилдиазония . . . . .	244
Д. Специальный метод определения диазометана . . . . .	245
Е. Определение ароматических диазосоединений методом бромирования . . . . .	245
Ж. Определение азокси-функции . . . . .	246
З. Определение гидразо-функции . . . . .	246
И. Разные методы определения азо-, диазо-, азокси- и гидразо-функций . . . . .	247
VI. Амидная, лактамная и имидная функции . . . . .	248
А. Общие сведения . . . . .	248
Б. Определение амидной функции карбоновых кислот . . . . .	249
В. Определение лактамной функции . . . . .	252
Г. Определение имидной функции . . . . .	252
Д. Разные химические методы определения амидной и имидной функций . . . . .	253

Е. Колориметрические и физические методы определения амидов и имидов	254
VII. Функции гетероциклического азота	255
А. Общие сведения	255
Б. Титриметрические методы	255
В. Использование метода Кьельдаля	260
Г. Метод, основанный на алкилировании	261
Д. Весовые методы	261
Е. Газометрические методы	262
Ж. Колориметрические методы	262
З. Физические методы	263
VIII. Гидразинная, гидразидная и семикарбазидная функции	263
А. Общие сведения	263
Б. Газометрические методы	264
В. Титриметрические окислительные методы	265
Г. Титриметрические восстановительные методы	268
Д. Разные химические методы	269
Е. Колориметрические методы	269
Ж. Физические методы	270
IX. Изоцианатная и изотиоцианатная функции	270
А. Общие сведения	270
Б. Методы, основанные на присоединении по $\text{—NC—}$ связи	270
В. Разные химические методы	272
Г. Колориметрические методы	273
Д. Физические методы	273
X. Нитро-, нитрозо- и N-окисные функции	274
А. Общие сведения	274
Б. Восстановительные методы	274
В. Разные титриметрические методы	279
Г. Газометрические методы	282
Д. Весовые методы	283
Е. Колориметрические методы	283
Ж. Физические методы	284
XI. Уреидная и уретановая функции	284
А. Общие сведения	284
Б. Неводная титриметрия	285
В. Водная титриметрия	285
Г. Газометрические методы	286
Д. Весовые методы	287
Е. Колориметрические методы	287
Литература	288
<b>Глава 9. Серосодержащие функциональные группы</b>	<b>299</b>
I. Меркапто-функция	300
А. Общие сведения	300
Б. Титриметрические методы, основанные на образовании меркап-тидов	300
В. Титриметрические методы, основанные на окислении	301
Г. Газометрические методы	303
Д. Разные методы	303
Е. Колориметрические методы	304
II. Сульфидная и дисульфидная функции	305
А. Общие сведения	305
Б. Титриметрические методы, основанные на окислении	305
В. Методы определения дисульфидов, основанные на осаждении	306
Г. Определение дисульфидов, основанное на восстановлении	307
Д. Специальные методы	307
Е. Колориметрические и физические методы	309
III. Сульфиновая и сульфо-функции	310
А. Общие сведения	310

Б. Алкаиметрические методы . . . . .	310
В. Определение сульфидной функции . . . . .	310
Г. Определение сульфо-функции . . . . .	311
Д. Разные химические методы . . . . .	313
Е. Колориметрические и физические методы . . . . .	314
IV. Сульфамидная функция . . . . .	314
А. Общие сведения . . . . .	314
Б. Титриметрические методы . . . . .	314
В. Газометрические методы . . . . .	316
Г. Специальные методы определения аминобензолсульфамидов . . . . .	317
V. Сульфонная и сульфоксидная функции . . . . .	318
А. Общие сведения . . . . .	318
Б. Методы, основанные на конверсии в сульфаты или сульфиды . . . . .	318
В. Определение сульфоксидов . . . . .	319
Г. Колориметрические методы . . . . .	321
Д. Физические методы . . . . .	322
VI. Тиоцианатная и тиомочевинная функции . . . . .	322
А. Общие сведения . . . . .	322
Б. Титриметрические методы определения тиоцианатной функции . . . . .	322
В. Титриметрические методы определения тиомочевинной функции . . . . .	324
Г. Разные методы определения тиомочевинной функции . . . . .	326
Д. Колориметрические и физические методы . . . . .	327
VII. Функции ксантогеновых кислот, сложных эфиров тиокислот и дитиокарбаматов . . . . .	328
А. Общие сведения . . . . .	328
Б. Определение ксантогенатной функции . . . . .	328
В. Определение сложных эфиров тиокислот . . . . .	330
Г. Определение дитиокарбаматной функции . . . . .	330
<i>Литература</i> . . . . .	330
<b>Глава 10. Непредельные функциональные группы . . . . .</b>	<b>335</b>
I. Алкенная функция . . . . .	335
А. Общие сведения . . . . .	335
Б. Методы, основанные на присоединении галогенов . . . . .	336
В. Методы, основанные на присоединении водорода . . . . .	343
Г. Методы, основанные на присоединении солей ртути . . . . .	347
Д. Разные химические методы . . . . .	349
Е. Специальные методы определения алкенной функции, расположенной рядом с электроноакцепторной группой . . . . .	352
Ж. Специальные методы определения сопряженных двойных связей . . . . .	353
З. Колориметрические методы . . . . .	354
И. Физические методы . . . . .	354
II. Алкинная функция . . . . .	354
А. Общие сведения . . . . .	354
Б. Методы, основанные на присоединении «реагентов на ненасыщенность» . . . . .	355
В. Специфические реагенты на алкины . . . . .	356
Г. Определение алкинного водорода . . . . .	357
Д. Колориметрические методы . . . . .	359
III. Алкилиденная, бензилиденная, кетенная и концевая метиленовая группы . . . . .	360
А. Общие сведения . . . . .	360
Б. Определение изопропилиденной группы . . . . .	360
В. Определение бензилиденной группы . . . . .	362
Г. Определение кетенов . . . . .	362
Д. Определение концевой метиленовой группы . . . . .	363
Е. Колориметрические и физические методы . . . . .	364
<i>Литература</i> . . . . .	365

Глава II. Разные функциональные группы . . . . .	369
I. Кислотные функции, определяемые кислотно-основной титриметрией	369
А. Общие сведения . . . . .	369
Б. Аппаратура и техника микротитрования . . . . .	370
В. Растворители . . . . .	373
Г. Титранты . . . . .	374
Д. Определение точки эквивалентности . . . . .	376
Е. Область применения алкалометрии . . . . .	380
II. Кислотные функции, определяемые по активному водороду . . . . .	381
А. Общие сведения . . . . .	381
Б. Использование реактива Гриньяра . . . . .	382
В. Использование алюмогидрида лития . . . . .	388
Г. Разные методы . . . . .	390
III. Основные функции, определяемые кислотно-основной титриметрией	391
А. Общие сведения . . . . .	391
Б. Ацидиметрические методы . . . . .	392
В. Неводные растворители . . . . .	394
Г. Титранты . . . . .	395
Д. Определение точки эквивалентности . . . . .	397
Е. Область применения ацидиметрии . . . . .	401
IV. Углеводородные функции . . . . .	402
А. Общие сведения . . . . .	402
Б. Определение активной метиленовой группы . . . . .	402
В. Определение С-метиленовой группы . . . . .	403
Г. Определение фенильной группы . . . . .	407
Д. Колориметрические методы . . . . .	408
Е. Физические методы . . . . .	408
V. Фенольная функция . . . . .	409
А. Общие сведения . . . . .	409
Б. Методы, основанные на галогенировании . . . . .	410
В. Разные титриметрические методы . . . . .	414
Г. Весовые методы . . . . .	415
Д. Газометрические методы . . . . .	415
Е. Калориметрические методы . . . . .	416
Ж. Физические методы . . . . .	417
VI. Органические мышьяксодежащие функции . . . . .	418
А. Определение переводом в арсенаты . . . . .	418
Б. Осаждение металлических солей арсоновых кислот . . . . .	418
В. Колориметрическое определение солей арсоновых кислот . . . . .	418
VII. Органические борсодежащие функции . . . . .	418
А. Определение алкильных и арильных соединений бора . . . . .	418
Б. Определение алкилбороксинов и алкилоксиборанов . . . . .	419
В. Определение продуктов присоединения к трибромиду бора . . . . .	419
VIII. Органические галогенсодежащие функции . . . . .	420
А. Определение соединений, содержащих ионизирующиеся атомы галогенов . . . . .	420
Б. Определение соединений, содержащих галоген при $\alpha$ -углеродном атоме . . . . .	420
В. Определение винилгалогенидов . . . . .	421
Г. Определение соединений, содержащих положительные атомы галогенов . . . . .	422
Д. Газо-жидкостная хроматография органических галогенидов . . . . .	422
Е. Колориметрическое определение четыреххлористого углерода . . . . .	422
IX. Органические ртутьсодежащие функции . . . . .	423
А. Весовой метод, основанный на определении металлической ртути . . . . .	423
Б. Титриметрическое определение ионов ртути . . . . .	423
В. Титриметрическое определение функций алкил- и арилртути . . . . .	424

X. Органические фосфорсодержащие функции . . . . .	424
А. Общие сведения . . . . .	424
Б. Титриметрические методы . . . . .	425
В. Весовые методы . . . . .	427
Г. Разные методы . . . . .	427
XI. Органические кремнийсодержащие функции . . . . .	428
А. Общие сведения . . . . .	428
Б. Определение алкоксильных групп, связанных с кремнием . . . . .	428
В. Определение органических хлорсиланов . . . . .	428
Г. Неводное титрование . . . . .	429
Д. Физические методы . . . . .	429
XII. Определение воды в органическом функциональном анализе . . . . .	430
А. Общие сведения . . . . .	430
Б. Определение выпариванием . . . . .	431
В. Использование реактива Фишера . . . . .	431
Г. Гидролитические методы . . . . .	434
Д. Разные методы . . . . .	435
<i>Литература</i> . . . . .	436

### ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

#### АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ

448

#### Глава 12. Микроопределение функциональных групп в обычном оборудовании 448

Введение . . . . .	448
Техника микроопределения функциональных групп . . . . .	448
Пример 1. Микроопределение кислотных функций титрованием в водной среде . . . . .	448
Пример 2. Микроопределение основных функций титрованием в водной среде . . . . .	452
Пример 3. Микроопределение основных функций титрованием в неводной среде . . . . .	453
Пример 4. Микроопределение солей и некоторых сернистых соединений титрованием хлорной кислотой . . . . .	457
Пример 5. Микроопределение гидроксильной функции ацетилированием . . . . .	459
Пример 6. Полу-микроопределение карбонильной функции оксимированием . . . . .	463
Пример 7. Микроопределение карбонильной функции по образованию гидразона . . . . .	465
Пример 8. Полу-микроопределение альдегидов и метилкетонов присоединением бисульфита натрия . . . . .	468
Пример 9. Колориметрическое определение формальдегида действием хроматроповой кислоты . . . . .	470
Пример 10. Микроопределение метилendioкси-функции разложением сильной кислотой . . . . .	471
Пример 11. Микроопределение 1,2-гликолей и углеводов периодатным окислением . . . . .	472
Пример 12. Полу-микроопределение эквивалента омыления или числа омыления . . . . .	475
Пример 13. Микроопределение ацильной функции гидролизом и последующим ионным обменом . . . . .	478
Пример 14. Микроопределение фенолов бромированием . . . . .	480
Пример 15. Микроопределение олефиновой ненасыщенности бромид-броматным методом . . . . .	483
Пример 16. Микроопределение $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот и их производных действием комплекса брома с бромидом натрия . . . . .	485
Пример 17. Микроопределение олефиновой ненасыщенности действием ацетата ртути . . . . .	488

Пример 18. Микроопределение ацетиленовых соединений неводным титрованием	490
Пример 19. Микроопределение органических перекисей иодометрическим методом	492
Пример 20. Микроопределение ангидридов кислот по образованию анилидов	495
Пример 21. Микроопределение ангидридов кислот непрямым бромированием	497
Пример 22. Микроопределение меркапто-функции иодометрическим методом	499
Пример 23. Микроопределение сульфидной и дисульфидной функций бромометрическим методом	500
Пример 24. Микроопределение тиомочевины и тиосемикарбазида гипоиодитным окислением	503
Пример 25. Микроопределение гетероциклических оснований (алкалоидов) весовым методом	505
Пример 26. Микроопределение солей четвертичных аммониевых оснований весовым методом	506
Пример 27. Микроопределение солей четвертичных аммониевых оснований титриметрическим методом	507
Пример 28. Микроопределение изоцианатной и изотиоцианатной функций взаимодействием с бутиламином	508
Пример 29. Микроопределение сульфонов и сульфоксилатов щелочных металлов методом озонения	510
Пример 30. Микроопределение фосфорсодержащих функций колориметрическим методом	512

### Глава 13. Микроопределение функциональных групп с помощью специальной аппаратуры . . . . . 515

Введение . . . . .	515
Некоторые указания о выборе и эксплуатации специальной аппаратуры . . . . .	515
Техника микроопределения функциональных групп . . . . .	517
Пример 31. Микроопределение метоксильной и этоксильной функций	517
Пример 32. Микроопределение слабых кислот неводным титрованием	521
Пример 33. Микроопределение карбонильной функции газометрическим методом	524
Пример 34. Микроопределение amino-функции обычным методом Кьельдаля	527
Пример 35. Микроопределение нитро- и нитрозо-функций модифицированным методом Кьельдаля	531
Пример 36. Микроопределение первичной amino-функции газометрическим методом	533
Пример 37. Микроопределение нитро- и нитрозо-функции восстановлением хлоридом титана (III)	536
Пример 38. Микроопределение N—N связей в ароматических соединениях восстановлением хлоридом титана (III)	540
Пример 39. Микроопределение гидразинной функции газометрическим методом	542
Пример 40. Микроопределение активного водорода с помощью алюмогидрида лития	544
Пример 41. Одновременное микроопределение енольной и кетонной функций с помощью реактива Гриньяра	546
Пример 42. Микроопределение ацильной функции методом Куна и Рота	550
Пример 43. Микроопределение метильной боковой группы окислением хромовой кислотой	552
Пример 44. Микроопределение карбоксильной функции декарбоксилированием . . . . .	554

Пример 45.	Микроопределение алкеной функции каталитическим гидрированием; метод I . . . . .	556
Пример 46.	Микроопределение алкеной функции каталитическим гидрированием; метод II . . . . .	560
Пример 47.	Микроопределение первичной амино-функции в аминокислотах энзиматическим методом . . . . .	561
Пример 48.	Микроопределение алифатической гидроксильной функции акваметрическим методом . . . . .	564
Пример 49.	Микроопределение хинона восстановлением хлоридом титана (III) . . . . .	567
Пример 50.	Микроопределение меркапто-функции амперометрическим титрованием . . . . .	569
Пример 51.	Микроопределение сульфоксидной функции с помощью микроредуктора Джоунса . . . . .	570
Пример 52.	Раздельное определение алкимино-групп методом газожидкостной хроматографии . . . . .	573

*Уважаемый читатель!*

На стр. 258 (22 строка снизу) вместо напечатанной строки «и навески образца в 0,5—3 мг. Токар и Шимоньи<sup>266</sup> предложили» следует читать «растворе (раздел VIII-Г гл. 7). Так, Денъеш и Сас<sup>267</sup>».

## ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА

Эта книга написана с позиции микрохимии, которая может быть названа разделом химии, занимающимся принципами и техникой использования минимального количества рабочего материала для получения желаемой химической информации. В настоящее время минимальным количеством вещества, достаточным для определения функциональной группы в простом органическом соединении (с молекулярным весом менее 600), считается навеска, содержащая около 0,1 мг-экв этой функции. Однако такой предел оштен, и перед химиком стоит задача сдвинуть эту границу вниз. Кроме того, количество, равное 0,1 мг-экв, не может служить однокрово хорошей мерой для любого рабочего материала. Действительно, чтобы взять такое количество вещества, потребуется довольно большая навеска при определении концевых групп в полимерах или фенольных функций в природных продуктах. Но эти вопросы явятся темой другой книги, которая должна быть посвящена органическому функциональному микроанализу комплексных и сложных систем.

Готовя настоящую книгу к публикации, я стремился уделять особое внимание нуждам органика-синтетика, а не только органика-аналитика. Теоретические основы функционального группового анализа изложены в первой части книги, а исчерпывающий критический обзор всех доступных микрометодов дан во второй части. Исследователь, не собирающийся сам проводить определение, может познакомиться с принципами, применимостью и ограничениями метода, который был или будет использован при анализе его образца. Следует подчеркнуть, что ни один метод или методика не могут дать беспорные результаты для всех соединений, содержащих данную группу. Автор надеется, что у синтетика появится возможность правильно оценивать результаты анализов, каким бы из описанных в книге методов он не воспользовался. Во второй части, посвященной обзору методов, приведены многочисленные библиографические ссылки, так что читатель может обратиться к оригинальной литературе, если возникнет такая необходимость.



Детальные указания для лабораторной работы даны в третьей части, состоящей из двух глав. В гл. 12 приведены методики, для выполнения которых не требуется специальная аппаратура. Это позволяет сразу приступить к определениям. Все методики, связанные с использованием специальной аппаратуры, рассмотрены в гл. 13, так что химик может выяснить в ней, что ему следует приобрести заблаговременно. В третьей части книги, в которой даются детальные экспериментальные указания, литературные ссылки не приводятся. Желающие полностью разобраться в избранном методе и сравнить его с другими могут обратиться к соответствующему разделу теоретической части.

Я убежден, что всем студентам старших курсов, намеревающимся специализироваться в области органической химии, необходим практикум по функциональному анализу. При проведении такого практикума можно рекомендовать настоящую книгу в качестве учебника для ознакомления с химическими принципами и с техникой работы. Я думаю, что количественный органический функциональный микроанализ могут успешно проводить все химики, имеющие опыт в измерении массы и объема.

В течение последних двенадцати лет авторы этой книги были заняты научными исследованиями по проблеме органического функционального микроанализа. В программу входили как проверка существующих, так и разработка новых микрометодов. Аспирантам давались диссертационные темы в области количественного определения функциональных групп; каждому поручалось исследование одной или двух органических функциональных групп, и он был ответственным за критическое изучение пределов применимости и недостатков различных методов определения этих функций. Проверялись видоизменения аппаратуры и методики, там, где это было возможно, внедрялись новые принципы анализа. Параллельно студентам была предоставлена возможность прохождения практических занятий, в ходе которых оценивались эти микрометоды. Значительная часть книги основывается на результатах и опыте этой работы.

Т. С. МА

Нью-Йорк  
Январь 1964 г.

ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ

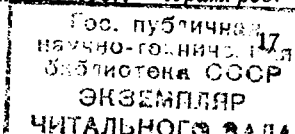
ОРГАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В химии анализ является совершенно необходимым звеном как исследовательской, так и прикладной работы. В органический анализ входят методы качественного и количественного определения органических веществ. Цель качественного органического анализа — идентификация одного или нескольких органических соединений, присутствующих в неизвестном образце. Термин *идентифицировать* означает приписать чистому веществу специфическое молекулярное или ионное строение, чтобы охарактеризовать его как индивидуальную сущность, всегда одну и ту же и отличающуюся от других химических веществ<sup>1</sup>. Цель количественного органического анализа — определение либо элементного состава чистого органического соединения, либо доли, в которой определенная реакционноспособная, или функциональная, группа присутствует в данном веществе или смеси.

При элементном органическом анализе количественно определяют углерод и водород, реже кислород, азот, серу, галогены и другие элементы, которые были обнаружены качественными реакциями. Когда имеют дело с ранее не описанными соединениями, элементный анализ совершенно необходим для определения приближенной эмпирической формулы исследуемого вещества и представляет, таким образом, первый шаг в систематическом исследовании нового вещества. До 1910 г. методы элементного органического анализа были трудоемкими и отнимали много времени. Введение Эмихом и Преглем<sup>2</sup> элегантных микрометодов привело к упрощению анализа и достижению такой точности, которой с трудом могли добиться старыми методами даже опытные работники. Существует целый ряд превосходных монографий\*, посвященных элементному анализу<sup>3-6</sup>.

В настоящей книге даны основанные на химических реакциях аналитические методики, которые применяют для количественного

\* См. также: Ф. Прегль. Количественный органический микроанализ. М., Госхимиздат, 1934; М. О. Коршун, Н. Э. Гельман. Новые методы элементного микроанализа. М., Госхимиздат, 1949; В. А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия» 1967. — *Прим. ред.*



определения функциональных групп, присутствующих в органическом веществе. Так, определение процентного содержания карбоксильной группы в новой органической кислоте помогает исследователю сделать окончательный вывод о первоначально предложенном строении. Другое и, пожалуй, более широкое применение количественного определения функциональных групп состоит в анализе соединений или смесей веществ известного строения для нахождения процентного содержания каждого из них.

Функциональные группы можно обнаруживать, а многие и определять физическими методами (инфракрасная, ультрафиолетовая, рамановская, рентгеновская и масс-спектрокопия), а также измерением физических констант чистых веществ. Отсутствие подробного обсуждения таких физических методов в настоящей книге никак не означает, что для определения функциональных групп более пригодны химические методы. Исследователь должен рассматривать все возможные способы, выбирая наиболее подходящий из них для решения стоящей перед ним задачи. Однако в данной книге внимание сконцентрировано на аналитических методах, основанных на химических реакциях. Это позволило дать студентам старших курсов и практически работающим химикам-органикам критический обзор основных методов, которые были предложены для определения каждой функциональной группы, и помочь в выборе наиболее подходящего микро- или полумикрометода.

## **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ**

Функциональной группой или функцией называется реакционноспособный атом или группа атомов в органической молекуле. В настоящей книге этому термину придается смысл реакционноспособной группы, которая может быть определена количественно с помощью химической реакции.

В табл. 1.1 приведено около 100 важнейших функциональных групп. В третьей графе этой таблицы указана принадлежность функции к определенному классу соединений согласно применяемой в книге классификации: класс I — функции кислорода, класс II — функции азота, класс III — функции серы, класс IV — отдельные функции, класс V — разные функции. В последнюю категорию включаются активный водород, активная метиленовая группа, метильная группа в боковой цепи, фенил, фосфо- и фосфино-группы и т. п.

Наиболее важные методы определения функциональных групп даны в табл. 1.2.

## **ПРОБЛЕМЫ, РАССМАТРИВАЕМЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ АНАЛИЗОМ**

**Химические основы функционального анализа.** В основе всех количественных методов определения функциональных групп лежит определение веществ, образующихся или

Таблица 1.1. Функциональные группы в органических соединениях

Функциональная группа в органических соединениях	Строение	Отнесение функции к классу	Обсуждение в тексте, страница
Азидная	$-\text{N}_3$	азота	234
Азо	$-\text{N}=\text{N}-$	»	240
Азокси	$-\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O}$	»	240
Активный водород (см. подвижный водород)	$-\text{A}-\text{H}(\text{A}=\text{O}, \text{N}, \text{S})$	разных	381
Активный метилен	$-\text{CH}_2-$	»	402
Алкенная (см. олефинная)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	непредельных	335
Алкиламидная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NHR}' \end{array}$	азота	248
Алкилиденная	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CR}_2 \\ \diagdown \end{array}$	непредельных	360
Алкилиминная	$=\text{N}-\text{R}$	азота	211
Алкинная	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	непредельных	354
Алкоксильная	$-\text{O}-\text{R}$	кислорода	120
Альдегидная (см. карбонильная)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	»	134
Альдозная (см. углеводная)	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$	»	147
Амида кислоты (см. карбамидная)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	азота	248
Амина соли	$\equiv\text{N}\cdot\text{HA}$	»	229
Аминная первичная	$-\text{NH}_2$	»	215
Аминная вторичная	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array}$	»	215
Аминная третичная	$\equiv\text{N}$	»	215
Аминокислотная	$-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	»	224
Ангидрида кислоты	$(-\text{CO})_2\text{O}$	кислорода	108
Ацетальная (см. кетальная)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{OR})_2 \\ \diagdown \end{array}$	»	106
Ацетала кетена	$-\text{CH}=\text{C}(\text{OR})_2$	»	106
Ацетиленовая (см. алкинная)	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	непредельных	354
Ацетильная (см. ацильная)	$\text{CH}_3\text{C}-\text{O}-$ ; $\text{CH}_3\text{C}-\text{N}=\text{O}$	кислорода	113
Ацильная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}- \end{array}$ ; $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}=\end{array}$	»	113

Функциональная группа в органических соединениях	Строение	Отнесение функции к классу	Обсуждение в тексте, страница
Барбитуровых кислот	$\begin{array}{c} \text{CO-NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ =\text{C} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO-NH} \end{array}$	разных	255
Бензилиденовая	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}$	непредельных	360
Винильная	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	»	358
Винилового эфира	$\text{CH}_2=\text{CHOR}$	»	363
Галогенангидрида кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	кислорода	111
Гетероциклического азота	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \end{array}$	азота	255
Гидразидная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH-NH}_2 \end{array}$	»	263
Гидразинная	$-\text{NH}-\text{NH}_2$	»	263
Гидразо	$-\text{NH}-\text{NH}-$	»	240
Гидроксиламинная (см. оксаминная)	$-\text{NH}-\text{OH}$	»	—
Гидроксильная (окси) (см. спиртовая, гликольная и др.)	$-\text{OH}$	кислорода	174
Гликольная	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH}) \\ \diagup \end{array} <$	»	472
Глицеринная (глицеридная)	$-\text{OCH}_2(\text{CHO}-)\text{CH}_2\text{O}-$	»	174
Диазо (см. Азо)	$-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$	азота	240
Диазония соли	$-\text{N}_2^+\text{X}^-$	»	244
Диазоэфирная	$\text{N}_2\text{CH}-\text{COOR}$	»	244
Диалкоксильная (см. ацетальная)	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}(\text{OR})_2 \\ \diagup \end{array}$	кислорода	106
Дисульфидная	$-\text{S}-\text{S}-$	серы	305
Ендиольная	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	кислорода	186
Енольная	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{C}(\text{OH})- \\ \diagup \end{array}$	»	548
Изонитрозо (см. Оксиминная)	$=\text{N}-\text{OH}$	азота	274
Изопропилиденная	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$	разных	360
Изотиоцианатная (см. тизоцианатная)	$-\text{NCS}$	азота	270
Изоцианатная	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	»	270
Изоцианная (изонитрильная)	$-\text{NC}$	»	234

Функциональная группа в органических соединениях	Строение	Отнесение функции к классу	Обсуждение в тексте, страница
Имида кислоты (имидная, карбимидная)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{NHR} \end{array}$	азота	248
Имино	$=\text{N}-\text{R}$	»	211
Карбамидная	$-\text{CO}-\text{NH}_2$	»	248
Карбоксильная (карбокси)	$-\text{COOH}$	кислорода	158
Карбонильная	$\begin{array}{c} \cdot \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	»	134
Кетальная	$\begin{array}{c} \cdot \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OR})_2 \\ \diagdown \end{array}$	»	106
Кетенная	$=\text{C}=\text{C}=\text{O}$	»	360
Кетозо	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	»	147
Кетонная	$\begin{array}{c} \cdot \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	»	134
Кислота (см. Карбоксильная, Фенольная и др.)	$\text{HA}$	разных	369
Концевая метильная (см. Метильная в боковой цепи)	$-\text{CH}_3$	»	403
Концевая метиленовая	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	непредельных азота	360
Лактамная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ =\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{NH} \end{array}$		248
Лактонная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ =\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{O} \end{array}$	кислорода	171
Меркапто (см. Сульфгидрильная, Тиольная)	$-\text{SH}$	серы	300
Метильная в боковой цепи (см. Концевая метильная)	$-\text{CH}_3$	разных	403
Метилальная (см. ацетальная)	$\begin{array}{c} \cdot \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OCH}_3)_2 \\ \diagdown \end{array}$	кислорода	106
Метилендиокси (метиленового эфира)	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$	»	188
Метилольная (см. Гидроксильная)	$-\text{CH}_2\text{OH}$	»	174
Метоксильная (см. Алкоксильная)	$-\text{OCH}_3$	»	120
Мочевинная	$-\text{NHCONH}-$	азота	284

Функциональная группа в органических соединениях	Строение	Отнесение функции к классу	Обсуждение в тексте, страница
Непредельная	$\diagdown \text{C}=\text{C} \diagup$ ; $-\text{C}\equiv\text{C}-$	непредельных	335
Нитрильная (см. Цианная)	$-\text{CN}$	азота	234
Нитро	$-\text{NO}_2$	»	274
Нитрозо	$-\text{NO}$	»	274
Оксиминная (гидроксиламинная)	$-\text{NH}-\text{OH}$	»	—
Оксиметиленная (см. енольная)	$-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$	кислорода	546
Оксиминная	$=\text{N}-\text{OH}$	азота	274
Олефинная (см. Алкеновая)	$\diagdown \text{C}=\text{C} \diagup$	непредельных	335
Ортоэфирная	$-\text{C}(\text{OR})_3$	кислорода	166
Основание (см. Аминная, Гетероциклического азота)	B:	разных	391
Перокси (перекисная, пероксидная)	$-\text{O}:\text{O}-$	кислорода	191
Подвижный водород (см. Активный водород)	$-\text{A}-\text{H}$ (A=O, N, S)	разных	381
Полуацетальная (гемиацетальная)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$	кислорода	106
Семикарбазидная	$-\text{NHNHCONH}_2$	азота	263
Соли карбоновой кислоты	$-\text{COO}^-\text{M}^+$	кислорода	200
Спиртовая (см. Гидроксильная)	$\equiv\text{C}-\text{OH}$	»	174
Сульфамидная	$-\text{SO}_2\text{N} \diagdown$	серы	314
Сульфгидрильная (см. Меркапто)	$-\text{SH}$	»	300
Сульфидная (тио)	$-\text{S}-$	»	305
Сульфимидная	$-\text{SO}_2\text{NH}-$	»	—
Сульфиновая (сульфино)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	»	334
Сульфо	$-\text{SO}_2\text{OH}$	»	334
Сульфоксидная (сульфинильная)	$\diagdown \text{SO}$	»	318
Сульфонатная (сульфонокси)	$-\text{SO}_2-\text{O}-$	»	334

Функциональная группа в органических соединениях	Строение	Отнесение функции к классу	Обсуждение в тексте, страница
Сульфонная (сульфонильная)		серы	318
Тиоизоцианатная (см. изотиоцианатная)	—NCS	азота	270
Тиокарбонильная		серы	328
Тиольная (см. меркапто)	—SH	»	300
Тиомочевинная	—HNCSNH—	»	322
Тиосемикарбазидная	—NHNHCSNH <sub>2</sub>	»	263
Тиоцианатная	—SCN	»	322
Углеводная	—(CHOH) <sub>n</sub> —CHO; —(CHOH) <sub>n</sub> —C(=O)—CH <sub>2</sub> OH	кислорода	147
Уреидная	RCO—NH—C(=O)—NH <sub>2</sub>	азота	284
Уретановая	NH <sub>2</sub> COOR	»	284
Фенильная	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	разных	407
Фенольная	Ar—OH	»	409
Фосфино (фосфинная)	—POOH	»	424
Фосфо (фосфонная)	—PO <sub>2</sub> OH	»	424
Хинонная	O=C(Ar)C=O	кислорода	197
Цианная	—CN	азота	234
Четвертичного аммония соли	≡NR <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	»	229
Эпоксидная		кислорода	161
Этоксильная (см. Алкоксильная)	—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	»	120
Эфира карбоновой кислоты (карбалкоксильная)	—COOR	»	166
Эфира неорганической кислоты	ROA (OA—анион неорганической кислоты)	»	172
Эфирная (см. Эфира карбоновой кислоты, эфира неорганической кислоты)		»	166
Эфирная (см. алкоксильная)	R—O—R	»	120



**Таблица 1.2. Важнейшие методы определения органических функциональных групп**

Функциональная группа	Метод определения	Обсуждение в тексте, страница
<i>Класс 1. Функции кислорода</i>		
Алкоксильная	а) Расщепление с помощью HI и титриметрический, весовой или газометрический анализ полученных алкилиодидов	120
Альдегидная Альдозная Ангидрида кислоты	б) ГЖХ См. Карбонильная См. Углеводная а) Гидролиз и последующая акваметрия б) Водное и неводное титрование в) Получение анидов и последующий ацидиметрический или иодометрический анализ г) Газометрия д) Колориметрия гидроксамовых комплексов е) ИК-спектрометрия	108
Ацетальная	а) Анализ алкоксильных групп б) Гидролиз и анализ =CO и —OH в) Акваметрия	106
Ацетильная Ацильная	См. Ацильная а) Гидролиз и последующий титриметрический анализ б) Колориметрия гидроксамовых комплексов	113
Галогенангидрида кислоты	а) Аргентометрия б) Водная и неводная алкалиметрия в) Колориметрия гидроксамовых комплексов	111
Гемиацетальная Гидроксильная	См. Ацетальная а) Ацилирование и последующий титриметрический анализ б) Ацетилирование и последующая акваметрия в) Колориметрия гидроксамовых комплексов г) Реакция с $\text{CH}_2\text{N}_2$ и последующий газометрический анализ д) ИК-спектрометрия е) Непрямой полярографический анализ	174
Гликольная	а) Периодатное окисление б) Окисление различными реагентами в) Колориметрия комплексных производных	182
Глицеринная (глицеридная)	Периодатное окисление	182
Диалкоксильная Ендиольная	См. также Эфира сложного См. Ацетальная Окисление иодом или N-бромсукцинимидом	186

Функциональная группа	Метод определения	Обсуждение в тексте, страница
Карбоксильная	а) Алкалиметрия б) Декарбоксилирование и последующий титриметрический или газометрический анализ в) Этерификация и последующая акваметрия г) Оксидиметрия для легкоокисляемых кислот д) Весовой анализ малорастворимых солей е) Реакция с реактивом Гриньяра и последующая газометрия ж) Перевод в хлорангидриды кислот и последующая колориметрия гидроксидных комплексов	158
Карбонильная	а) Оксимирование и последующее титрование б) Образование гидразона с последующим весовым или титриметрическим анализом в) Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином, тиосемикарбазидом, димедоном или с аминами (образование оснований Шиффа) и последующий весовой анализ г) Реакция с $\text{NaHSO}_3$ и последующее титрование д) Реакция с реактивом Гриньяра и последующая газометрия е) Восстановление с помощью $\text{LiAlH}_4$ , $\text{NaBH}_4$ или полярографическое восстановление ж) Оксидиметрия с $\text{Ag}_2\text{O}$ , реактивами Толленса или Несслера или перокси-трифторуксусной кислотой з) ИК- или УФ-спектрометрия и) Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином или с другими реагентами и последующая колориметрия	134
Кетальная Кетенная	См. Ацетальная Гидролиз до карбоновой кислоты и последующее титрование	362
Кетозная Кетонная Лактонная Метилальная Метиленового эфира	См. Углеводная См. Карбонильная См. Эфира сложного См. Ацетальная а) Гидролиз до $\text{CH}_2\text{O}$ и последующий весовой или колориметрический анализ б) ИК-спектрометрия	188
Метилольная	а) Периодатное окисление и последующая колориметрия с помощью хромотроповой кислоты б) Конденсация с фенолом и последующая акваметрия	174

Функциональная группа	Метод определения	Обсуждение в тексте, страница
Метоксильная Ортоэфирная Пероксидная	См. Алкоксильная См. Эфира сложного а) Восстановление $MnCl_2$ ; $Fe^{2+}$ ; $I^-$ ; $As_2O_3$ ; $TiCl_3$ ; $SnCl_2$ и последующее титрование б) Гидролиз и анализ $H_2O_2$ в) Колориметрия с различными реагентами г) Полярнографическое восстановление д) ИК-спектрометрия	191
Полуацетальная Соли Соли карбоновых кислот	См. Ацетальная См. Соли карбоновых кислот и аминов а) Озоление и последующий весовой анализ б) Выделение свободной кислоты и последующее титрование в) Прямое алкалометрическое титрование	200
Спиртовая	а) Для низкомолекулярных соединений — колориметрия с ионами церия(IV) б) Для высокомолекулярных соединений — реакция с $ClSO_3H$ и последующее титрование. См. также Гидроксильная	187 187
Углеводная	а) Оксидиметрия с периодатом, солями церия, гипобромитом, ферроцианидом или ионами меди(II) б) Образование окрашенных комплексов с ионами меди(II), фосфорновольфрамовой или фосфорномолибденовой кислотой и последующая колориметрия в) Восстановление с помощью $NaBH_4$ г) Энзиматические методы	147
Хинонная	а) Восстановление с помощью $TiCl_3$ и последующее титрование б) Восстановление с помощью $HI$ и последующая иодометрия в) Восстановление с помощью $SnCl_2$ и последующее титрование г) Восстановление с помощью $C_6H_5NHNH_2$ и последующая газометрия д) Колориметрия с различными реагентами	197
Эпоксидная	а) Прямое или обратное неводное титрование б) Иодометрия в) Окисление до альдегида действием $HCIO_4$ или каталитическая изомеризация г) ИК-спектрометрия	161
Этоксильная	См. Алкоксильная	

Функциональная группа	Метод определения	Обсуждение в тексте, страница
Эфира сложного	а) Гидролиз и последующее титрование б) Реакция с реактивом Гриньяра и последующая газометрия в) Реакция с $\text{LiAlH}_4$ и последующее потенциометрическое титрование г) Колориметрия гидроксамовых комплексов	166
Эфира неорганической кислоты	а) Гидролиз и последующий титриметрический или газометрический анализ б) Колориметрия комплексных соединений в) Полярография	172
Эфира простого	См. Алкоксильная  <i>Класс II. Функции азота</i>	
Азидная	а) Восстановление с помощью $\text{AsO}_3^{3-}$ и последующее иодометрическое титрование б) Перегруппировка в $\text{RNCO}$ и последующая газометрия	234
Азо	а) Восстановление с помощью $\text{Ti}^{3+}$ или $\text{Cr}^{2+}$ и последующее титрование б) Нагревание или реакция с $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ и последующая газометрия	240
Азокси	в) Полярографическое восстановление	240
Алкалоида Алкилиминная	Восстановление с помощью $\text{Ti}^{3+}$ и последующее титрование См. Гетероциклического азота Реакция с $\text{HI}$ , гидролиз полученного четвертичного аммониевого основания до алкилиодида и последующий весовой, титриметрический или хроматографический анализ	211
Амида кислоты	а) Восстановление с помощью $\text{LiAlH}_4$ до амина и последующий титриметрический или газометрический анализ б) Гидролиз и последующее титрование в) Реакция с реактивом Гриньяра и последующая газометрия г) Дегидратация до нитрила и последующее неводное титрование	248
Амина первичного	а) Ацидиметрия б) Ацетилирование и последующая ацидиметрия в) Ацетилирование и последующая акваметрия г) Нитрозирование и последующий титриметрический или газометрический анализ д) Конденсация с карбонилсодержащими соединениями е) Колориметрия с разными реагентами	215

Функциональная группа	Метод определения	Обсуждение в тексте, страница
Амина вторичного	а) Ацидиметрия б) Нитрозирование и последующий титриметрический или газометрический анализ в) Образование малорастворимых солей	215
Амина третичного	г) Колориметрия с разными реагентами а) Образование малорастворимых солей б) Реакция с хлоранилом или аконитовым ангидридом и последующая колориметрия	215
Аминокислотная	а) Нитрозирование и последующий титриметрический или газометрический анализ б) Колориметрия с применением нингидрина в) Энзиматические методы	224
Гетероциклического азота	г) Неводное титрование а) Неводное титрование б) Аргентометрия в) Осаждение в виде соли с $(C_6H_5)_4B^-$ и последующее титрование г) Иодометрия д) Весовой анализ с применением галогенидов, перхлоратов, оксалатов, пикратов или пикролонатов е) Колориметрия с разными реагентами ж) УФ-спектрометрия з) Флуориметрия	255
Гидразидная	а) Окисление и последующая газометрия б) Окисление с помощью $IO_3^-$ , $I_2$ , $Br_2$ , $ICl$ , $BgCl$ , $VO_3^-$ и последующее титрование	263
Гидразинная	а) Окисление и последующая газометрия б) Окисление с помощью $IO_3^-$ , $Br_2$ , $ICl$ , $BgCl$ , $VO_3^-$ и последующее титрование в) Восстановление и последующее титрование г) Колориметрия	263
Гидразо	а) Восстановление с помощью $Ti^{3+}$ и последующее титрование б) Окисление с помощью $MnO_4^-$	240
Диазо	в) Полярнографическое восстановление а) Нагревание в присутствии катализатора и последующая газометрия б) Восстановление с помощью $Ti^{3+}$ и последующее титрование в) Сочетание с ариламинами и последующая колориметрия	240
Диизоэфирная Изонитрозо	См. Диазо См. Нитрозо	

Функциональная группа	Метод определения	Обсуждение в тексте, страница
Изоцианатная	а) Присоединение аминов и последующее титрование	270
Изоциано	б) Гидролиз и последующее титрование	
	а) Гидролиз и последующее титрование б) Восстановление щавелевой кислотой или гипобромитом и последующая газометрия	234
Имида кислоты (карбимидная)	а) Восстановление с помощью $\text{LiAlH}_4$ б) Восстановление реактивом Гриньяра и последующая газометрия	248
Имино	См. Амина вторичного	
Лактамная	Гидролиз и анализ аминокислоты	248
Мочевинная	а) Неводное титрование б) Гидролиз под действием энзимов в) Окисление с $\text{BrO}^-$ и последующие титриметрия или газометрия	284
Нитрильная	г) Колориметрия	
Нитро	См. Циано	
	а) Восстановление с помощью $\text{Ti}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{V}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Zn}(\text{Hg})_x$ , $\text{Cd}$ и последующее титрование б) Кулонометрическое восстановление в) Алкалиметрия первичных или вторичных нитро-групп г) Восстановление с помощью $\text{Hg}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4$ и последующий газометрический анализ — для N-нитро-групп	274
Нитрозо	д) Гидрирование	
	е) Колориметрия а) Восстановление с помощью $\text{Ti}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ и последующее титрование	274
	б) Иодометрия	
	в) Восстановление и последующая газометрия	
	г) Гидрирование	
	д) Колориметрия	
Оксиминная	См. Изонитрозо	
Семикарбазидная	а) Окисление галогенами и последующая газометрия	263
	б) Окисление с помощью $\text{IO}_3^-$ , $\text{I}_2$ , $\text{Br}_2$ , $\text{ICl}$ , $\text{VBrCl}$ и последующее титрование	
Соли амина	а) Водное и неводное титрование	229
	б) Весовой анализ малорастворимой соли с $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$	
	в) Колориметрия с разными реагентами	
Соли диазония	См. Диазо	
Циано	а) Гидролиз и последующий титриметрический или акваметрический анализ	234
	б) Реакция с реактивом Гриньяра и последующая газометрия	
Четвертичной соли аммония	а) Водное и неводное титрование	229
	б) Весовой анализ малорастворимых солей с $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$	
	в) Колориметрия комплексов	

Функциональная группа	Метод определения	Обсуждение в тексте, страница
<i>Класс III. Функции серы</i>		
Дисульфидная	а) Осаждение и последующее титрование б) Восстановление до RSH и последующее титрование в) Колориметрия	305
Дитиокарбаматная	а) Гидролиз до CS <sub>2</sub> б) Колориметрия	330
Меркапто	а) Титриметрические методы осаждения меркаптидов б) Оксидиметрия в) Газометрия г) Алкалиметрия д) Реакция с акрилонитрилом и последующее титрование е) Колориметрия	300
Сульфгидрильная Сульфидная	См. Меркапто а) Ацидиметрия б) Окисление и последующий титриметрический или газометрический анализ	305
Сульфокислоты и сульфонокислоты	а) Алкалиметрия б) Образование солей с аминами и последующее титрование в) Осаждение в виде солей с металлами	310
Сульфоксидная	а) Восстановление до сульфида б) Окисление до сульфона в) Неводное титрование	318
Сульфонная Тиоизоцианатная	Перевод в сульфат Восстановление до амина и последующее титрование	318 270
Тиокарбонильная Тиольная Тиомочевинная	См. Тиомочевинная См. Меркапто а) Неводное титрование б) Образование солей с металлами и последующее титрование в) Окисление с помощью OI <sup>-</sup> , ICl, Br <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , SeO <sub>2</sub> и последующее титрование г) Колориметрия	322
Тиосемикарбазидная Тиоцианатная	Нитрозирование Перевод в NaCNS и последующее титрование	289 322
<i>Класс IV. Непредельные функции</i>		
Алкеновая	а) Присоединение Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , ICl и последующее титрование б) Каталитическое гидрирование в) Присоединение ацетата ртути и других реагентов и последующее титрование г) Окисление с помощью O <sub>3</sub> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> д) Присоединение RSH, Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> или R <sub>2</sub> NH к трудно галогенирующимся алкенам е) Колориметрия	335

Функциональная группа	Метод определения	Обсуждение в тексте, страница
Алкинная	а) Неводное титрование с помощью $\text{AgClO}_4$ б) Каталитическое гидрирование в) Каталитическая гидратация до кетонов г) Образование ацетиленидов ртути или меди и последующее титрование	354
Ацетиленовая	См. Алкинная	
Бензилиденевая	Гидролиз и анализ бензальдегида с помощью 2,4-динитрофенилгидразина	360
Винилового эфира	а) Окислительное расщепление до ацетальдегида б) Метоксимеркурирование	363
Винильная	См. Алкенная	
Изопропилиденевая	Окислительное расщепление и последующее проведение галоформной реакции или колориметрия	360
Метиленовая концевая	Окислительное расщепление до формальдегида и последующая колориметрия	360
Олефина	См. Алкенная	
<i>Класс V. Разные функции</i>		
Активный водород	а) Реакция с реактивом Гриньяра и последующее измерение $\text{CH}_4$ б) Реакция с $\text{LiAlH}_4$ и последующее измерение $\text{H}_2$	381
Активный метилен	Реакция с карбонилсодержащими соединениями	402
Барбитуровая кислота	Неводное титрование	380
Кислотная	а) Водное и неводное титрование б) Реакция с реактивом Гриньяра или $\text{LiAlH}_4$ и последующая газометрия	369
Метильная в углеводородной цепи	Окисление до уксусной кислоты и последующее титрование	403
Основание	Водное и неводное титрование	391
Фенильная	а) Бромирование и последующее титрование б) Реакция с тетрацианэтиленом в) Реакция с карбонилсодержащими соединениями и последующая колориметрия	407
Фенольная	а) Галогенирование, окисление, нитрозирование и этерификация с последующим титрованием б) Неводное титрование в) Реакция с реактивом Гриньяра или с $\text{LiAlH}_4$ и последующая газометрия г) Образование 2,4-динитрофениловых эфиров и последующий весовой анализ д) Колориметрия е) Флуориметрия и спектрофотометрия	409
Фосфиновая	Иодометрия	425
Фосфоновая	Колориметрия	427



исчезающих при реакции образца с реагентом. Пригодными для измерения веществами являются кислоты, основания, окислители, восстановители, вода, газы, окрашенные вещества и малорастворимые осадки. Принципы, согласно которым проводится определение таких веществ, сравнительно просты и хорошо известны читателям, поэтому можно было бы ожидать, что определение органических функциональных групп явится набором сравнительно простых методик. Однако на практике количественные аналитические операции сопровождаются существенными трудностями. В основном эти затруднения связаны с тем, что большинство органических реакций протекает медленно и сразу в нескольких направлениях, поэтому обычно не удается подобрать такие экспериментальные условия, которые исключали бы все побочные реакции. Более того, даже если все побочные реакции подавлены, скорость реакции между функциональной группой —X в соединении RX и реагентом Y в значительной степени зависит от природы радикала R, так что общая реакция может оказаться применимой в пределах лишь одного гомологического ряда. Этот вопрос подробно обсуждается в гл. 4, посвященной влиянию строения молекулы на скорости реакций, используемых в аналитических методиках.

**Применение функционального анализа к соединениям известного строения.** Функциональным анализом можно пользоваться для идентификации чистых органических соединений, но главным образом он необходим при анализе смеси соединений известного строения для определения количественного содержания любого из присутствующих компонентов.

Рассмотрим пример использования функционального анализа для идентификации. Предположим, что по предварительным испытаниям образец, содержащий очень немного воды, является либо пропандиолом-1,2, либо пропандиолом-1,3. Получение производных не позволяет легко отличить эти два изомера друг от друга. Более убедительный ответ дает определение вицинальной гликольной группы методом периодатного окисления. Далее, если допустить, что образец является смесью этих изомеров и что желательно определить процентное содержание каждого из них, то, очевидно, элементный анализ (на С, Н и О) ничего не даст, так как оба вещества, будучи изомерами, имеют идентичный количественный химический состав. Однако результат периодатного окисления покажет долю одного из компонентов, а содержание второго будет найдено по разности. Даже в смесях, содержащих соединения разного строения (например, нитробензол и анилин или анилин, метиланилин и диметиланилин), очень трудно определить содержание компонентов на основании данных элементного анализа. Поэтому функциональный анализ обычно применяется для анализа смесей органических соединений, особенно при стандартном контроле в химической промышленности.

**Применение функционального анализа к соединениям неизвестного строения.** Функциональный анализ очень полезен при определении соединений неизвестного строения. Например, если новое соединение выделено из природного продукта, его подвергают элементному анализу и определяют молекулярный вес, чтобы выяснить соотношение в нем атомов различных элементов и бруттоформулу. В отличие от исследования неорганических соединений, где для установления строения нового вещества обычно бывает достаточно элементного анализа, определения молекулярного веса и проведения химических реакций, исследователь-органик постоянно нуждается в определении функциональных групп. Лишь после этого он может приписать новому соединению предполагаемую формулу. Результаты определения функциональных групп служат количественным подтверждением присутствия таких групп, которые могут быть обнаружены либо химическими реакциями, либо с помощью спектров поглощения. Эти результаты являются также проверкой данных элементного анализа и определения молекулярного веса.

Если новое соединение получено химическим синтезом на основе известных реакций, то принято подвергать его элементному анализу, чаще всего на углерод и водород. Синтез обычно считается успешным, если элементный анализ дает результаты, близкие к ожидаемым. Однако такое доказательство не всегда бесспорно. Например, при ацетилировании соединения  $C_{14}H_{11}O_5(OH)$  ацетильное производное будет иметь формулу  $C_{14}H_{11}O_5(OCOCH_3)$ , т. е.  $C_{16}H_{14}O_7$ . Расчет содержания углерода и водорода в этих соединениях (исходном и ацетильном производном) дает 60,88% С, 4,35% Н для исходного вещества и 60,38% С, 4,43% Н для продукта ацетилирования. Эти два ряда цифр слишком близки друг к другу, чтобы можно было сделать какие-либо выводы. Совершенно ясный ответ можно получить, проанализировав вещество на ацетильную группу, поскольку в исходном соединении такой функциональной группы вообще нет.

В то время как аналитический метод определения степени чистоты вещества известного строения должен обладать высокой точностью, при установлении строения нового органического соединения требования могут быть и не столь высокими. Поскольку число обсуждаемых функциональных групп в молекуле может быть только целым, точность результатов порядка  $\pm 5\%$  (отн.) обычно бывает вполне достаточной.

## ЛИТЕРАТУРА

1. N. D. Cheronis, *Microchem. J.*, **2**, 43 (1958).
2. N. D. Cheronis, *Microchem. J.*, **4**, 423 (1960); A. A. Benedetti-Pichler, *Microchem. J.*, **6**, 3 (1962).
3. A. Steyermark, *Quantitative Organic Microanalysis*. 2nd ed., New York, 1961.
4. G. Ingram, *Methods of Organic Elemental Microanalysis*. New York, 1961.

5. F. Pregl, H. Roth. Die quantitative organische Mikroanalyse, 7 Aufl. Wien, 1958.
6. J. Grant, F. Pregl. Quantitative Organic Microanalysis. 5th ed. Philadelphia, 1951.

## ГЛАВА 2

# КЛАССИФИКАЦИЯ И ПРЕДЕЛЫ ПРИМЕНИМОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

## ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ

Аналитические методы можно классифицировать разными способами. Обычно в курсах элементного количественного анализа два основных раздела составляют титриметрические и весовые методы. Детальная классификация, основанная на технике аналитических операций, была предложена Стронгом<sup>1</sup>. В настоящей главе будет рассмотрена классификация аналитических методов количественного органического анализа, основанная на количестве образца, используемого для определения.

**Навеска образца как основа классификации аналитических методов.** Методы функционального анализа можно классифицировать по навеске, которую нужно брать для определения. Есть методы, для осуществления которых приходится брать навески в несколько граммов, а для других применяют дециграммовые навески; есть методы, в которых используются миллиграммы и даже меньшие количества исследуемого вещества. Если анализируемое вещество находится в жидком или растворенном состоянии, а требуемое количество превышает 1 г, то отбирать пробы по объему, если известна плотность раствора, иногда целесообразнее, чем взвешиванием.

**Эквивалентная доля образца как основа для классификации аналитических методов.** Хотя классификация методов функционального анализа по навеске может показаться на первый взгляд наиболее простой и удобной, она нередко приводит к затруднениям. При проведении определения может оказаться, что для взятого количества образца требуется такой объем титранта или осадителя, который не попадает в желаемые пределы. Например, если при титровании пользуются бюреткой емкостью 10 мл, то расход титранта должен быть в пределах 3—9 мл. Если осадок взвешивают на полумикровесах, то его масса должна быть в пределах 15—75 мг. Концентрации реагентов, применяемых в функциональном анализе, должны находиться в стехиометрическом, т. е. мольном, соответствии с природой анализируемых образцов. Но из-за громадного различия в молекулярных весах и строении органических соединений нельзя заранее выбрать такую массу образца, которая была бы приемлемой для любых типов соединений.

Так, при определении карбоксильной группы 5 мл 0,01 н. раствора щелочи соответствуют при нейтрализации 3,0 мг  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  (м. в. 60,05); соответствующее количество стеариновой кислоты (м. в. 284,47) равно уже 14,2 мг. При определении гидроксильной группы на 9,3 мг додеканола (м. в. 186,33) израсходуется 5 мл титрованного раствора уксусного ангидрида, а на равную массу сорбита (м. в. 182,17) пойдет уже 30 мл того же раствора. Поэтому гораздо рациональнее судить о необходимом количестве исследуемого образца по эквивалентной, а не по абсолютной массе. Поскольку грамм-эквивалент органического вещества слишком велик для химического анализа, в качестве аналитической единицы был принят<sup>2</sup> миллиграмм-эквивалент (*мг-экв*).

## КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ

Со времени введения (1911 г.) Преглем<sup>3</sup> термина «количественный органический микроанализ» аналитическим методам давались различные названия в зависимости от количества материала, взятого для анализа. Встречаются такие обозначения: макрометоды, полумикрометоды, микрометоды, субмикрометоды и ультрамикрометоды. Недавно получило распространение определение ничтожно малых количеств компонентов в смесях, названное методом определения следов. Количество искомого компонента в образце при анализе следов составляет несколько долей на миллион (*ppm*).

В следующих разделах макро-, полумикро- и микрометоды будут рассмотрены в их связи с функциональным анализом.

**Макрометод.** Для выполнения макрометода требуется более 2 *мг-экв* анализируемого образца, что соответствует обычно навеске 0,5 г и более. Можно пользоваться сравнительно грубыми весами и мерными приспособлениями и применять 0,1 н. или более концентрированные титрованные растворы. Методами такого масштаба обычно пользуются в заводских лабораториях, и анализы выполняются лаборантами в порядке стандартного контроля.

**Полумикрометод.** В полумикрометодах используется около 1 *мг-экв* анализируемого образца, что соответствует приблизительно 50—200 мг вещества. Полумикровесы обеспечивают достаточно точность взвешивания. Концентрации титрованных растворов должны быть от 0,05 до 0,1 н. и их можно отмерять обычной бюреткой емкостью 50 мл.

**Микрометод.** Когда Прегль разрабатывал методы количественного органического микроанализа<sup>3</sup>, его внимание было обращено на элементный анализ и он сделал громадный шаг, стократно уменьшив навеску от 0,2—0,5 г (макромасштаб) до 2—5 мг (микромасштаб). После такого успеха в микроопределениях элементов, присутствующих в органических соединениях, делались попытки анализировать органические функциональные группы при

таких же навесках (менее 10 мг). Для этого понадобилась элегантная микроаппаратура и тонкая аналитическая техника. Было разработано несколько методик микроопределения, например метоксильных и карбоксильных групп. Однако «микрометоды по Преглю» при определении функциональных групп обычно не дают такой же точности, как в элементном анализе, потому что реакции, используемые в функциональном анализе, протекают в относительно мягких условиях и скорость их зависит от строения анализируемого соединения и других факторов (см. гл. 4).

Чтобы сделать микроопределение функциональных групп более широко применимым, пришлось отказаться от принятого Преглем принципа использования навесок только менее 10 мг. В отличие от элементного анализа, где органическое соединение полностью разрушается с образованием неорганических веществ, при анализе функциональных групп органическое соединение может быть регенерировано или превращено в другое органическое соединение, которое может еще послужить исходным веществом для дальнейших исследований. Следовательно, вещество не полностью пропадает при анализе, а потому использование несколько больших, чем обычно, количеств вполне допустимо. Кроме того, такой подход позволяет использовать аналитические методики для учебных целей, обходясь без сложного оборудования и тщательно отработанной техники. В микрометодах функционального анализа используется примерно 0,1 мг-экв вещества, что соответствует навеске в 5—20 мг. Анализ с таким количеством вещества было решено назвать работой в микромасштабе<sup>4</sup>.

Выбор навески, равной 0,1 мг-экв, основывается на следующих соображениях:

а) если эквивалентный вес соединения больше или равен 50, точность взвешивания может быть не выше 0,005 мг;

б) если применяется весовой метод, то легко найти коэффициент пересчета, позволяющий заранее предусмотреть такую навеску образца, чтобы масса осадка была не менее 10 мг;

в) если используется газометрический метод, то 0,1 ммоль газа будет при обычных условиях иметь объем приблизительно 2,5 мл;

г) если применяется титриметрический метод, то на 0,1 мг-экв материала потребуется 10 мл 0,01 н. раствора.

## МИКРОХИМИЧЕСКИЕ ЕДИНИЦЫ

Микрохимические единицы, принятые в настоящее время, даны в табл. 2.1. Следует иметь в виду, что количество анализируемого материала в методиках, описанных в настоящей работе, находится в пределах нескольких миллиграммов. Однако передовые границы качественного органического анализа уже лежат в области нано- и пикограммов. Некоторые методы количественного органического анализа продвинулись ниже миллиграммовой границы, т. е. пере-

шли в область микрограммов. Авторы считают, что лучше указывать границы области, чем пользоваться таким неясным термином, как ультрамикрoхимия, для методик, позволяющих анализировать вещества в количествах нескольких микрограммов.

Таблица 2.1. Микрoхимические единицы массы и объема

Единицы измерения	Соотношение между единицами	Обозначения
Грамм	$10^{-3}$ кг	г
Миллиграмм	$10^{-3}$ г	мг
Микрограмм	$10^{-6}$ г	мкг
Нанограмм	$10^{-3}$ мкг или $10^{-9}$ г	нг
Пикограмм	$10^{-6}$ мкг или $10^{-12}$ г	пг
Микролитр	$10^{-6}$ л или $10^{-3}$ мл	мкл

Уже отмечалось<sup>5</sup>, что если методики работы с микрограммовыми количествами мы будем называть ультрамикрoхимическими, то при пикограммовых количествах придется пользоваться названием ультраультрамикрoхимические или другим столь же туманным термином.

### ПРЕИМУЩЕСТВА МИКРОМЕТОДОВ

Главным преимуществом микрометодов является экономия времени, труда и материалов. Необходимость экономии времени и труда не требует комментариев. Когда говорят об экономии материалов, то чаще всего подразумевают навеску анализируемого образца. Большинство работ по витаминам, гормонам и другим веществам, выделяемым из биологических систем, было бы практически невозможно выполнить, если бы для анализа и определения строения приходилось расходовать более нескольких десятых долей грамма вещества<sup>6</sup>. Экономия исследуемого образца важна также при контроле на разных этапах получения, например, ценных фармацевтических препаратов. Наконец, аналитические работы в микромасштабе в целях обучения имеют ряд бесспорных преимуществ по сравнению с макромасштабом. По мнению педагогов, работавших обоими методами, при обучении микрометодам не приходится жертвовать ни одной из задач учебного процесса. При этом, помимо экономии времени, труда и материалов, студент в ходе обучения микротехнике приобретает навыки к тщательной работе и экспериментальному мастерству. Современная тенденция применять аналитические микрометоды в научной работе, особенно в биохимических исследованиях и при установлении строения соединений, подтверждается тем, что много сотен таких статей цитируется в годичных обзорах, публикуемых в *Microchemical Journal*<sup>7</sup>.

**Источники ошибок.** Главное различие между макро- и микрометодами функционального анализа состоит в количестве образца, которое берется для определения. Если вместо макрометода рекомендуется применить микрометод, то подразумевается, что результаты, получаемые обоими методами, будут различаться несущественно. Микроаналитическая методика имеет ценность лишь в том случае, если дает приблизительно такую же точность, что и макрометод, использующий много раз большее количество образца.

Хорошо известно, что каждое количественное определение связано с целым рядом ошибок. Они могут быть следствием природы реакции, характера анализируемого образца (присутствие примесей или мешающих веществ), а также неточности измерительных приборов. Если результат анализа выражается в процентах, то расчет его может быть представлен общей формулой:

$$x = \frac{(A - B) \cdot f \cdot 100}{g}$$

где  $A$  — фактическое количество продукта реакции, получаемого из навески образца  $g$ ;  $B$  — алгебраическая сумма всех ошибок, возникающих за счет других веществ и неточности измерительных приборов (их называют ошибками холостого опыта, так как они возникают независимо от исследуемого материала);  $f$  — коэффициент пересчета между продуктом реакции и чистым исследуемым веществом.

Преобразование приведенной выше формулы дает уравнение:

$$x = \left[ \frac{A}{g} - \frac{B}{g} \right] \cdot f \cdot 100$$

Значение отношения  $A/g$  зависит от природы реакции и редко меняется при изменении  $g$  в пределах от нескольких миллиграмм-эквивалентов до 0,1 мг-экв, хотя теоретически оно не может оставаться постоянным при сколь угодно малом числе молекул в навеске. Однако даже при количестве вещества, равном 0,1 мг-экв, число молекул так велико ( $6,06 \cdot 10^{19}$ ), что указанное выше обстоятельство не может играть роли. Например, если при определении ацетильной группы гидролизом с последующей отгонкой и титрованием уксусной кислоты реакция гидролиза проходит на 98% при использовании 10 мг-экв ацетильного производного, то можно полагать, что она пройдет с той же степенью полноты и при работе с 0,1 мг-экв вещества.

Значение отношения  $B/g$  зависит от условий проведения анализа и может сильно изменяться при переводе макрометода в микромасштаб. Чтобы при уменьшении навески сохранить прежнюю точность, надо уменьшить ошибку  $B$  в той же пропорции. Результаты микроанализа могут оказаться неудовлетворительными, если не учитываются следующие факторы.

*Влияние загрязнений.* Если при работе с образцом, реактивами или продуктами реакции случайно внесены загрязнения, то их влияние при работе макрометодом может быть ничтожным, а при микрооперациях окажется весьма существенным. Если, например, при определении ацетильной группы в процессе отгонки уксусной кислоты с паром из сернокислотного раствора в приемник попадает 0,01 мг-экв серной кислоты, то возникающая по этой причине относительная ошибка в конечном результате составит 0,2% при работе с 5 мг-экв вещества, а при работе с 0,1 мг-экв ошибка достигнет уже 10%. Если при взятии навески в нее попадает 0,2 мг инертного материала, относительная ошибка составит 0,04% для образца в 500 мг и 2% для образца в 10 мг. Следовательно, при анализе в микромасштабе необходимо соблюдать особую аккуратность и пользоваться точными методами работы.

*Чистота аппаратуры.* Чтобы свести к минимуму ошибки за счет загрязнений, микроаналитическую лабораторию и аппаратуру необходимо содержать в чистоте. Стеклоянную посуду, вымытую с помощью хромовой смеси, детергентов или органических растворителей, нужно тщательно прополаскивать несколько раз сначала водопроводной, затем дистиллированной водой. Внутренние поверхности нельзя вытирать, посуду надо сушить на воздухе или в сушильном шкафу. Такую мелкую посуду, как микролодочки, тигли, фильтровальные палочки и стаканчики для взвешивания, удобно хранить под большим стеклянным колпаком или крышкой из твердого пластика, чтобы уберечь их от пыли. Лучше пользоваться микрошпателями с плоскими концами, а не с тонкими желобками, так как последние трудно чистить. Вообще необходима предельная чистота.

*Роль контактной площади аппаратуры.* Следует иметь в виду, что если при переходе от макро- к микрометодам навеска уменьшается примерно в 100 раз, то такую посуду, как реакционные сосуды, колбы для титрования и фильтровальные палочки, нельзя уменьшить во столько же раз. Так, макротигель имеет емкость 10 мл, а у микротигля она 1,5 мл. Для макротитрования требуется колбы Эрленмейра емкостью 250 мл, а для титрования в микромасштабе — емкостью 50 мл. Поэтому площадь контакта между растворами образца и поверхностью реакционного сосуда при микроанализе в 10—20 раз больше, чем площадь контакта при макроанализе. Это всегда надо иметь в виду при обсуждении ошибок, возникающих за счет загрязнений или потерь вещества в результате смачивания стенок сосуда или реакции вещества с материалом стенок. Например, при определении гидроксильных групп ацетилированием в запаянной трубке ошибка за счет реакции уксусного ангидрида со стеклянной стенкой становится значительной при использовании трубок из легкоплавкого стекла. Поэтому следует применять трубки из кислотоустойчивых материалов, таких, как боросиликатное стекло или кварц. В любой методике



микроопределения надо использовать самую маленькую посуду, какую только допускает взятая навеска, и как можно реже переносить вещество.

*Влияние мешающих веществ.* На многие аналитические операции влияют атмосферные газы и пары. Так, присутствие аммиака в воздухе лабораторной комнаты ухудшает результаты анализа аминного азота по микрометоду Кьельдаля, а сероводород затрудняет определения метоксильных групп, осажая наряду с иодидом сульфид серебра. Хотя в хорошей аналитической лаборатории, вероятно, нет таких загрязняющих воздух газов, тем не менее возможность влияния примесей следует иметь в виду. Кроме того, анализируемые образцы неизбежно вступают в контакт с кислородом, двуокисью углерода и влагой воздуха. Кислород мешает определению нитро-группы хлоридом титана; двуокись углерода мешает неводному титрованию слабых кислот; влага мешает определению карбоксильной группы реактивом Фишера. Так как при работе микрометодами контактные площади относительно велики, приходится принимать меры для устранения влияния мешающих веществ. Обычно желательно иметь такие герметичные сосуды, в которых можно было бы проводить аналитические реакции в отсутствие мешающих газов. В особых случаях конструируются специальные боксы с контролируемой атмосферой, в которых и проводятся все операции.

**Проблемы, связанные с титриметрическим микроанализом.** Существует два подхода к использованию микрометодов в титриметрическом анализе, основанном на химической реакции, которая может использоваться как в макро-, так и в микрометодах. Можно при сохранении принятых концентраций растворов реагентов подбирать подходящую аппаратуру для проведения операций в уменьшенном масштабе. Другой подход состоит в использовании макроаналитической аппаратуры при пропорциональном уменьшении концентраций растворов.

*Уменьшение объемов образца и реагента.* Если концентрации образца и растворов реагентов сохраняются неизменными при переходе от макро- к микрометоду, то должны быть пропорционально уменьшены объемы. Так, если в макрометоде требуется 25,0 мл титранта, то в микрометоде будет израсходовано 0,250 мл. Следовательно, понадобится бюретка, дающая точность 0,001 мл, и прочая микрохимическая посуда. Необходима также специальная техника титрования. Бенедетти-Пихлер<sup>8</sup> разработал технику титрования малых количеств, которая великолепно служит в практике неорганической химии. Сиггия<sup>9</sup> использовал тот же подход и для органического анализа. Необходимо, однако, иметь в виду, что в количественном неорганическом анализе используется только водная среда и химические реакции завершаются мгновенно, тогда как при определении органических функциональных групп часто требуется нагревание (например, в процессе ацетилирования), используются летучие растворители (такие, как ме-

танол и бензол в неводном титровании), а реакции, как правило, идут с небольшими скоростями (например, образование гидразонов из карбонилсодержащих соединений). Оперирование с объемами растворов менее 1 мл становится сложной проблемой, если стремятся достигнуть такого же уровня точности, что и в макрометодах.

*Использование очень разбавленных растворов.* Другим подходом к микротитриметрии является использование обычной для макрометодов аппаратуры при стократно разбавленных растворах образца и реагентов, чтобы расходуемые объемы титранта оставались обычными. Поскольку в макрометодах обычно используются 0,1 н. растворы, для микрометодов понадобится соответственно концентрация 0,001 н. Подготовка и применение столь разбавленных растворов представляют известные трудности.

Во-первых, возрастает трудность сохранения нормальности очень разбавленных титрованных растворов в связи с влиянием атмосферного воздуха и контактной поверхности сосуда. Так, чрезвычайно трудно точно оттитровать 0,001 н. кислоту раствором гидроксида натрия из-за действия атмосферной двуокиси углерода. При использовании в микротитриметрических методах окислительно-восстановительных реакций проблема сохранения нормальности титранта оказывается еще более серьезной. Растворы хлорида титана (III) ниже 0,01 н. практически не сохраняются.

Во-вторых, разбавление раствора неизбежно влияет на чувствительность конечной точки титрования. При ацидиметрическом и алкалиметрическом титровании перегиб на кривой нейтрализации постепенно укорачивается по мере уменьшения концентрации растворов кислоты и щелочи. Если конечную точку устанавливают визуально с помощью индикатора, то необходимо, чтобы область перехода превышала две единицы рН<sup>10</sup>. Следовательно, имеется предел разбавления, при котором можно еще заметить изменение цвета индикатора. Интенсивность окраски раствора также обратно пропорциональна разбавлению. Если раствор слишком разбавлен, то окраска его в конечной точке титрования может оказаться слишком бледной, а потому неразличимой.

*Оптимальные условия проведения органического микроанализа.* Из приведенных выше соображений ясно, что ни чрезмерное уменьшение рабочих объемов, ни слишком сильное разбавление титрантов не пригодны для органического микроанализа. Настоящая работа базируется в значительной степени на использовании титрованных растворов, в 5—10 раз более разбавленных, чем применяемые в макрометодах, и бюреток емкостью 5—10 мл. В количественном органическом микроанализе обычно применяют 0,01 н. растворы реагентов<sup>11—13</sup>. Но даже при работе с такими концентрациями приходится подбирать реагенты, наименее чувствительные к влиянию атмосферы. Так, 0,01 н. титрованный раствор кислоты легче сохранять, чем 0,01 н. раствор щелочи, а

метилизобутилкетон является более удобным растворителем для неводного титрования органических оснований, чем этилендиамин.

**Проблема отбора проб.** Проблема отбора пробы в количественном органическом микроанализе зависит от цели определения. Если образец представляет собой индивидуальное вещество, то главной целью определения является идентификация. Материал должен быть тщательно очищен, и затем наилучшая порция предоставляется для анализа. Всякие посторонние материалы — волокна фильтровальной бумаги или растворитель, применявшийся при очистке, необходимо тщательно удалить. Предполагается, что образец полностью однороден. Если в какой-либо части образца будут замечены какие-то отличия от основной массы, эту часть надо отбросить или проанализировать отдельно. В этом микрометод дает определенные преимущества перед макроразновидностью. Если навеска образца составляет несколько миллиграммов, то сравнительно легко заметить различия в цвете или в форме кристаллов.

Целью количественного анализа смеси является определение процентного содержания каждого из компонентов и оценка степени чистоты главного компонента. Поскольку для анализа берется не весь образец, доставленный в лабораторию, возникает задача отбора средней пробы. Для жидких смесей это сделать легко. Перед взятием навески для анализа образец надо хорошо взболтать, так как тяжелые компоненты смеси могли осесть на дно. При анализе твердых смесей надо попытаться выяснить, нельзя ли перевести образец в расплавленное состояние без разложения или потерь от улетучивания. Другим способом получения гомогенного образца является растворение смеси в подходящем растворителе и взятие для анализа аликвотной части. Если все это окажется невозможным, твердое вещество надо тонко измельчить и тщательно перемешать. Можно применить общепринятую технику отбора проб<sup>14</sup>. При анализе смеси целесообразно провести серию определений и обработать результаты статистически. Так как в микрометодах для каждого определения требуется значительно меньше времени, гораздо экономнее проводить серию определений в микро-, а не в макромасштабе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. C. Strong III, *Anal. Chem.*, **29**, № 3, p. 19A (1957).
2. N. D. Cheronis, *Micro and Semimicro Methods*. New York, 1954, p. 573.
3. F. Pregl, *Quantitative Organic Microanalysis*, Philadelphia, 1924.
4. T. S. Ma. In *Proceedings of the International Symposium on Microchemistry*. London, 1959, p. 151.
5. N. D. Cheronis, *Symposium on Experimentation below the Microgram Range*, 1960. New York, 1961.
6. F. Pregl, *Quantitative Organic Microanalysis*. Philadelphia, 1924, p. 1; A. A. Benedetti-Pichler, *Microchem. J.*, **6**, 3 (1962).

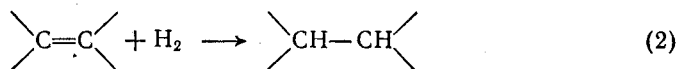
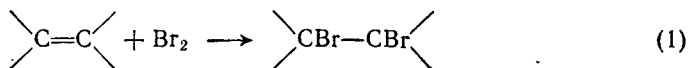
7. Progress in Microchemistry, Microchem. J., 3, 275—475 (1959); 4, 271—396 (1960); 5, 293—549 (1961); 6, 315—517 (1962).
8. A. A. Benedetti-Pichler. Introduction to Microtechniques of Inorganic Analysis. New York, 1942.
9. S. Siggia. Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. 2nd ed., New York, 1954, p. 2.
10. T. B. Smith. Analytical Processes. 2nd ed., London, 1952, p. 228.
11. J. B. Niederl, V. Niederl. Micromethods of Quantitative Organic Analysis. 2nd ed., New York, 1942.
12. A. Steyermark. Quantitative Organic Microanalysis, 2nd ed., New York, 1961.
13. J. Grant. Quantitative Organic Microanalysis Based on the Methods of F. Pregl. 5th ed., Philadelphia, 1951.
14. A. A. Benedetti-Pichler. In W. G. Berl, Physical Methods in Chemical Analysis. Vol. 3, New York, 1957, p. 183.

### ГЛАВА 3

## ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

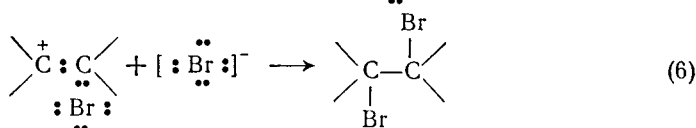
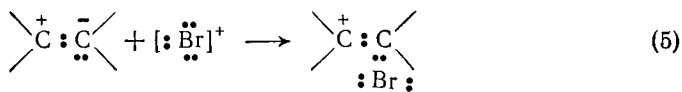
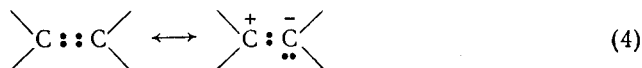
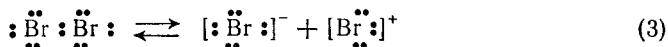
Как уже было отмечено в гл. 1, определение функциональных групп с помощью химических реакций основывается на установлении количества вещества, образующегося или потребляемого при взаимодействии образца с реагентом. Поддающимися измерению веществами являются кислоты, основания, окислители, восстановители, вода, газы, малорастворимые осадки и окрашенные вещества. Несмотря на то, что читатель, вероятно, знаком с общими принципами осуществления реакций с этими веществами, здесь будет дан краткий обзор каждого вида измерений в той мере, в какой они связаны с органическим анализом.

Некоторые реакции, используемые для определения органических функциональных групп, не укладываются, на первый взгляд, ни в одну из перечисленных выше категорий. Например, при определении этиленовых связей с помощью галогенов или водорода применяются, казалось бы, реакции присоединения:



Однако если рассмотреть механизм этих превращений в свете современной теории, то будет видно, что процесс присоединения связан со смещениями электронов, а следовательно, эти реакции

можно рассматривать как окислительно-восстановительные:

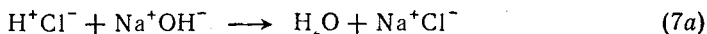


Образование бромоний- и бромид-ионов [уравнение (3)], поляризация двойной связи [уравнение (4)] и реакция поляризованной молекулы сначала с бромоний-ионом, а затем в транс-положение с бромид-ионом [уравнения (5) и (6)] — все это процессы, связанные со смещением электронов.

Для определения количества израсходованного галогена используются преимущественно окислительно-восстановительные титриметрические методы.

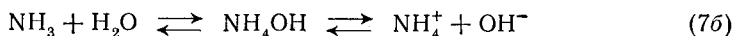
## 1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ

**Представления о кислотах и основаниях.** Исторически (1663 г.) Бойлю принадлежит первое химическое определение кислот как веществ со следующими свойствами: «Они растворяют многие вещества, они осаждают серу из ее растворов в едких щелочах, они заставляют синие растительные краски превращаться в красные, они теряют все эти свойства, приходя в контакт с едкими щелочами»<sup>1-3</sup>. Однако существование кислот и щелочей (оснований) и их свойства были известны с древности и на протяжении всех средних веков, потому мы можем рассматривать определение Бойля как констатацию общепринятой концепции. Обращает на себя внимание ясное указание на использование красителей как индикаторов и на реакцию кислот с основаниями. К 1840 г. представление о кислотах было уже сформулировано Дэви (1811 г.) и Либихом (1838 г.) как о «соединениях, содержащих водород, в которых водород может быть замещен металлами». К 1890 г. эта концепция была изменена в связи с рождением теории электролитической диссоциации Аррениуса. Кислота была признана соединением, ионизируемым водой с образованием водородных ионов, а основание — дающим гидроксильные ионы. Реакция нейтрализации рассматривалась как ведущая к образованию соли и воды:



Движущей силой кислотно-основной реакции [уравнение (7a)] признавалась чрезвычайно слабая диссоциация воды.

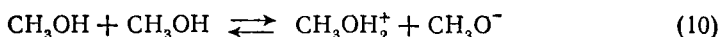
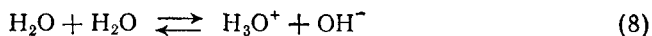
Успехи этих представлений в объяснении и расширении понятия химического равновесия в водных системах затушевали целый ряд противоречий. Например, не удавалось достаточно хорошо объяснить реакцию газообразного хлористого водорода и аммиака с образованием  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , если принять, что аммиак (и амины) образуют в воде гидроксильные ионы через промежуточное возникновение гипотетических гидроокисей:



Помимо того, что нет никаких доказательств существования молекулярного  $\text{NH}_4\text{OH}$ , эта концепция приводит к большим затруднениям при попытке объяснить поведение гидроокиси натрия в метанольном растворе и раствора метилата натрия  $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ , образующегося при реакции металлического натрия с безводным метанолом. Хотя можно было еще утверждать, что раствор гидроокиси натрия в метаноле содержит гидроксильные ионы (следовательно, это основание), в растворе метилата натрия присутствие таких ионов постулировать было уже невозможно. Подобные и еще бóльшие затруднения возникали при попытке объяснить поведение и других неводных систем. Например, в жидком аммиаке амидо-ион  $\text{NH}_2^-$  является ионом основания; но это кажется необъяснимым, если полагать, что все основания образуют гидроксильные ионы  $\text{OH}^-$ .

Представления, учитывающие роль растворителя, выдвинул Фрэнклин<sup>4</sup> (1905 г.). Согласно сольватной теории, кислотным считается такой раствор, в котором содержится как главная форма сольвоположительный ион, а основным — содержащий сольвоотрицательный ион. Следовательно, кислотность и основность являются свойствами определенных растворов, а нейтрализация представляет собой соединение сольвоположительного иона с сольвоотрицательным, приводящее к образованию молекул растворителя<sup>5</sup>.

Поведение воды, аммиака и метанола было постулировано, как показано в уравнениях (8)—(10):

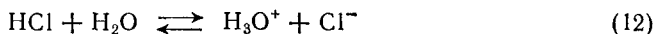


Сольватная теория привлекла немного сторонников в связи с сохранением в ней главных принципов объяснения кислотно-основных реакций в апротических растворителях, а также вследствие быстрого признания и развития новой концепции кислот и оснований, выдвинутой Брэнстедом<sup>6</sup> и Лоури<sup>7</sup> примерно в то же самое время (1923 г.). Согласно этой концепции кислотой является вещество, способное давать протоны, а основанием — вещество, способное соединяться с протонами, независимо от наличия или влияния

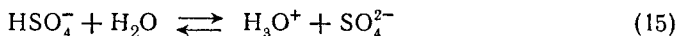
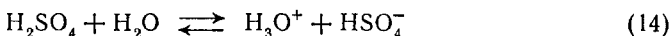
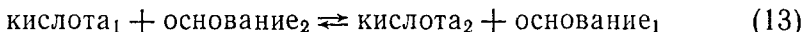
растворителя. Так, кислота НВ диссоциирует, образуя протон и сопряженное основание В<sup>-</sup>:



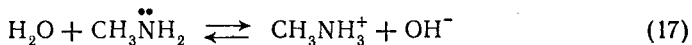
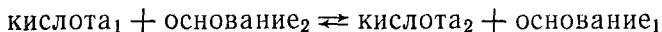
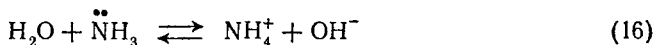
Кислотой НВ может быть нейтральная молекула, например хлористый водород НСl, такой катион, как гидроксоний-ион Н<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, или анион, например гидросульфат-ион HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>; это показывают уравнения (12) — (15):



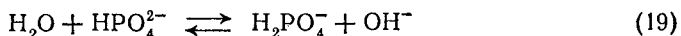
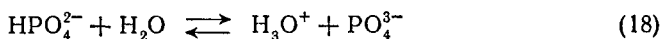
Следовательно:



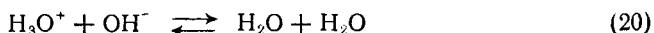
Таким образом, все кислотно-основные реакции изображаются общим уравнением (13). Формула НВ выражает, таким образом, не просто кислоту, а сопряженную кислотно-основную систему. Следует также обратить внимание, что молекулы воды действуют как акцепторы протонов или основания, образуя сольватированные гидроксоний-ионы, для простоты изображаемые как Н<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, хотя истинному их строению отвечает формула Н<sub>3</sub>O<sup>+</sup>·nH<sub>2</sub>O. Однако в реакции с аммиаком и аминами вода является донором протонов, выступая как кислота:



Основания, рассматриваемые как акцепторы протонов, могут являться нейтральными молекулами (NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), анионами (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>) или катионами [Al(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Следует, однако, иметь в виду, что такие анионные основания, как HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, могут проявлять амфотерные свойства, т. е. вести себя то как кислота, то как основание:



Согласно этим представлениям нейтрализация сильной кислоты сильным основанием представляет собой количественный перенос протона от сильной кислоты к сильному основанию с образованием слабой кислоты и основания или просто реакцию протолиза:



сильная кислота	сильное основание	очень слабая кислота	очень слабое основание
--------------------	----------------------	----------------------------	------------------------------





растворах в свете количественной оценки применения их для функционального анализа. Для более полного ознакомления с теоретическими проблемами читатель отсылается к соответствующим повышенным курсам<sup>9, 10</sup>. Главным предметом настоящего обсуждения является предел применения ациди- и алкалиметрии при определении органических функциональных групп.

Важнейшие функциональные группы, которые определяют ациди- или алкалиметрически в водных или неводных растворах, приведены в табл. 3.1. Из данных этой таблицы видно, что в основе определения более чем половины перечисленных функциональных групп лежит титрование в неводных растворителях.

**Таблица 3.1. Определение органических функциональных групп, основанное на кислотно-основных реакциях**

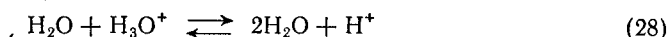
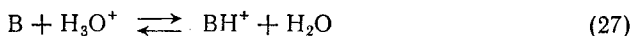
Функциональная группа	Принцип определения
Алкилиминная	Титрование после гидролиза
Алкинная	Неводное титрование после реакции с $\text{AgClO}_4$
Амида кислоты	Алкалиметрическое титрование после гидролиза; неводное титрование
Аминная (первичная, вторичная, третичная)	Прямое ацидиметрическое титрование; титрование после ацетилирования; неводное титрование хлорной кислотой
Аминокислотная	Неводное титрование
Ангидрида кислоты	Неводное титрование метилатом натрия
Ацильная	Водное титрование после гидролиза
Галогенангидрида кислоты	Водное титрование после гидролиза
Гетероциклического азота	Неводное титрование метилатом натрия; водное титрование после гидролиза
Гидразинная	Неводное титрование
Карбоксильная	Неводное титрование хлорной кислотой
Карбонильная	Неводное титрование
Мочевинная	Титрование после оксимирования или после реакции с бисульфитом или с гидразинсульфатом
$\alpha$ -Оксикарбонильная и углеводная	Неводное титрование
Сложноэфирная	Титрование муравьиной кислоты после периодатного окисления
Сульфамидная	Водное титрование после гидролиза
Сульфо	Неводное титрование хлорной кислотой
Сульфоксидная	Неводное титрование
Тиольная	То же
Тиомочевинная	»
Эпоксидная	»
	Неводное титрование бромистоводородной кислотой

При любом кислотно-основном титровании к раствору образца постепенно добавляют отмериваемый объем титрованного раствора реагента до тех пор, пока изменение окраски индикатора или быстрое изменение рН, наблюдаемое с помощью рН-метра, не покажет, что достигнута конечная точка титрования. Предпо-

лагается, что в конечной точке прибавлено как раз столько титрованного раствора, чтобы он полностью прореагировал со всем образцом, т. е. чтобы была достигнута точка эквивалентности. Однако хорошо известно, что конечная точка титрования не всегда совпадает с точкой эквивалентности. Например, при титровании 0,1 н. уксусной кислоты ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) 0,1 н. раствором гидроксида натрия значение рН в точке эквивалентности, вычисленное по уравнению (26), равно 8,7. Следовательно, такие индикаторы, как метиловый оранжевый или метиловый красный, меняющих цвет при рН от 3,0 до 5,0, неприемлемы. Наоборот, фенолфталеин, у которого точка перехода лежит в интервале рН 8,3—9,8, изменит в данном растворе цвет в точке эквивалентности. Обычно индикатор надо подбирать таким образом чтобы средняя точка в интервале изменения окраски была как можно ближе к точке эквивалентности. Важнейшие кислотно-основные индикаторы приведены в табл. 3.2. В табл. 11.2 (стр. 377) и 11.7 (стр. 398) даны наиболее удобные индикаторы соответственно для ациди- и алкилиметрии.

Главная задача кислотно-основного титрования состоит в подборе таких условий, при которых конечная точка титрования была бы как можно ближе к точке эквивалентности и хорошо наблюдалась. Для этого необходимо учесть константы диссоциации кислоты  $K_a$  или основания  $K_b$  и подобрать соответствующую систему титранта и растворителя. Данные табл. 3.3 показывают, что большинство моно- и дикарбоновых кислот средней или слабой силы. Из данных табл. 3.4 следует, что большинство аминов являются средними или очень слабыми основаниями. Алкиламины имеют  $K_b$  в области  $10^{-4}$ , ариламины  $K_b$  порядка  $10^{-10}$ — $10^{-14}$ . Поэтому выбор растворителя и титранта имеет большое значение. Отсюда следует, что при пользовании навесками порядка 0,1 мг-экв и титрованными растворами 0,01 н. концентраций надо учитывать влияние атмосферной двуокиси углерода, поскольку  $K_a$  угольной кислоты равно  $4 \cdot 10^{-7}$ .

**Титриметрия в неводных растворителях.** На силу кислотно-основной системы и на особенности ее титрования влияют кислотно-основные свойства растворителя и его диэлектрическая проницаемость. При титровании слабого основания ( $K_b = 10^{-10}$ — $10^{-12}$ ) сильной кислотой в воде между молекулами воды и основания возникает конкуренция за протоны:



Поэтому титрование, представленное в уравнении (27), не будет количественным в точке эквивалентности из-за реакции, показанной уравнением (28), т. е. реакции гидроксоний-иона с растворителем. Для титрования очень слабых оснований необходимо подбирать растворитель с еще более слабыми основными свойствами,

Таблица 3.2. Важнейшие кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Химическое название	Интервал перехода рН	Изменение окраски
Кристаллический фиолетовый	Гексаметилпарарозанилинхлористый	0,0—1,8	Синяя — пурпурная
Крезоловый красный	<i>o</i> -Крезолсульфонфталеин	0,2—1,8	Красная — желтая
Малахитовый зеленый	Тетраметилди- <i>n</i> -аминотрифенилкарбинол	0,1—2,0	Желтая — зеленая
Тимоловый синий	Тимолсульфонфталеин	1,2—2,8	Красная — желтая
Тропеолин 00	<i>n</i> -Дифениламиноазобензолсульфонат натрия	1,3—3,0	Красная — желтая
Эозин Y	Тетрабромфлуоресцеин	2,0—3,5	Бесцветная — желтая
Метиловый желтый	<i>n</i> -Диметиламиноазобензол	2,8—4,0	Красная — желтая
Бромфеноловый синий	2,3,6,7-Тетрабромфенолсульфонфталеин	3,0—4,6	Желтая — пурпурная
Метиловый оранжевый	<i>n</i> -Диметиламиноазобензолсульфонат натрия	3,1—4,4	Красная — желтая
$\alpha$ -Нафтиловый красный	$\alpha$ -Нафтиламиноазобензол	3,7—5,0	Красная — желтая
Бромкрезоловый зеленый	2,3,6,7-Тетрабром- <i>m</i> -крезолсульфонфталеин	3,8—5,4	Желтая — зеленая
Метиловый красный	<i>n</i> -Диметиламиноазобензол- <i>o</i> -карбоновая кислота	4,2—6,2	Красная — желтая
Хлорфеноловый красный	Дихлорфенолсульфонфталеин	4,8—6,4	Желтая — красная
Бромкрезоловый пурпурный	Дибром- <i>o</i> -крезолсульфонфталеин	5,2—6,8	Желтая — пурпурная
Бромтимоловый синий	Дибромтимолсульфонфталеин	6,0—7,6	Желтая — синяя
Феноловый красный	Фенолсульфонфталеин	6,4—8,0	Желтая — красная
Нейтральный красный	Хлористый диметилдиаминометилфеназин	6,8—8,0	Красная — желтая до коричневой
Крезоловый красный	<i>o</i> -Крезолсульфонфталеин	7,2—8,8	Желтая — красная
Крезоловый пурпурный	<i>m</i> -Крезолсульфонфталеин	7,4—9,0	Желтая — пурпурная
Тимоловый синий	Тимосулфонфталеин	8,0—9,6	Желтая — синяя
Фенолфталеин	Фенолфталеин	8,0—9,8	Бесцветная — малиново-красная
$\alpha$ -Нафтолбензеин	$\alpha$ -Нафтолбензеин	8,2—10	Желтая — зеленая
Тимолфталеин	Тимолфталеин	9,3—10,5	Бесцветная — синяя
Ализариновый желтый G	Нитробензолазосалициловая кислота	10,1—12,1	Желтая — фиолетовая

Таблица 3.3. Константы диссоциации некоторых карбоновых кислот в водных растворах

Монокарбоновая кислота	$K_a$	Дикарбоновая кислота	$K_{a1}$	$K_{a2}$
Муравьиная	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Щавелевая	$1 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
Уксусная	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Малоновая	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Пропионовая	$1,4 \cdot 10^{-5}$	Янтарная	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Масляная	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Глутаровая	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Валерьяновая	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Адипиновая	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Капроновая	$1,4 \cdot 10^{-5}$	Пимелиновая	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Энантовая	$1,4 \cdot 10^{-5}$	Себациновая	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
Акриловая	$5,6 \cdot 10^{-5}$	Малеиновая	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$
Кротоновая	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Фумаровая	$9 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
Хлоруксусная	$1,55 \cdot 10^{-3}$	Фталевая	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
$\alpha$ -Хлормасляная	$1,39 \cdot 10^{-3}$	Изофталева	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Дихлоруксусная	$3,32 \cdot 10^{-2}$	Терефталева	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—
Трихлоруксусная	0,2	Угольная (для сравнения)	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$
Бензойная	$6,6 \cdot 10^{-5}$			
Фенилуксусная	$4,9 \cdot 10^{-5}$			
<i>o</i> -Хлорбензойная	$1,32 \cdot 10^{-3}$			
<i>p</i> -Хлорбензойная	$9,3 \cdot 10^{-5}$			
<i>o</i> -Нитробензойная	$6,56 \cdot 10^{-3}$			
<i>p</i> -Нитробензойная	$4 \cdot 10^{-4}$			
<i>o</i> -Оксибензойная	$1,05 \cdot 10^{-3}$			
<i>p</i> -Оксибензойная	$2,9 \cdot 10^{-5}$			
<i>o</i> -Аминобензойная	$1,0 \cdot 10^{-5}$			
<i>p</i> -Аминобензойная	$1,2 \cdot 10^{-5}$			

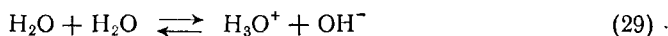
Таблица 3.4. Константы диссоциации некоторых аминов в водных растворах

Основание	$K_b$	Основание	$K_b$
Метиламин	$4,2 \cdot 10^{-4}$	<i>p</i> -Аминоанилин	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Диметиламин	$6,2 \cdot 10^{-4}$	<i>o</i> -Нитроанилин	$3,5 \cdot 10^{-14}$
Триметиламин	$6,1 \cdot 10^{-4}$	<i>p</i> -Нитроанилин	$1 \cdot 10^{-13}$
Этиламин	$5,6 \cdot 10^{-4}$	<i>o</i> -Метиланилин	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Диэтиламин	$1,26 \cdot 10^{-3}$	<i>p</i> -Метиланилин	$1,2 \cdot 10^{-9}$
Триэтиламин	$5,6 \cdot 10^{-4}$	N-Метиланилин	$2,6 \cdot 10^{-10}$
Анилин	$4,2 \cdot 10^{-10}$	N-Диметиланилин	$2,4 \cdot 10^{-10}$
<i>o</i> -Хлоранилин	$5 \cdot 10^{-12}$	Бензиламин	$2,4 \cdot 10^{-5}$
<i>p</i> -Хлоранилин	$1,5 \cdot 10^{-10}$	Аммиак (для сравнения)	$1,8 \cdot 10^{-5}$
<i>o</i> -Аминоанилин	$3,2 \cdot 10^{-10}$		

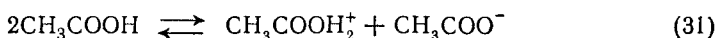
чем у воды. Для обсуждения неводной титриметрии необходимо ознакомиться с классификацией растворителей.

*Апротические или нейтральные растворители.* В число этих растворителей входят бензол, хлороформ, ацетонитрил, ацетон и другие кетоны. У них сравнительно низкие диэлектрические проницаемости и они являются плохими донорами или акцепторами протонов. Иными словами, они не реагируют с кислотно-основными системами, хотя и могут образовать водородные связи с растворенными веществами. Добавление апротических растворителей к растворителям с высокими диэлектрическими проницаемостями, благоприятствующими кислотно-основным реакциям, подавляет сольволиз продуктов нейтрализации, а следовательно, повышает четкость конечной точки титрования.

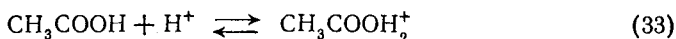
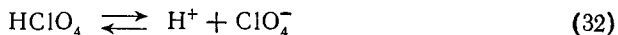
*Амфипротические растворители.* Сюда входят вода, метанол, этанол и другие спирты. Они имеют относительно высокие диэлектрические проницаемости, проявляют кислотно-основные свойства и способность к ионизации, как и вода:



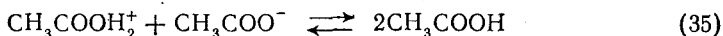
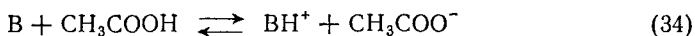
*Протогенные растворители.* Уксусная и серная кислоты являются характерными представителями этого класса соединений; они более сильные кислоты, но более слабые основания, чем вода. Например, уксусная кислота может реагировать как кислота по уравнению (30) или как основание по уравнению (31):



Реакция, выраженная уравнением (31), имеет менее широкое применение, чем приведенная в уравнении (30). Поскольку уксусная кислота является более сильной кислотой и более слабым основанием, чем вода, ее можно применять для титрования слабого основания либо в чистом виде, либо в смеси с апротическим растворителем. Например, хлорную кислоту можно растворить в уксусной кислоте, причем возникает равновесие, показанное следующими уравнениями:

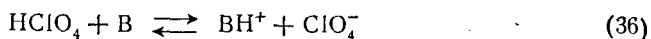


Титрование слабого основания в таком случае выражается уравнениями:



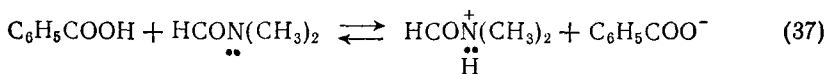
Можно видеть, что уравнение (35) идентично уравнению автопротолиза уксусной кислоты [уравнение (31)]. Суммарная реакция ти-

трования хлорной кислотой может быть изображена так:

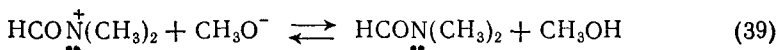
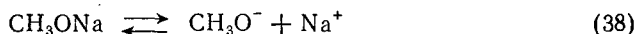


Чтобы реакция по уравнению (36) прошла количественно в точке эквивалентности, основание В должно быть более сильным акцептором протонов, чем другие основания, присутствующие в растворе, — растворитель и перхлорат-ионы (основание, сопряженное с  $\text{HClO}_4$ ).

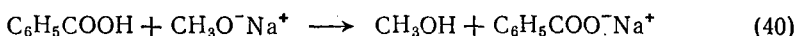
*Протофильные растворители.* В их число входят диметилформамид, пиридин, *n*-бутиламин и этилендиамин, основность которых больше, а кислотность меньше, чем у воды. Растворитель этого типа может реагировать с кислотой НВ, давая сольватированный протон и сопряженное анионное основание В<sup>-</sup>. Например, процесс сольватации протона в диметилформамидном растворе бензойной кислоты можно представить следующим образом:



Раствор можно титровать метилатом натрия:



Суммарную реакцию титрования можно записать так:



Чтобы реакция прошла количественно в точке эквивалентности, ион  $\text{CH}_3\text{O}^-$  должен иметь более сильные основные свойства, чем растворитель или бензоат-ион. Вообще, по мере уменьшения силы титруемой кислотной функции избранный для ее титрования растворитель должен быть все более основным (см. раздел I-B гл. 11) и наоборот, по мере уменьшения силы основной функции — все более кислотным. Дальнейшее обсуждение методов водного и неводного титрования, в особенности применительно к определению кислотных и основных функций, дано в гл. 11. Сводка непрямых кислотно-основных методов определения функциональных групп была дана Кричфилдом с сотр.

## II. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

### Представление об окислительно-восстановительных реакциях.

Как уже было отмечено в начале этой главы, термин окислительно-восстановительная реакция применяется в широком смысле. Обычно увеличение электронной плотности у атома рассматривается как восстановление, а уменьшение — как окисление, и так как эти электронные смещения происходят одновременно, то

восстановитель не может реагировать в отсутствие окислителя. Таким образом, вдоль ряда

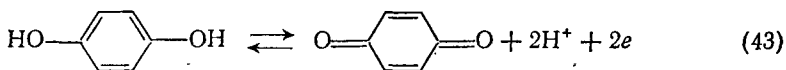


у атома углерода, отмеченного звездочкой, происходит ступенчатое уменьшение электронной плотности слева направо. Точно так же галогенирование атома углерода (со звездочкой) рассматривается как процесс, включающий окисление. Так как  $R\overset{*}{C}H_2Cl$  гидролизуется в  $R\overset{*}{C}H_2OH$ ,  $R\overset{*}{C}HCl_2$  — в  $R\overset{*}{C}HO$  и  $R\overset{*}{C}Cl_3$  — в  $R\overset{*}{C}OOH$ , то можно принять, что замещение каждого следующего атома водорода галогеном сопровождается уменьшением электронной плотности у углеродного атома. Хотя сравнительно легко применить эту концепцию к связям  $C-O$  и  $C-X$  ( $X$  — галоген), объяснить поведение связи  $C-N$  представляет определенные, хотя и преодолимые трудности. Можно считать, что величина электронной плотности у атома углерода в аминах  $R\overset{*}{C}H_2-NH_2$  того же порядка, что и в спиртах  $R\overset{*}{C}H_2-OH$ , а электронная плотность у атома азота соизмерима с плотностью у атома азота в аммиаке. Для интерпретации связи  $-C\equiv N$  можно рассмотреть следующие реакции:



Так как нитрил можно каталитически восстановить в амин и гидролизовать в карбоновую кислоту (с амидом в качестве промежуточного соединения), то можно принять, что гидролиз связи  $-C\equiv N$  включает окислительно-восстановительную реакцию, в ходе которой электронная плотность у атома углерода уменьшается, а у атома азота растёт.

**Измерения в окислительно-восстановительных реакциях.** Окислительно-восстановительные реакции не происходят столь быстро, как кислотно-основные реакции, которые принято считать мгновенными. Кроме того, они в большинстве случаев необратимы. Число обратимых органических окислительно-восстановительных систем невелико, и среди них наиболее известна система гидрохинон — хинонная



Большинство окислительно-восстановительных реакций, на основе которых определяют функциональные группы, дано в табл. 3.5. Некоторые из приведенных в этой таблице реакций мы рассмотрим подробно.

В качестве первого примера рассмотрим определение ангидридов по реакции с замещенным анилином, например 2,4-дихлоранилином:



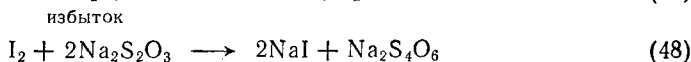
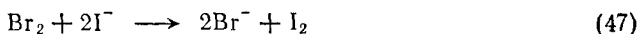
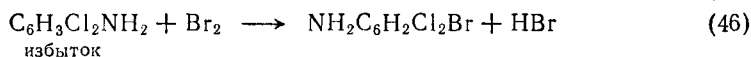
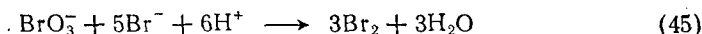
Таблица 3.5. Определение органических функциональных групп, основанное на окислительно-восстановительных реакциях

Функциональная группа	Принцип определения
Азо	Восстановление с помощью $Ti^{3+}$ или $Cr^{2+}$
Алкениная	Эпоксидирование; озонирование; периодатное окисление
Алкилиденная	Окислительное расщепление и последующее иодометрическое титрование
Алкилнимидная	Образование алкилиодида, реакция с $Brg_2$ и последующее иодометрическое титрование
Алкоксильная	Образование алкилиодида, реакция с $Brg_2$ и последующее иодометрическое титрование
Амидная и имидная	Восстановление с помощью $LiAlH_4$ и последующее титрование
Ангидрида кислоты	Реакция с 2,4-дихлоранилином и определение избытка амина с помощью $KBrg - KBrgO_3$ и иодометрии; реакция со шавелевой кислотой
Ацильная	Реакция с $KI - KIO_3$ и последующее иодометрическое титрование
Гидразинная, гидразидная и семикарбазидная	Окисление с помощью $IO_3^-$ , $Brg_2$ , $I_2$ , $ICl$ , $BrgCl$ или $VO_3^-$ и последующее титрование
Гидразо	Восстановление с помощью $Ti^{3+}$ ; окисление с помощью $MnO_4^-$
Дисульфидная	Восстановление до $RSH$ и последующее титрование
Карбоксильная	Окисление с помощью $MnO_4^-$ легкоокисляемых кислот
Карбонильная	Восстановление с помощью $LiAlH_4$ или $NaBH_4$ ; окисление с помощью $Ag_2O$ , реактива Толленса, надтрифторуксусной кислоты и др.; реакция с 2,4-динитрофенилгидразином или с $NaHSO_3$ и иодометрическое измерение избытка реагента; для карбонила с соседней метильной группой галогормное окисление
Меркапто	Окисление с помощью $I_2$ , $IO_3^-$ , $BrgO_3^-$ или $Cu^{2+}$ и последующее титрование
Метиленовая концевая	Окислительное расщепление до формальдегида
Метильная концевая	Окислительное расщепление до $CH_3COOH$ и последующее титрование
Мочевинная	Окисление с помощью $BrgO^-$
Нитро и нитрозо	Восстановление с помощью $Ti^{3+}$ , $Cr^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $V^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Zn(Hg)_n$ или $Cd$
α-Оксикарбонильная, углеводная и 1,2-дикетонная	Окисление с помощью $IO_4^-$ , $BrgO^-$ , $Ce^{4+}$ , $Cu^{2+}$ или феррицианидом калия; восстановление с помощью $NaBH_4$
Перокиси	Восстановление с помощью $I^-$ , $Fe^{2+}$ , $Ti^{3+}$ , $Sn^{2+}$ , $Mn^{2+}$ или $As_2O_3$ и последующее титрование
Сульфамидная	Окисление с помощью $HNO_3$ до $N_2O$
Сульфидная	Окисление с помощью $Brg_2$ или $ClO^-$
Сульфиновая	Окисление с помощью $ClO^-$ до $RSO_3^-$
Сульфоксидная	Восстановление до сульфида; окисление до сульфона



Функциональная группа	Принцип определения
Тиомочевинная Хинонная	Окисление с помощью $\text{IO}^-$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{Br}_2$ или $\text{SeO}_2$ Восстановление с помощью $\text{IO}^-$ , $\text{Ti}^{3+}$ или $\text{Sn}^{2+}$ и последующее титрование
Эпоксидная	Окисление с помощью $\text{HClO}_4$ ; реакция с $\text{HI}$ и по- следующее иодометрическое титрование

Чтобы обеспечить количественное взаимодействие, замещенный анилин берут в избытке. По окончании взаимодействия избыток реагента определяют с помощью ряда окислительно-восстановительных реакций:

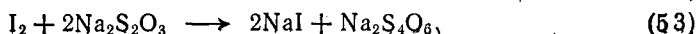
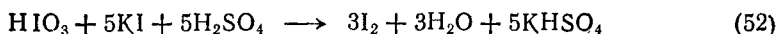
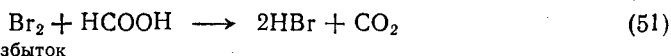
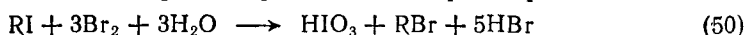


Из рассмотрения всех участвующих в процессе реакций вытекает, что подбор условий должен обеспечить полноту взаимодействия образца с амином и отсутствие побочных реакций при монобромировании амина. Кроме того, следует принимать обычные меры предосторожности для устранения потерь брома и иода и других ошибок, возникающих при иодометрическом титровании.

В качестве второго примера рассмотрим определение алкоксильной функции. Первой и основной реакцией является образование эквивалентного количества алкилиодида, при которой не происходит никаких окислительно-восстановительных процессов:



Определение основывается на измерении соответствующим методом содержания иода в иодиде, образовавшемся из образца. Для этого можно использовать весовой метод (превращение алкилиодида в иодид серебра). Однако обычно применяемый метод анализа включает окислительно-восстановительное титрование. Алкилиодид поглощают буферным раствором ледяной уксусной кислоты и ацетата натрия, содержащим бром. При этом иодистый алкил окисляется в иодноватную кислоту. Избыток брома элиминируют реакцией с муравьиной кислотой и, наконец, иодноватную кислоту превращают в иод, который определяют титриметрически:



Из рассмотрения этих реакций и подробного их обсуждения, приведенного в разделе V-Б гл. 6, вытекает, что подбор условий должен обеспечить: а) количественное расщепление алкоксильной функции и ее конверсию в алкилиодид; б) подавление, насколько возможно, реакции между алкилиодидом и иодистоводородной кислотой:



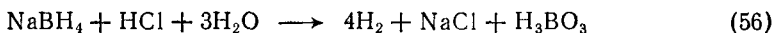
в) полное отделение алкилиодида от реакционной смеси, в особенности от HI и I<sub>2</sub>; г) количественное окисление алкилиодида в иодноватную кислоту [уравнение (50)]. Кроме того, нельзя допускать большого избытка муравьиной кислоты [уравнение (51)], так как иначе может восстановиться часть иодноватной кислоты, и необходимо принимать обычные меры предосторожности при иодометрическом титровании [уравнения (52) и (53)].

В качестве третьего примера применения окислительно-восстановительных реакций ниже рассмотрены различные методы определения карбонильной функции. Как показывает табл. 3.5, методы определения карбонильной функции основаны на одной из следующих реакций: а) восстановление до спиртовой группы; б) окисление до карбоксильной группы; в) присоединение различных реагентов с элиминированием или без него.

Для количественного проведения реакции восстановления реагент (алюмогидрид лития или борогидрид натрия) берется в избытке:

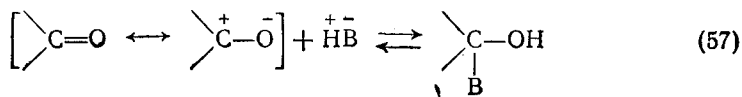


По окончании реакции избыток борогидрида натрия можно определить, либо действуя смесью бромата и иодида калия для выделения иода, который оттитровывают раствором тиосульфата натрия, либо выделяя из борогидрида натрия водород, который измеряют газометрически:

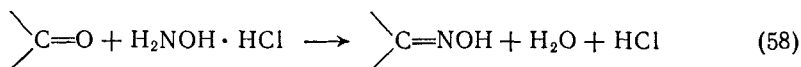


Окислительные методы основаны на применении окиси серебра, реактива Несслера, реактива Толленса, трифторнадуксусной кислоты, гипоиодитов или гипохлоритов (см. раздел VI-Д гл. 6) и определении количества поглощенного окислителя. Однако большинство этих процедур связано с трудностями из-за возможности неполного окисления и побочных реакций, которые приводят к выделению разных веществ и делают этот метод непригодным для количественных измерений.

Первая стадия реакции присоединения к карбонильной группе может быть представлена уравнением:

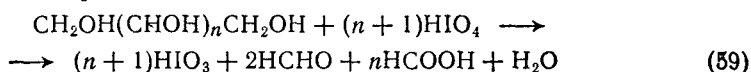


Реакция присоединения обратима, и не все карбонильные соединения образуют продукт присоединения с одинаковой скоростью и полнотой. При реакции оксимирования

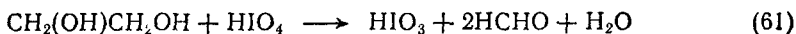
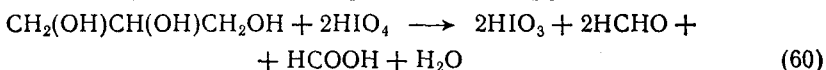


определение количества поглощенного реагента основывается на алкалиметрическом титровании выделившейся кислоты. Однако при присоединении гидразинон и бисульфита натрия в ряде методик для измерения количества поглощенного реагента применяются окислительно-восстановительные реакции. Например, образец обрабатывают замещенным гидразином, а избыток последнего определяют титрованием нитритом натрия, амидом натрия, хлоридом титана (III) или иодометрически. Избыток бисульфита натрия также можно определять иодометрически.

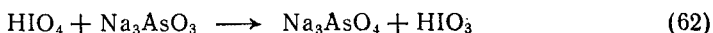
В качестве последнего примера рассмотрим использование в органическом анализе периодатного окисления. Более подробно применение этой окислительно-восстановительной реакции для определения соседних гидроксильных групп в гликолях и углеводах дано в разделе VIII-Б гл. 6 и разделе IV-В гл. 7. Исчерпывающий обзор дали Кольтгофф и Белчер<sup>11</sup>. Периодат окисляет соседние группы, но не действует на изолированные оксигруппы или полиоксисоединения, в которых гидроксильные группы разделены одним или более углеродными атомами. При окислении каждое «соседство» (а не каждая пара гидроксильных групп) потребляет 1 моль периодата:



Муравьиная кислота получается только тогда, когда в молекуле имеется более двух соседних гидроксильных групп:



Измеряемыми веществами при таких окислениях могут быть либо периодат, либо образующиеся иодат, альдегид и муравьиная кислота. Однако не существует точного метода определения количества иодата в присутствии периодата, поэтому при анализе гликолей периодат измеряют, добавляя в избытке арсенит натрия:



и далее избыток арсенита натрия определяют титрованием раствором иода.

Для анализа углеводов, кроме определения количества поглощенного периодата, было предложено несколько методик, основанных на определении количества образовавшейся муравьиной кис-

лоты. Однако при периодатном окислении из 1 моль альдо- или кетогексозы образуется разное число молей муравьиной кислоты. Например, глюкоза дает 5, а фруктоза 3 моль (см. табл. 6.4). Наконец, как показано в табл. 3.5, углеводы можно определять оксидиметрически: окисление цератами, гипобромитами, феррицианидами или ионами меди(II).

В заключение этого краткого обзора о применении окислительно-восстановительных реакций в органическом анализе следует подчеркнуть, что необходимо тщательно выбирать условия, обеспечивающие количественное протекание реакции между образцом и окислителем или восстановителем при возможно меньшем числе побочных реакций. Следует также помнить, что хотя иногда удается точно определить один из образующихся продуктов реакции, это не всегда возможно, а потому многие определения основываются на измерении избытка окислителя или восстановителя, остающегося в реакционной смеси.

### III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ИЛИ ПОГЛОЩАЮЩЕЙСЯ ВОДЫ

**Общие сведения.** В табл. 3.6. указаны методы определения некоторых функциональных групп, основанные на измерении количества образующейся<sup>12</sup> или поглощающей<sup>13</sup> воды. Так, акваметрическое определение карбоксильной функции основывается на реакции этерификации:



а функцию ангидрида кислоты можно определять, проводя гидролиз:



Реакция этерификации может быть использована для определения как карбоксильной, так и гидроксильной функции. Поскольку

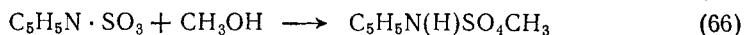
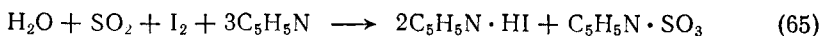
Таблица 3.6. Определение органических функциональных групп, основанное на акваметрии

Функциональная группа	Принцип определения
Аминная	Ацелирование или реакция с карбонилсодержащими соединениями
Ангидрида кислоты	Гидролиз и определение избытка воды
Ацетальная или кетальная	Нагревание с $\text{CH}_3\text{COON}$ и $\text{BF}_3$
Гидроксильная	Этерификация
Карбоксильная	Этерификация
Карбонильная	Оксимирование

этерификация является обратимой реакцией, условия анализа должны быть подобраны так, чтобы обеспечить доведение реакции до конца.

Для определения гидроксильной группы берут большой избыток уксусной кислоты с диоксаном в качестве растворителя и трифторидом бора как катализатора<sup>14</sup>. Реакция завершается за 2 ч при 67 °С. При определении карбоксильной группы соответственно берут избыток метанола и трифторид бора также в качестве катализатора. После завершения реакции добавляют пиридин, и затем воду в реакционной смеси определяют титрованием реактивом Фишера. В данном разделе это титрование будет рассмотрено в самом общем виде. Для детального ознакомления\* рекомендуется обратиться к монографии<sup>15</sup>.

**Реактив Фишера.** Реактив Фишера состоит из иода, двуокиси серы, пиридина и обычно метанола. Суммарная реакция с водой приведена в уравнении (65). Однако уравнения (65) и (66) показывают, что реакция проходит в две стадии:



Для осуществления реакции, представленной уравнением (66), необходимо участие комплекса пиридина с серным ангидридом. Концентрация реактива Фишера определяется по содержанию иода. Для макротитрования применяется концентрация, эквивалентная 3 мг воды на 1 мл реактива. Для определения микро- и полумикроколичеств образца концентрация титранта должна быть эквивалентной 1—2 мг воды на 1 мл реактива. Титр реактива устанавливают по метанолу, содержащему определенное количество воды, или дигидрату тартрата натрия (тонко измельченному).

При макротитровании можно использовать визуальный метод определения конечной точки, фиксируя переход канареечно-желтой окраски раствора в хромово-желтую и, наконец, в коричневую. При микроопределениях визуально трудно заметить переход окраски и поэтому применяют потенциметрическое титрование\*\*. В процессе анализа образец и реактив необходимо защищать от атмосферной влаги. Аппаратура, применяемая для определения карбоксильной функции этим методом, показана на рис. 7.1. Карбонилсодержащие вещества, хиноны, перекиси и некоторые другие органические соединения мешают при использовании реактива Фишера<sup>15, 16</sup>.

\* Этому вопросу посвящен специальный раздел в книге: В. А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967, стр. 166—195. — *Прим. ред.*

\*\* Лучше воспользоваться биамперометрическим титрованием. — *Прим. ред.*

#### IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

**Общие сведения.** Измерение количества выделяющегося или поглощающегося во время реакции газа принято для определения нескольких органических функций. Наиболее известным методом, основанным на измерении газа, можно считать определение амино-группы в  $\alpha$ -аминокислотах по методу Ван-Слайка, а определение ненасыщенных соединений каталитическим гидрированием является лучшим примером метода, основанного на измерении поглощенного газа. Эти методы объединяют под общим названием газометрических. Количество выделяющегося газа определяют, помещая пробу в соответствующую аппаратуру и обрабатывая ее избытком реагента, а затем измеряют либо объем образовавшегося газа при постоянном давлении, либо давление газа при постоянном объеме. Последний способ обычно называют манометрическим. Количество поглощающегося газа (обычно водорода) измеряется аналогично в соответствующей аппаратуре. Обычно при выполнении газометрической методики измеряют начальный объем газа в бюретке при известном давлении, затем добавляют образец и измеряют объем или давление после реакции. Следовательно, все газометрические методы проводятся в замкнутой системе, рассчитанной таким образом, чтобы в результате реакции образовалось или поглотилось измеримое количество газообразного вещества.

Различная газометрическая аппаратура обсуждается в разделах II-B гл. 8 и I-B гл. 10. Техника и методики детально рассматриваются в примерах 33 и 39 в гл. 13 (определение карбонильной и гидразинной групп) и в примерах 45 и 46 в гл. 13 (определение ненасыщенных связей).

**Реакции, которые дают измеримые количества газообразных веществ.** Органические функции, которые могут быть определены газометрическими методами, приведены в табл. 3.7.

**Выделение азота.** Из многих азотсодержащих функций, в которых атом азота относительно электроотрицателен (высокая электронная плотность), можно выделить молекулярный азот по реакции с реагентом, содержащим атомы азота с относительно низкой электронной плотностью. Например, в хорошо известном определении амино-группы нитрозированием основная реакция может быть представлена следующим образом:



Окислителем в этом случае является азотистая кислота. Для выделения молекулярного азота из диазо- и азосоединений в качестве реагента используется кислота, а иногда еще и катализатор. При определении гидразинов, гидразидов и семикарбазидов применяются такие окислители, как  $\text{Cu}^{2+}$ , галогены и кислородные кислоты галогенов.

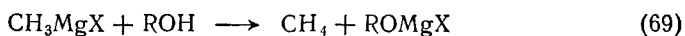
Таблица 3.7. Определение органических функциональных групп, основанное на газометрии

Функциональная группа	Принцип определения
Азо	Нагревание с $C_6H_5NHNH_2 \rightarrow N_2$
Алкенная	Каталитическое гидрирование и определение поглощенного водорода
Алкилнитратная	Восстановление $\rightarrow NO$
Алкоксильная	Образование алкилиодида, окисление и реакция иодноватой кислоты с $NH_2NH_2 \rightarrow N_2$
Амидная и имидная	Реакция с реактивом Гриньяра $\rightarrow CH_4$
Аминная	Нитрозирование $\rightarrow N_2$
Гидразинная и гидразидная	Окисление $\rightarrow N_2$
Гидроксильная	Реакция с $LiAlH_4 \rightarrow H_2$ ; реакция с реактивом Гриньяра $\rightarrow CH_4$
Диазо	Нагревание в присутствии катализатора $\rightarrow N_2$
Карбоксильная	Декарбосилирование $\rightarrow CO_2$ ; реакция с реактивом Гриньяра $\rightarrow CH_4$
Карбонильная	Реакция с реактивом Гриньяра и разложение избытка реагента $\rightarrow CH_4$ ; восстановление с помощью $NaBH_4$ и определение избытка реагента $\rightarrow H_2$
N-Нитро	Реакция с $H_2SO_4 + Hg \rightarrow NO$ ; гидрирование
N-Нитрозо	Восстановление $\rightarrow N_2$ ; реакция с $H_2SO_4 + Hg \rightarrow NO$
Семикарбазидная	Окисление $\rightarrow N_2$
Сложного эфира	Реакция с реактивом Гриньяра и разложение избытка реагента $\rightarrow CH_4$
Сульфамидная	Восстановление с помощью $LiAlH_4$ и разложение избытка реагента $\rightarrow H_2$
Сульфиновой кислоты	Окисление с помощью $HNO_3 \rightarrow NO_2$
Хинонная	Окисление с помощью $IO_3^-$ , затем $H_2O_2 \rightarrow O_2$
Фенольная	Реакция с $C_6H_5NHNH_2 \rightarrow N_2$
	Реакция с $LiAlH_4 \rightarrow H_2$ ; реакция с реактивом Гриньяра $\rightarrow CH_4$ ; сочетание с $ArN_2X$ , затем разложение $\rightarrow N_2$

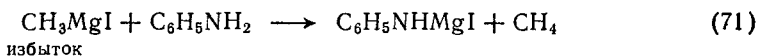
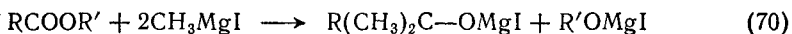
Для всех определений, основанных на выделении азота, характерны три типа трудностей. Первая трудность связана с тем, что окислительно-восстановительные реакции протекают неоднозначно и возможны побочные реакции. Следовательно, процесс протекает не стехиометрически даже для таких соединений, как аминокислоты, которые быстро реагируют при комнатной температуре. Поэтому, например при анализе глицина, возможна ошибка от 3 до 9%, в зависимости от условий реакции. Вторая трудность, характерная для анализа amino-групп, связана с тем, что не все эти группы реагируют с одинаковой скоростью, так как радикал при amino-группе оказывает глубокое влияние на окислительно-восстановительную реакцию. Многие аминокислоты полностью реагируют за 5 мин при комнатной температуре, для алкиламинов требуется от 0,5 до 1 ч, некоторые ариламины реагируют лишь при повышенной температуре, тогда как другие вообще не реагируют до конца. Наконец, ряд органических соединений: ок-

симы, фенолы и соединения, содержащие активные метиленовые группы, мешают определению, так как образуют окислы азота или молекулярный водород. Однако обычно удается подобрать условия, обеспечивающие получение удовлетворительных результатов. Окислы азота, обычно выделяющиеся при реакциях нитрозирования, удаляют промыванием газа щелочным раствором перманганата калия или раствором бромата калия. Побочные реакции при нитрозировании можно подавить, либо добавляя катализаторы, либо проводя нитрозирование в неводных системах. Наконец, аппаратуру и методику можно стандартизировать для определенной навески, используя чистый образец анализируемого вещества или какого-либо очень близкого по строению соединения.

*Выделение метана.* Атомы водорода, соединенные с кислородом, как, например, в группах —ОН и —СООН, или с азотом, как в —NH<sub>2</sub> и —NHR', называют активными. Они легко реагируют с реактивом Гриньяра с образованием метана:

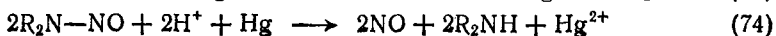
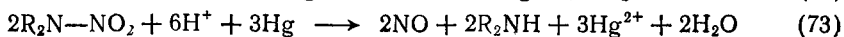
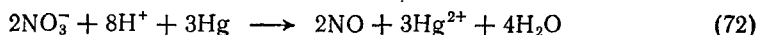


Поэтому спирты, фенолы, карбоновые кислоты, амины, амиды и имиды можно определять взаимодействием безводного образца с реактивом Гриньяра и измерением объема образовавшегося метана. Такие вещества, как сложные эфиры и карбонильные соединения, легко реагирующие с реактивом Гриньяра, можно определять косвенным методом, измеряя избыток реагента. Например, образец сложного эфира вводят в реакцию с известным количеством метилмагнийиодида, а затем избыток реактива Гриньяра определяют, добавляя анилин для образования метана:



Основные трудности, возникающие при анализах, основанных на выделении метана, объясняются разными скоростями реакции между реактивом Гриньяра и соединениями, содержащими активный водород, а также присутствием в образце примесей таких соединений, которые сами реагируют с реактивом Гриньяра, например воды, спиртов, карбоновых кислот, амидов, алкилгалогенидов и др. Газометрические методы, использующие реактив Гриньяра, обсуждаются в разделах III-Б-2 гл. 7 и II-Б гл. 11.

*Выделение окислов азота.* Алкилнитраты, N-нитро- и N-нитрозо-соединения выделяют окислы азота, восстанавливаясь при действии кислот в присутствии ртути:

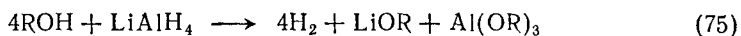




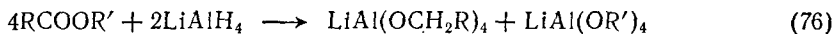
Объем образующихся окислов азота измеряют в азотомере или нитромере.

Этот способ определения дает настолько хорошие результаты, что им можно пользоваться даже для анализа взрывчатых органических нитроэфиров (нитроглицерин и нитроцеллюлоза). Однако, по имеющимся сообщениям, возможны осложнения при анализе N-нитрозо- и N-нитросоединений, поскольку они могут перегруппироваться в соединения с C-нитро- и C-нитрозогруппами, которые не дают окислов азота при восстановлении (см. раздел X-Г-2 гл. 8).

*Выделение или поглощение водорода.* Соединения, содержащие активный водород и дающие метан с реактивом Гриньяра, могут реагировать также с алюмогидридом лития, выделяя при этом водород:

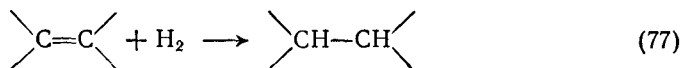


Газообразный водород измеряют в аппаратуре, описанной в примерах 33 и 40 в гл. 13. Сложные эфиры можно определять, восстанавливая их сначала алюмогидридом лития, который берут в избытке:



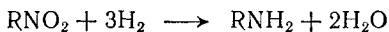
а затем добавляя спирт, чтобы он прореагировал с оставшимся количеством реагента, и измеряя выделившийся водород. Так как карбонильная группа в сложных эфирах восстанавливается в спиртовую, этот метод можно использовать и для определения других карбонилсодержащих соединений. В качестве реагента борогидрид оказался более пригодным, чем алюмогидрид лития, который очень чувствителен к влаге, кислороду и двуокиси углерода (см. раздел VI-Г гл. 6).

Соединения, содержащие кратные связи, можно каталитически гидрировать и измерять количество водорода, требующееся для их насыщения, либо волюмометрически, либо манометрически (см. разделы I-B-2 и I-B-4 гл. 10):



Выбор катализатора весьма существен, так как гидрирование обычно проводят при давлениях лишь немного выше атмосферного, а реакцию нужно довести до конца за короткое время. Опубликованы<sup>17</sup> детальные условия получения палладиевого и никелевого катализаторов для микрогидрирования при атмосферном давлении (см. также пример 46 в гл. 13). Каталитическое гидрирование для аналитических целей чаще осуществляют при анализе сложных соединений, содержащих кратные связи, чем при анализе ненасыщенных углеводородов. Однако олефины, сопряженные диены и полиены гидрируются легче, чем сопряженные ненасыщенные

кислоты и их производные. Каталитическим гидрированием можно также определять нитросоединения:



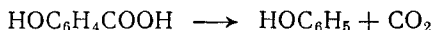
В качестве катализатора можно использовать палладированный уголь или палладий на сульфате бария<sup>18</sup>.

*Выделение CO, CO<sub>2</sub> или O<sub>2</sub>.* Ангидриды кислот реагируют с безводной щавелевой кислотой в сухом пиридине с образованием двуокиси и окиси углерода, а также карбоновой кислоты:



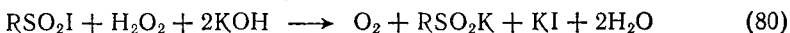
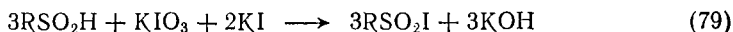
Количество ангидрида можно определять либо по расходу<sup>19</sup> щавелевой кислоты, либо газометрическим измерением двуокиси и окиси углерода<sup>20</sup>. Подробное обсуждение этого метода приведено в разделе II-Д гл. 6.

Реакция декарбоксилирования малоновых кислот, β-кетокислот и родственных соединений при относительно низких температурах очень хорошо известна. Кроме того, многие карбоновые кислоты каталитически декарбоксилируются при нагревании в присутствии хинолина и карбоната меди<sup>21, 22</sup>:



Количество выделяющейся двуокиси углерода можно измерять с помощью газометрической аппаратуры или газовым хроматографом, как описано в примере 44 в гл. 13.

Определение сульфинового группы по выделяющемуся кислороду<sup>23</sup> сопровождается многочисленными помехами. Эта реакция является примером использования перекиси водорода в качестве восстановителя для выделения кислорода:



Метод неприменим для микроанализа.

## V. ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ

Сводка органических функций, которые могут быть определены весовыми методами, дана в табл. 3.8. Данные второй графы показывают, что осадки можно классифицировать следующим образом: а) неорганические осадки, среди которых главные — галогениды серебра; б) металлические соли карбоновых и сульфокислот; в) хорошо выраженные соли аминов (например, тетрафенилбораты) и гетероциклических оснований (например, гидрохлориды, перхлораты) и т. д.; г) малорастворимые соединения, образуемые карбонилсодержащими веществами, например 2,4-динитрофенилгидразоны и производные димедона; д) комплексы и хелаты.

Таблица 3.8. Определение органических функциональных групп, основанное на осаждении

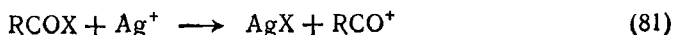
Функциональная группа	Принцип определения
Алкениая	Образование комплекса с $\text{OsO}_4 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
Алкиламинная	Образование алкилиодида и последующее определение $\text{AgI}$
Алкоксильная	Образование алкилиодида и последующее определение $\text{AgI}$
Аминная и соли амина	Образование тетрафенилборатов
Галогенангидрида кислоты	Образование галогенида серебра
Гетероциклического азота	Образование галогенидов, перхлоратов, оксалатов, пикратов, тетрафенилборатов и кремневольфрамов
Карбоксильная	Образование малорастворимых солей
Карбонильная	Образование производных с 2,4-динитрофенилгидразином, димедоном, бисульфитом натрия, аминами
Метилендиокси	Образование осадка формальдегида с флороглюцином или другими подобными соединениями
Сульфамидная	Образование солей с $\text{Ag}^+$
Сульффиновой кислоты	Образование солей с $\text{Ag}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$

В общем, для анализа микро- и полумикроколичеств веществ весовые методы не рекомендуются, кроме тех случаев, когда точность других методов невысокая. Основным недостатком весовых методов при работе с микро- и полумикроколичествами образцов являются потери, связанные с адсорбцией вещества на стенках сосудов и с переносом осадка. И хотя большую их часть можно устранить при соответствующей технике (см. примеры 7, 25 и 26 в гл. 12), однако такая техника обычно требует тщательности манипулирования, приобретаемой только значительной практикой.

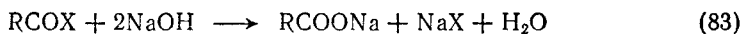
**Неорганические осадки.** Процесс образования неорганического осадка при определении органической функции несколько отличается от процесса, происходящего в условиях гетерогенного ионного равновесия, когда присутствуют только неорганические ионы. Рассмотрим две важные особенности проведения весового анализа органических функций. Первая особенность состоит в том, что надо полностью отщепить функциональную группу X, связанную с органическим радикалом R частично ионной ковалентной связью. Второй особенностью является необходимость подбора таких условий образования осадка, чтобы на нем не адсорбировалось органическое вещество.

На двух примерах можно показать, что при наличии методик весового и титриметрического определения одной и той же функции последний из них обычно заслуживает предпочтения.

Содержание галогена в хлорангидриде  $\text{RCOX}$  можно определять argentометрически как весовым, так и титриметрическим методами:

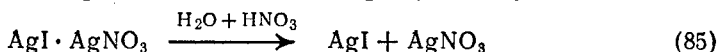
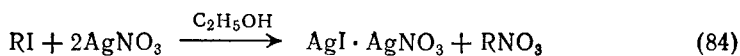


Кроме того, хлорангидрид можно легко титровать как в безводной, так и в водной среде:



При рассмотрении этих методов становится ясно, что для всех трех случаев присутствие галогеноводородов в образце галогенангидрида будет мешать определению. Свободная карбоновая кислота, которая может быть в образце, в условиях реакций, протекающих так же, будет титроваться по уравнениям (82) и (83), но, вероятнее всего, не будет мешать реакции, идущей по уравнению (81), если только эта кислота не образует малорастворимую серебряную соль. Если же учесть время определения по каждой методике и потери при оперировании с образцами в несколько миллиграммов, то, вероятно, целесообразнее будет выбрать одну из титриметрических методик.

В качестве второго примера, показывающего преимущества титриметрического метода перед весовым, ниже рассмотрено определение алкоксильных групп за счет расщепления под действием иодистоводородной кислоты. Образующийся алкилиодид после выделения из реакционной смеси можно анализировать по содержанию иода как весовым, так и титриметрическими методами. Прегль разработал элегантный весовой метод<sup>24</sup>, основанный на поглощении алкилиодида спиртовым раствором нитрата серебра с образованием осадка иодида серебра, который отфильтровывают, сушат и взвешивают. Фридрих<sup>25</sup> отметил, что иодид серебра осаждается из спиртового раствора нитрата серебра неполно, и предложил поправочный фактор (0,06—0,07 мг) на каждый миллилитр находящегося в приемнике раствора нитрата серебра. Этот поправочный фактор был принят Преглем и его последователями. Главной причиной введения поправочного фактора является не потери при обработке и переносе образовавшегося осадка иодида серебра, а недоходящее до конца расщепление алкилгалогенида и неполное осаждение иодида серебра. Реакция проходит в две стадии: первоначально образующаяся двойная соль разлагается при обработке водой и азотной кислотой:

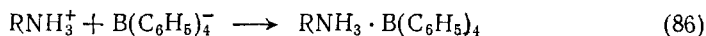


Разумеется, что введение поправки, независимой от массы полученного иодида серебра, влияет на точность определения алкоксильной группы. Поэтому обычно оказывают предпочтение титриметрическому методу, основанному на окислении алкилиодида бромом с образованием иодноватой кислоты (см. раздел V-Д-2 гл. 6).

**Металлические соли карбоновых и сульфокислот.** Многие карбоновые кислоты, особенно с большим молекулярным весом,

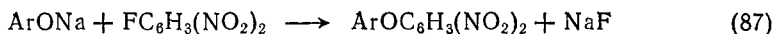
образуют малорастворимые соли с ионами  $Pb^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Ag^+$ . Аналогично многие сульфокислоты образуют малорастворимые соли с ионами  $Ba^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и  $Ag^+$ . Чтобы успешно проводить весовые определения, надо принимать во внимание три фактора. Во-первых, надо достаточно хорошо знать растворимость образующихся солей; во-вторых, образец не должен содержать мешающих анионов; в-третьих, соль должна быть устойчива при температуре сушки обычно 105—110°C. Последнее условие исключает многие серебряные соли, разлагающиеся со взрывом при нагревании. Наконец, в момент образования и коагуляции осадка нужно принимать меры, чтобы получать его легкофильтрующимся.

**Соли аминов и гетероциклических оснований.** В последнее время из малорастворимых солей, образуемых аминами и N-гетероциклическими основаниями, для весовых определений широко используются тетрафенилбораты<sup>26</sup>. Образование этих малорастворимых солей происходит при добавлении натрий- или литийтетрафенилбората к раствору амина в кислоте:

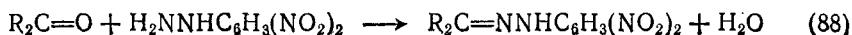


Подобные уравнения можно написать для вторичных и третичных аминов и четвертичных аммониевых соединений. Определена растворимость многих органических тетрафенилборатов. Так, растворимость солей алкиламинов ( $C_1—C_4$ ) составляет примерно  $3,6 \cdot 10^{-3}$  мг/л. Оптимальное значение pH для осаждения солей из теплых буферных растворов лежит в пределах 2—6. До фильтрования необходимо подобрать условия коагуляции объемистых осадков. Сушку осадка рекомендуются проводить при температуре ниже 100°C, если нет надежной информации относительно термостойкости солей, так как обычно она невысока. Мешающими неорганическими ионами являются  $NH_4^+$  и  $K^+$ , а мешающими органическими ионами — ионы тетраарильных ониевых соединений P, As, Sb, Bi и вообще большинство ониевых органических ионов, включая diaзоний.

**Малорастворимые производные.** Из большого числа производных, образуемых органическими функциями, лишь немногие могут служить для количественного определения весовыми методами. Это связано с тем, что большинство производных заметно растворимо в системах растворителей, применяемых при их получении, а также потому, что превращение органических соединений в хорошо выраженные производные редко протекает количественно. К числу немногих, оказавшихся пригодными, относятся 2,4-динитрофениловые эфиры, образующиеся при взаимодействии фенолов с 2,4-динитрохлорбензолом или 2,4-динитрофторбензолом:



а также производные 2,4-динитрофенилгидразона и димедона с карбонильными соединениями:



Димедон (диметилциклогександион) реагирует только с альдегидами. Меньшее значение для весового определения альдегидов имеют бисульфитные производные и основания Шиффа, получаемые реакцией с аминами.

Образование 2,4-динитрофениловых эфиров с 2,4-динитрофторбензолом проходит количественно в присутствии бикарбоната натрия без нагревания, тогда как реакция с 2,4-динитрохлорбензолом требует нагревания. Определению мешают амины, аминокислоты и амиды.

Определение карбонильных групп по реакции с 2,4-динитрофенилгидразином было широко исследовано и подробно обсуждается в разделе VI-Б-1-б гл. 6. Анализ связан либо с операциями фильтрования и взвешивания, либо с титриметрическим определением непрореагировавшего гидразина. В данном случае микрогравиметрический метод совершеннее титриметрического метода, так как замещенный гидразин неустойчив и приходится часто проводить проверку концентрации его раствора. Весовая методика описана в примере 7 в гл. 12. Все органические соединения, которые окисляют реагент (образуя смолоподобные вещества) или дают карбонильные функции при гидролизе (ацетали и кетали), мешают анализу.

**Комплексы и хелаты.** Как показано в табл. 3.8, число органических функций, которые можно определять весовым методом, основанным на образовании комплексов или хелатов с ионами металлов, очень невелико. Соединение с двойными связями можно определять весовым методом в виде комплексов с четырехокисью осмия и пиридином. Алкины можно определять по образованию ацетиленидов серебра (см. раздел II-Г-1 гл. 10):



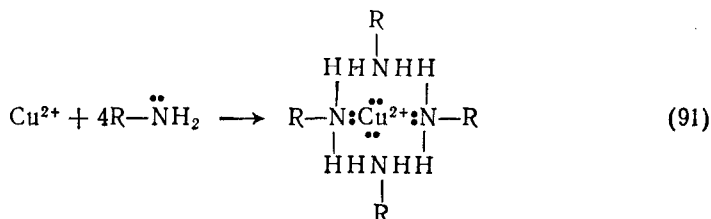
Однако этот комплекс неустойчив. Лучше действовать на алкины перхлоратом серебра, при этом образуется комплекс ацетиленида и перхлората серебра:



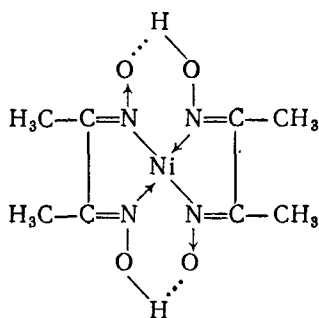
Выделяющуюся хлорную кислоту определяют неводным титрованием. Хотя весовые определения органических функций, основанные на образовании комплексов и хелатов, имеют ограниченное применение, использование комплексов и хелатов с ионами металлов имеет большое значение для колориметрических методов определения, рассматриваемых в следующем разделе, а также для качественного и количественного определения большого числа неорганических катионов<sup>27-30</sup> \*. Поэтому здесь будет дано краткое обсуждение природы, условий образования и устойчивости комплексов и хелатов.

\* См. также Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. М., Издательство, 1955. — *Прим. ред.*

Когда металлический катион  $M^{2+}$  соединяется с молекулами, которые могут быть донорами электронов, то получается ион, называемый комплексным ионом:



Если органическая молекула, соединяющаяся с ионом, имеет две или более электронодонорные группы, то получаемый комплекс называется хелатом. Одним из наиболее известных примеров образования хелата является реакция иона  $Ni^{2+}$  с диметилглиоксимом; структуру хелата можно изобразить так:



Обычно органические соединения, способные давать комплексы или хелаты, имеют по крайней мере одну из следующих двух типов функций: а) протоноакцепторные функции  $-NH_2$ ,  $-RNH$ ,  $-R_2N$ ,  $=N-$ ,  $-N=O$ ,  $>C=O$  и  $>C=S$ ; б) протонодонорные функции  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $=NOH$ ,  $=NH$  и  $-SH$ . Другими условиями для образования устойчивых колец являются соответствующий объем органических групп и соответствующий радиус иона металла. Например, легче всего образуются пяти- и шестичленные циклы, следовательно, перечисленные выше функции имеют больше возможности давать хелаты с металлами, если они находятся в ароматических соединениях в орто-положениях, чем в мета- или пара-положениях.

Общее представление об устойчивости и оптимальных условиях образования комплексов и хелатов можно получить, рассматривая нижние пределы концентрации неорганических катионов, при которых еще наблюдается взаимодействие с органическими реагентами. В большинстве случаев это несколько микрограммов на миллилитр, а в некоторых случаях  $0,1 \text{ мкг/мл}$ . Хорошо известно, что на образование окрашенных комплексов и хелатов, при помощи

которых обнаруживают и определяют неорганические катионы, сильно влияет рН раствора. Обратная задача использования ионов металлов для образования комплексов и хелатов с целью определения органических функций подчиняется тем же принципам. В то время как ионы металлов можно брать в избытке, рН необходимо поддерживать в определенных пределах, иначе реакция не идет или идет незначительно. Это будет продемонстрировано в следующем разделе при обсуждении гидроксамовых комплексов железа.

## VI. ОБРАЗОВАНИЕ ОКРАШЕННЫХ ПРОДУКТОВ

В табл. 3.9 дан неполный обзор органических функций, определяемых по реакции образования окрашенных продуктов, которые могут представлять собой относительно простые вещества (как в случае нитрования фенолов) или комплексы или хелаты, а в некоторых случаях продукты неизвестного состава. Хотя методы, основанные на получении окрашенных продуктов неизвестного состава, нежелательны, все же и они могут быть полезны при отсутствии других методов, особенно если точность и надежность колориметрического метода были тщательно проверены и найдены удовлетворительными. Например, точная природа реакции между формальдегидом и хромотроповой кислотой (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота) неизвестна. Считается, что она аналогична феноло-формальдегидной конденсации, продукты которой при окислении превращаются в интенсивно окрашенные хиноидные соединения. Эта реакция широко используется, так как интенсивность окраски реакционной смеси, измеряемая фотометрически, в определенных условиях оказывается пропорциональной концентрации формальдегида, а кроме того, другие карбонильные соединения не дают окраски в этих условиях. Методика колориметрического определения с помощью хромотроповой кислоты приведена в примере 10 в главе 12.

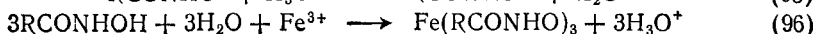
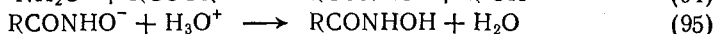
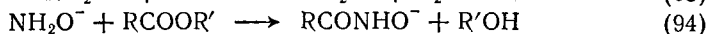
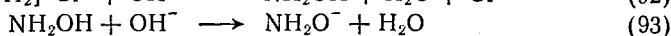
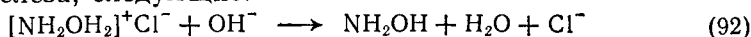
Данные табл. 3.9 показывают, что определение целого ряда функций основывается прямо или косвенно на образовании гидроксамовых комплексов железа. В число определяемых соединений входят сложные эфиры, карбоновые кислоты, галогенангидриды и ангидриды кислот, спирты и изоцианаты. Кроме того, железогидроксамовую реакцию дают прямо или косвенно амиды, альдегиды, простые эфиры, имиды, кетены, лактамы, нитрилы, нитро- и нитрозосоединения, оксимы, сульфокислоты и некоторые тригалогенметильные соединения<sup>31-35</sup>. Некоторые из характерных для этих соединений групп можно отличать друг от друга, используя соответствующие модификации метода. Например, только сложные эфиры, ангидриды и галогенангидриды реагируют в щелочной среде, из них лишь последние две группы соединений реагируют также в нейтральной среде. Поэтому образование именно этих окрашенных комплексов было избрано для подробного обсуждения.



Таблица 3.9. Колориметрическое определение органических функциональных групп

Функциональная группа	Принцип определения
Алкилнитратная	Реакция с фенолами
Альдегидная	Реакция с реактивом Шиффа; реакция с хромотроповой кислотой (для формальдегида)
Аминная (первичная и вторичная)	Реакция с солями диазония; реакция с карбонилсодержащими соединениями
$\alpha$ -Аминокислотная	Реакция с нингидрином
Ангидрида кислоты	Образование гидроксамоового комплекса железа; реакция с диазотированными аминами
Галогенангидрида кислоты	Образование гидроксамоового комплекса железа
Гетероциклического азота	Образование окрашенных комплексов с различными реагентами
Изоцианатная	Образование гидроксамоового комплекса
Карбоксильная	Превращение в хлорангидрид кислоты и последующее образование гидроксамоового комплекса железа
Карбонильная	Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином, аминами, фтороглюцином и другими соединениями
Меркапто	Реакция с фосфорновольфрамовой кислотой, азотистой кислотой, нитропруссидом натрия и с другими реагентами
Метилендиокси	Гидролиз и последующее колориметрирование формальдегида с хромотроповой кислотой
Метилольная	Окисление периодатом калия и последующее колориметрирование формальдегида с хромотроповой кислотой
$\alpha$ -Оксикарбонильная и углеводная	Образование окрашенного комплекса с ионами меди (II) и фосфорновольфрамовой или фосформолибденовой кислотой; образование окрашенных формазанов с солями тетразолия
Пероксидная	Реакция с пертитанатом $M_4TiO_3[O_2]$ или с лейкооснованием метиленового синего
Соли диазония	Сочетание с ариламинами
Сульфамидная	Диазотирование и последующее сочетание
Тиомочевинная	Реакция с нитропруссидом натрия, реактивом Несслера и с другими реагентами
Тиоцианатная	Гидролиз до цианида и последующая реакция с пикриновой кислотой
Фенольная	Реакция с солями диазония, фосформолибденовой кислотой, ксантгидролом и с другими реагентами
Хинонная	Образование окрашенных соединений с аминами и другими реагентами
Эфира сложного	Образование гидроксамоового комплекса железа

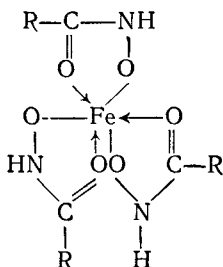
Основные стадии реакции, ведущей к образованию гидроксамоового комплекса железа, следующие:



красный до фиолетового

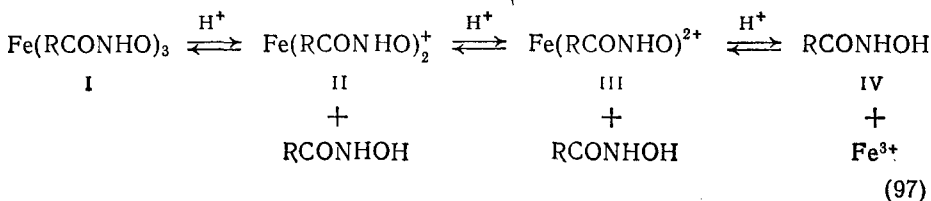
Можно принять, что механизм реакции примерно такой же, как и в случае хорошо известного катализируемого основаниями гидролиза сложных эфиров. Происходящее при этом нуклеофильное смещение может объяснить ряд фактов, касающихся скоростей гидролиза сложных эфиров муравьиной кислоты по сравнению с ацетатами.

Наиболее вероятной структурой гидроксамового комплекса является хелатный ион металла, изображаемый формулой, предложенной Вернером:



Было изучено<sup>36-40</sup> влияние таких факторов, как рН, концентрация реагентов, температура и эффект замещения в молекулах сложных эфиров. Для быстрого и количественного протекания реакции требуется большой избыток гидроксилamina. В водных растворах максимальный выход окрашенного вещества достигается при 8°C, но наиболее воспроизводимые результаты получаются при комнатной температуре. В неводных растворителях реакция идет медленно и приходится повышать температуру, но ненадолго, так как продолжительное нагревание вызывает разложение гидроксамата.

Двумя важнейшими факторами, обеспечивающими образование и устойчивость комплекса, являются рН среды и избыток ионов железа. В начальных стадиях реакции, ведущей к образованию гидроксамовой кислоты, оптимальное значение рН лежит между 9 и 13. При рН > 13 с заметной скоростью проходит щелочной гидролиз эфира. После образования гидроксамат-иона [уравнение (94)] раствор подкисляют и добавляют в избытке ионы железа. Для получения максимального выхода окрашенного вещества требуется значительный мольный избыток ионов железа, но при этом возрастают значения холостого опыта, понижая точность определения малых количеств. Значительное влияние оказывает и рН конечного раствора. Было показано<sup>41-42</sup>, что в зависимости от значения рН могут возникать три разных окрашенных комплекса:



Отсюда видно, что очень высокая кислотность будет тормозить образованию комплекса и благоприятствовать существованию свободной гидроксамовой кислоты (IV). Соединение со структурой I имеет красновато-коричневый цвет и образуется в слабощелочных растворах, соединение со структурой II имеет вишнево-красный цвет и образуется в слабокислых растворах. Соединение со структурой III окрашено в красно-фиолетовый цвет (с максимумом поглощения при 520—540  $\mu\text{m}$ ), оно образуется в относительно сильнокислых растворах (рН 1—3) и является самым устойчивым из трех, а потому и наиболее предпочтительным. Эти данные объясняют противоречия в литературе по поводу максимумов поглощения гидроксамовых комплексов, приписываемых одним и тем же сложным эфирам или карбоновым кислотам.

Нижние пределы обнаружения и определения сложных эфиров были изучены<sup>43</sup> с помощью спектрофотометрических измерений при 540  $\mu\text{m}$ . В области от 90  $\mu\text{кг}$  до приблизительно 10  $\mu\text{кг}$  или от  $10^{-1}$  до  $10^{-3}$   $M$  соблюдается, как было показано, зависимость по закону Бера. Ниже  $10^{-3}$   $M$  возникали значительные положительные и отрицательные флюктуации в оптической плотности, а при концентрации  $10^{-5}$   $M$  образование комплекса вообще не наблюдалось.

В заключение следует отметить, что все колориметрические определения должны изучаться на чистых образцах анализируемых соединений. Это позволит найти оптимальные условия, если в литературе нет по этому вопросу исчерпывающей информации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. F. Luder. Chem. Rev., 27, 547 (1940).
2. W. F. Luder, S. Zuffanti. The Electronic Theory of Acids and Bases. New York, 1946.
3. R. P. Bell. Acids and Bases. London, 1952.
4. E. C. Franklin. J. Am. Chem. Soc., 27, 820 (1905); The Nitrogen System of Compounds. New York, 1935.
5. R. Ginell, J. Chem. Educ., 20, 250 (1943).
6. J. N. Brönsted, Rec. trav. chim., 42, 718 (1923); J. Phys. Chem., 30, 777 (1926); Chem. Rev., 5, 231 (1928).
7. M. T. Lowry, Trans. Faraday Soc., 20, 13 (1924).
8. G. N. Lewis. Valence and the Structure of Atoms and Molecules. New York, 1923.
9. I. M. Kolthoff, P. J. Elving. Treatise on Analytical Chemistry. Part 1, Vol. 1. New York, 1959, p. 405—542.
10. L. Meites, H. C. Thomas. Advanced Analytical Chemistry. New York, 1958, p. 70—105.
11. I. M. Kolthoff, R. Belcher. Volumetric Analysis. Vol. 3. New York, 1957, p. 475.
12. W. M. Bryant, J. Mitchell jr., D. M. Smith, J. Am. Chem. Soc., 62, 1 (1940).
13. D. M. Smith, W. M. Bryant, J. Mitchell jr., J. Am. Chem. Soc., 62, 608 (1940); 63, 1700 (1941).
14. G. F. Hennion, H. D. Hinton, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 55, 2857 (1933).
15. J. Mitchell jr., D. M. Smith. Aquametry. New York, 1948.

16. J. Mitchell jr., In Treatise of Analytical Chemistry. Ed. by I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Part II, Vol. 1. New York, 1961, p. 82—93.
17. N. D. Cheronis. Micro and Semimicro Methods. New York, 1954, p. 239—241.
18. H. Hörmann, J. Lamberts, G. Fries, Z. physiol. Chem., **306**, 42 (1956).
19. C. K. Rosenbaum, J. H. Walton, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3366 (1930).
20. E. S. Whitford, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2939 (1925).
21. M. H. Hubacher, Anal. Chem., **21**, 945 (1949).
22. T. S. Ma, C. T. Shang. Unpublished data; see C. T. Shang. Master's Thesis. Brooklyn College, 1961.
23. S. Krishna, A. B. Das, J. Indian Chem. Soc., **4**, 367 (1927).
24. F. Pregl. Die quantitative organische Mikroanalyse. 3 Aufl. Berlin, 1930, S. 201.
25. H. Friedrich, Z. physiol. Chem., **163**, 141 (1927).
26. H. Flaschka, A. J. Barnard jr. Tetraphenylboron as an Analytical Reagent. In Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation. C. N. Reilly, vol. I. New York, 1960, p. 87—98.
27. F. J. Welcher. Organic Analytical Reagents. New York, 1947.
28. F. Feigl. Spot Tests in Inorganic Analysis. 5th ed. Amsterdam, 1958.
29. G. Schwarzenbach. Compleximetric Titrations. New York, 1957.
30. H. A. Flaschka. EDTA Titrations. London, 1959.
31. F. Feigl, V. Anger, Mikrochem., **15**, 9 (1934).
32. D. J. Davidson, J. Chem. Educ., **17**, 81 (1940).
33. H. L. Yale, Chem. Revs., **33**, 209 (1943).
34. R. E. Buckles, C. J. Thelen, Anal. Chem., **22**, 676 (1950).
35. S. Soloway, A. Lipschitz, Anal. Chem., **24**, 898 (1952).
36. R. F. Goddu, N. F. Le Blanc, C. M. Wright, Anal. Chem., **27**, 1251 (1955).
37. S. J. Hestrin, J. Biol. Chem., **180**, 249 (1949).
38. F. Bergmann, Anal. Chem., **24**, 1367 (1952).
39. E. G. Wollish, M. S. Schmall, Anal. Chem., **22**, 1033 (1950).
40. V. Goldenberg, P. E. Spoerri, Anal. Chem., **30**, 1327 (1958).
41. E. Bayer, K. H. Reuther, Ber., **89**, 2541 (1956).
42. G. Atsnes, Acta Chem. Scand., **11**, 710 (1957).
43. D. Fleisher, N. D. Cheronis. Unpublished data.

## ГЛАВА 4

### ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ НА РЕАКЦИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО АНАЛИЗА

#### ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

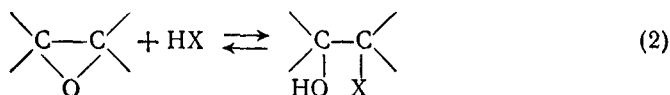
Определение функциональной группы X в органическом соединении RX с помощью реагента AY будет рассмотрено достаточно подробно для того, чтобы выявить условия, идеальные с точки зрения аналитика, и затем обсудить ограничения, зависящие от строения молекул органических соединений и природы органических реакций. В общем виде реакция индивидуального соединения RX и реагента AY может быть написана так:



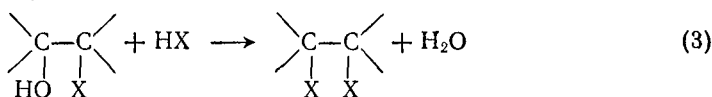
Однако практически для всех органических соединений, кроме основной реакции, возможны побочные реакции. Так, AY или RX могут реагировать с одним из продуктов реакции, RX может разлагаться, конденсироваться или полимеризоваться или же оба

продукта реакции могут подвергаться дальнейшим превращениям.

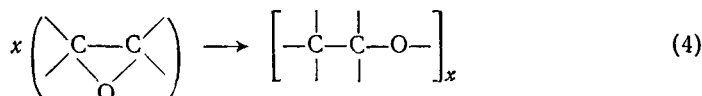
Допустим, что нам нужно определить эпоксидную функцию по реакции с галогенводородной кислотой:



Гидроксильная группа образующегося галогенгидрина имеет лишь слабые кислотные свойства, а атом галогена в галогенгидрине относительно нереакционноспособен. Поэтому за реакцией можно наблюдать, измеряя либо уменьшение кислотности, либо уменьшение концентрации ионов галогена. Рассмотрение реакции, показанной уравнением (2), позволяет предвидеть по крайней мере две побочные реакции. Кислота HX может реагировать далее с образующимся галогенгидрином:

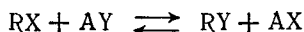


а эпоксидное соединение может полимеризоваться:



Обе побочные реакции действительно происходят, и успех анализа эпокисоединений зависит от такого подбора условий, чтобы скорость присоединения галогенводорода была чрезвычайно высокой, а скорости побочных реакций очень малыми. Так, в случае окиси стирола хлоргидрин получается с количественным выходом при действии 0,1 н. соляной кислоты, но с 0,05 н. и 0,01 н. растворами кислоты реакция не доходит до конца.

Обычно, если реакция между RX и AY термодинамически возможна, то ее направление определяется в первую очередь законами кинетики. Равновесие желаемой реакции можно записать в виде:



Для этой реакции константа равновесия выражается уравнением:

$$K = \frac{[\text{RY}] \cdot [\text{AX}]}{[\text{RX}] \cdot [\text{AY}]} \quad (5)$$

Идеальные условия для аналитических целей таковы: а) один или оба продукта реакции должны быть измеримы методами титриметрии, гравиметрии, газометрии, колориметрии, потенциометрии или физическими методами, а если это невозможно, то следует брать избыток реагента и измерять непрореагировавшее количество; б) скорость достижения термодинамического равновесия должна быть велика, а если возможно, мгновенна; в) если

скорость мала, то ее следует повысить нагреванием или каталитически или тем и другим способами, чтобы равновесие устанавливалось менее чем за полчаса; г) реакция считается законченной, если установилось равновесие, при этом константа равновесия должна быть как можно большей (100 или более); д) если требование, указанное в пункте г, не реализуется, то надо так изменить условия, чтобы сместить равновесие вправо; е) желательно отсутствие побочных реакций.

На практике реализовать идеальные условия не удастся вследствие разнообразия природы органических молекул и их реакций. Разумным подбором реагента удается обеспечить условие а и до некоторой степени б. Большинство органических реакций протекает с малой скоростью, а потому для увеличения скорости реакции часто приходится применять нагревание и катализаторы. Более того, хотя в литературе имеются лишь очень ограниченные сведения по константам равновесия органических реакций, громадный объем препаративных данных показывает, что равновесный выход целевых продуктов для большинства органических процессов редко приближается к 100%, даже если подбор концентраций реагентов и условий реакции способствует максимальному смещению равновесия вправо. В конечном счете правильный выбор реагентов и условий анализа может быть сделан лишь после обсуждения скорости, равновесия и прочих факторов, влияющих на все ожидаемые взаимодействия. Наконец, нужно уделить внимание мешающим веществам, т. е. другим органическим соединениям, которые могут присутствовать в анализируемом образце и взаимодействовать с реагентами или с продуктами реакции.

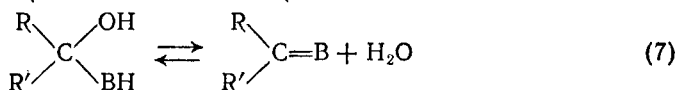
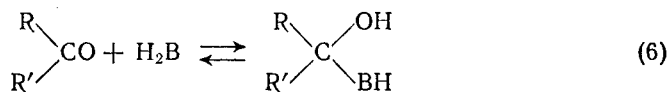
## ВЫБОР АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Подход к выбору аналитических реагентов рассмотрим на примере определения карбонильной функции в альдегидах и кетонах. Подробный обзор аналитических методов, применяемых для определения альдегидов и кетонов, был дан Митчеллом<sup>1</sup>; он охватывает обширную литературу, опубликованную вплоть до 1951 г..

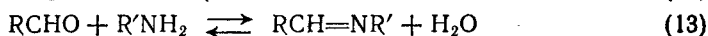
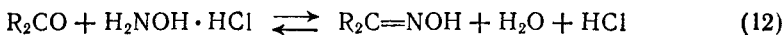
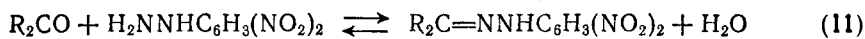
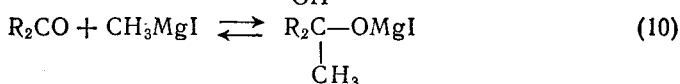
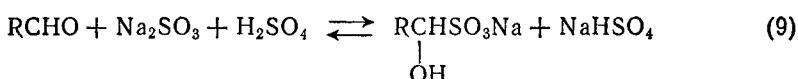
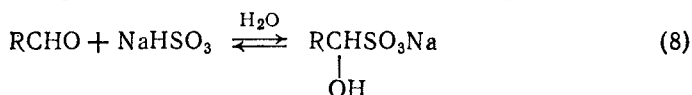
Рассмотрение реакций карбонильной группы показывает, что все они распадаются на три типа: 1) реакции присоединения с элиминированием или без него; 2) реакции восстановления в спиртовую или окисление в карбоксильную группу; 3) реакции конденсации. Из них лишь первые два, по-видимому, пригодны для органического анализа. Подробное обсуждение дается в разделе VI гл. 6.

Процесс окисления сопряжен с множеством трудностей, так как сопровождается образованием нескольких продуктов, что делает реакцию непригодной для количественных определений (см. раздел VI-Д гл. 6). Восстановительные процессы для анализа одних соединений пригодны, для других нет (см. раздел VI-Г гл. 6). Методы определения многих карбонильных соединений

основываются чаще всего на присоединении реагентов типа  $H_2B$  к карбонильной группе с элиминированием или без него:



Взаимодействие бисульфита натрия или реактива Гриньяра протекает подобно реакции, показанной в уравнении (6), а гидроксил-амин, гидразин и замещенные гидразины реагируют аналогично уравнению (7). Конкретно \* эти процессы описаны уравнениями:



Если проводить реакцию по уравнению (8), то измеряемый продукт можно определять по  $OH$ -иону титрованием 0,5 н. кислотой, а если по уравнению (9), то измеряют избыток кислоты, остающийся после образования продукта присоединения. Можно также присоединять бисульфит при pH 7,0, а затем определять избыток реагента иодометрически. При анализе, основанном на реакции, протекающей по уравнению (10), измеряют газометрически избыток реактива Гриньяра, превращая его в метан. Если анализ проводят по реакции, отвечающей уравнению (11), количество образующегося гидразона или поглощенного реагента может быть найдено несколькими способами (гравиметрически, титриметрически, газометрически). В реакции, описанной уравнением (12), обычно измеряют образующуюся свободную кислоту. Реакция, протекающая по уравнению (13), является примером образования оснований Шиффа. В данном случае избыток реагента определяют неводным титрованием.

Выбор наиболее приемлемого реагента для определения конкретного карбонильного соединения проводится, исходя из литературных данных о методах, которыми уже пользовались либо для

\* Библиографию по этим реакциям см. в списке литературы к гл. 6, ссылки 151—197.

определения рассматриваемого карбонильного соединения, либо других близких веществ. При этом надо уделять особое внимание сведениям о скорости реакции и константе равновесия, особенно если определяется концентрация соединения, находящегося в смеси. Так, например, если анализируемым соединением является формальдегид и определяется он в образце, представляющем собой водный раствор объемом 5—10 мл, содержащем приблизительно 0,1—0,01 мг альдегида, то все реагенты, указанные в уравнениях (8)—(13), будут непригодны, поскольку формальдегид в таких концентрациях не будет реагировать с ними в стехиометрических отношениях. С другой стороны, литературные данные свидетельствуют, что колориметрический метод, основанный на реакции формальдегида с хромотроповой кислотой, дает хорошую точность.

Если в литературе не удастся найти никакой информации, то лучше всего воспользоваться чистым образцом определяемого соединения (или близкого гомолога), испытать несколько реагентов и выбрать тот из них, который реагирует наиболее быстро и нацело и дает стехиометрические соотношения. При таком выборе существенное значение имеет влияние радикала, связанного с функциональной группой, так как в большинстве случаев он определяет скорость реакции функциональной группы, а также значение константы равновесия.

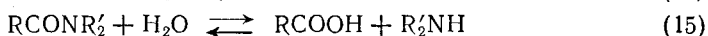
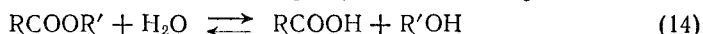
#### **ВЛИЯНИЕ РАДИКАЛА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППЫ**

Поскольку радикал R влияет на реакционную способность функциональной группы, ни одна аналитическая методика не может служить для количественного определения любых членов гомологического ряда. В основе любого количественного определения лежит расщепление связи R—X с помощью соответствующего реагента. Однако прочность связи зависит не только от природы X, но также и от природы радикала R. Исследования скорости и константы равновесия реакции  $RX + AY$  (или близких к ней) очень помогают получению информации о том, пригодна ли такая реакция для аналитических целей. Так, данные<sup>2</sup> по получению семикарбазонв могут быть использованы для оценки констант скорости в реакциях получения гидразонов [уравнение (11)] и оксимов [уравнение (12)]. Однако такими данными следует пользоваться с величайшей осторожностью, так как константа равновесия, найденная для водной системы, может оказаться неприемлемой в другом растворителе. Например, константа скорости образования семикарбазона ацетальдегида в водных растворах при 25 °C примерно в 100 раз больше, чем для ацетона и циклогексанона. В противоположность этому Черонис и Леви<sup>3</sup>, изучая образование 2,4-динитрофенилгидразонов в метаноле при 55 °C, обнаружили обратную зависимость. Далее, Вейбель и Андерсен<sup>4</sup> показали, что стехиометрические отношения невозможны при образовании 2,4-ди-



нитрофенилгидразонов многих карбонильных соединений, например салицилового альдегида и формальдегида. Последний не давал также и семикарбазона, а попытки катализировать реакцию, изменяя рН, привели к образованию продуктов поликонденсации<sup>5</sup>.

Влияние радикалов на реакционную способность функциональной группы можно проиллюстрировать, рассматривая проблемы, связанные с определением ацильной и амино-групп. В основе общего метода определения ацильной функции R—CO—, присоединенной к алкоксилу (например, в сложных эфирах RCOOR') или к амино-группе (например, в амидах или замещенных амидах R—CONR'<sub>2</sub>, где R'—H, алкил или арил), лежит гидролиз:



Карбоновую кислоту, образующуюся в результате гидролитического расщепления, можно определять разными методами. Однако точность анализа зависит в первую очередь от скорости гидролиза и констант равновесия в условиях, принятых для данного аналитического метода.

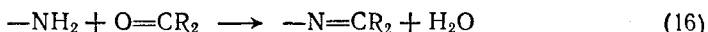
Сравнительная оценка четырех родственных групп соединений: хлорангидридов R—COCl, сложных эфиров R—COOR', амидов R—CONH<sub>2</sub> и замещенных амидов R—CONHR' — показывает, что большинство хлорангидридов быстро гидролизуются при комнатной температуре и реакция доходит до конца; сложные эфиры реагируют медленно, но в присутствии катализаторов — со значительной скоростью (в литературе имеется довольно много данных о константах равновесия при гидролизе сложных эфиров, указывающих, что вблизи точки равновесия реакция не идет до конца, а потому часто применяются щелочные катализаторы, которые не только увеличивают скорость реакции, но и способствуют приближению к термодинамическому равновесию); скорости гидролиза амидов по сравнению со сложными эфирами очень малы и к тому же уменьшаются по мере усложнения R. На основании имеющейся информации можно заключить, что если ацильной функцией является ацетил CH<sub>3</sub>CO, то O-ацетильные соединения гидролизуются с заметными скоростями и для них можно разработать методику анализа при комнатной температуре, тогда как N-ацетильные соединения гидролизуются с малой скоростью даже при нагревании в присутствии кислотных или щелочных катализаторов.

Для определения O-ацетильных соединений была опубликована аналитическая методика, основанная на обработке образца 0,01 н. раствором гидроокиси натрия<sup>6</sup>. Гидролиз же относительно простых и замещенных амидов происходит лишь при нагревании в присутствии кислых или щелочных веществ в течение по крайней мере 1 ч, а то и более. Амиды жирных кислот (C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub>) не гидролизуются количественно при кипячении со спиртовыми растворами гидроокиси натрия; в этом случае требуется нагревание при тем-

пературе кипения этиленгликоля<sup>7</sup>. Хотя нагревание при 80—100 °С в течение 3 ч с кислотными или щелочными катализаторами приводит к гидролизу большинства N-ацетильных связей, результаты анализа очень колеблются в зависимости от природы радикала. Например, если методика отработана для ацетанилида с точностью до 0,4—0,5%, то при использовании идентичной методики для анализа *n*-оксиацетанилида<sup>8</sup> ошибка уже достигает примерно 3—5%, а при анализе *n*-аминофенилацетата приближается к 10%. Следовательно, при использовании общей аналитической методики для определения ацетильной функции необходимо учитывать природу радикала, связанного с ацетильной группой. Этот вопрос обсуждается подробнее в разделе IV гл. 6.

Различия в реакционной способности веществ под влиянием радикала можно рассмотреть также на примере определения amino-группы. Поскольку основность алкил- и ариламинов (см. табл. 3.4) существенно различается, при любом общем ацидиметрическом методе необходимо принимать во внимание значения  $K_b$ , чтобы решить, какое применить титрование — водное или неводное. Такие же ограничения распространяются и на более старые весовые методы, связанные с осаждением хлороплатинатов и перхлоратов или ртутных солей азотистых оснований. Метод, основанный на выделении азота при действии азотистой кислоты (метод Ван-Слайка), применим лишь для некоторых аминов. Анализ ацетилированием уксусным ангидридом с последующим определением образовавшейся уксусной кислоты или избытка ангидрида для многих аминов дает точность 0,5—1%, но при анализе некоторых аминов ошибка достигает 10—20%.

Колебания в скоростях реакции под влиянием радикала, связанного с amino-группой, были замечены и при образовании азометинов (оснований Шиффа):



При исследованиях с хлор- или бромсалициловым альдегидом<sup>9</sup> количественные результаты для ариламинов были получены при нагревании в течение 10—30 мин, а в случае алкиламинов реакция не доходила до конца даже при нагревании в течение 2—3 ч.

Большое число примеров влияния органических радикалов на реакционную способность связанных с ними функциональных групп можно найти в гл. 7—11, в которых дается критическое обсуждение описанных в литературе аналитических методов определения различных органических функциональных групп. Весьма интересно рассмотреть здесь хорошо известное влияние соседних групп. Например, соседство гидроксильной и карбонильной групп не мешает определению первой по методам, описанным в разделе IV гл. 7, однако определение карбонильной группы существенно зависит от близости гидроксильной группы и в этом случае нельзя пользоваться оксимированием, образованием

гидразонов или присоединением бисульфита. Другим примером роли соседних групп с точки зрения применимости аналитических методик является влияние некоторых из них на скорость декарбоксилирования карбоновых кислот:



Большинство карбоновых кислот очень устойчиво и декарбоксилирование происходит только при относительно высоких температурах (350 °С) и в присутствии катализаторов. Если в радикал R близко к карбоксильной группе ввести гидроксильную, другую карбоксильную или нитро-группу, то декарбоксилирование будет происходить при нагревании до температуры ниже 200 °С и часто без катализатора. Хорошо известна легкость декарбоксилирования щавелевой, малоновой и нитроуксусной кислот.

Так как для определения функциональных групп нельзя предложить единого метода, следует рассматривать все разработанные методы и останавливаться на том из них, который дает наилучшие результаты при определении соединений, имеющих строение, близкое к анализируемому веществу. Кроме того, следует уделять внимание модификациям метода, связанным с природой образца. Главной целью этих модификаций является: а) увеличение скорости реакции; б) получение более высокой константы равновесия, т. е. достижение полноты реакции; в) устранение помех.

#### УВЕЛИЧЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Хорошо известные методы увеличения скорости реакции, как повышение температуры реакционной смеси, катализ или изменение концентрации реагирующих веществ, не требуют подробного обсуждения. Надо лишь указать на ограничения использования этих методов, связанные со спецификой аналитических работ.

Поскольку большинство органических реакций протекает медленно, обычно, чтобы повысить скорость реакции, принято нагревать смесь образца и реагента. При работе с микроколичествами надо избегать нагревания в открытом сосуде, и если время, требуемое для достижения равновесия при комнатной температуре, очень велико, то приходится проводить нагревание в запаянной трубке. Например, при определении первичных спиртов в некоторых методиках рекомендуется нагревание образца с уксусным ангидридом в пиридине при 60 °С в течение 2—2,5 ч (см. раздел IV гл. 7). Если навеска составляет несколько миллиграммов, то столь долгое нагревание может привести к серьезным ошибкам из-за неизбежных потерь, поэтому нагревание следует вести в запаянной трубке. Если количество образца менее миллиграмма, желательно избегать переносов вещества, и лучше дать реакции дойти до равновесия при комнатной температуре<sup>10</sup>. Кроме того, следует учесть, что продолжительное нагревание может сказаться отрицательно на суммарной точности, так как увеличиваются также скорости побочных реакций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Mitchell jr., In Organic Analysis. Vol. I. New York, 1953, p. 243.
2. J. B. Conant, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2881 (1932).
3. N. D. Cheronis, V. Levey, Microchem. J., **1**, 230 (1957).
4. S. Veibel, I. G. K. Andersen, Anal. chim. acta, **14**, 320 (1956).
5. N. D. Cheronis, J. B. Entrikin. Semimicro Qualitative Organic Analysis. 2nd ed., New York, 1957, p. 393.
6. J. F. Alicino, Anal. Chem., **20**, 590 (1948).
7. S. Olsen, Die Chemie, **56**, 202 (1943).
8. N. D. Cheronis. Micro and Semimicro Methods. New York, 1954, p. 547.
9. T. Tsukamoto, K. Yuhl, J. Pharm. Soc. Japan, **78**, 706 (1958).
10. J. J. Quattrone, T. Choy, Microchem. J., **6**, 259 (1962).

## ГЛАВА 5

### ОБЩАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА

После выбора соответствующей аналитической методики проводят анализ, состоящий из следующих стадий: 1) измерение образца, подлежащего определению; 2) смешивание образца и реагента в условиях, максимально обеспечивающих стехиометрические отношения между реагирующими и образующимися веществами; 3) определение поддающихся измерению веществ, которые поглощаются или образуются в ходе реакции; 4) расчет на основании полученных данных процентного содержания функциональной группы или соединения, присутствующего в образце.

Эти стадии включают разнообразные операции: взвешивание, измерение объема, нагревание, размешивание, растирание, фильтрование, сушку и подготовку веществ к взвешиванию. Предполагается, что читатель в общем знаком со всеми этими операциями, однако авторы считают важным дать подробное описание каждой из них, в особенности при работе с относительно малыми количествами образца. Взвешивание обсуждается очень подробно, поскольку это одна из тех операций, которые чаще всего приводят к ошибкам.

### ВЗВЕШИВАНИЕ

#### Применение обычных аналитических весов и полумикровесов для работы в микромасштабе

Первым шагом в количественном анализе является измерение количества определяемого материала. За исключением немногих случаев (например, определение amino-групп в растворах гидролизатов белков) образцы измеряют взвешиванием. Хорошие обычные аналитические весы могут служить при работе с 0,1 мг-экв образца<sup>1</sup>. Способ взвешивания идентичен взвешиванию на микро весах. Для тех, кому привычны обычные методы взвешивания в макроанализе, следует указать, что техника микровзвешивания имеет несколько характерных особенностей.

1. Рейтер помещают только на делениях рейтерной линейки, соответствующих целым числам миллиграммов. Дробные деления линейки никогда не используются.

2. Деления на шкале обозначаются как 10, 20, 30, ..., 100 вместо 1, 2, 3, ..., 10, при этом каждое деление делят на глаз на 10 частей. Десятые доли никогда не берутся по меткам на шкале.

3. Нулевую точку, т. е. положение равновесия на демпферных весах, никогда не делят на два.

4. Чувствительность весов определяют (в единицах шкалы) по смещению стрелки при перемещении рейтера от 0 к отметке 1. Точную массу вычисляют, учитывая чувствительность и положение нулевой точки.

В продаже имеются полумикровесы разных типов. Эти весы имеют чувствительность, равную 100 единицам отсчета при нагрузке в 1 мг. Обычные аналитические весы имеют чувствительность между 40 и 60 единицами отсчета. Чувствительность весов можно повысить, поднимая на стрелке винт, регулирующий положение центра тяжести коромысла. Хотя для большинства весов после регулировки чувствительность остается постоянной, все же рекомендуется проверять ее время от времени.

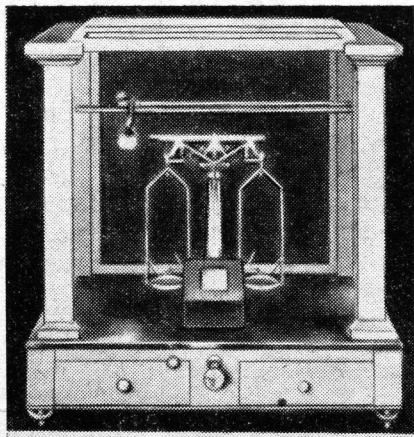


Рис. 5.1. Свободно качающиеся микро-  
весы Аинсворта.

### Микровесы

Первые микровесы были сконструированы Бунге, а также Кульманом и применялись Эмихом с сотр. между 1906 и 1909 г. при разработке основ неорганического микроанализа<sup>2</sup>. Микровесы Кульмана имеют чувствительность 100 единиц отсчета при нагрузке в 0,1 мг и могут принимать максимальную нагрузку в

20 г на каждой чашке. Эти микровесы характеризуются относительно малыми размерами, а также простой и выносливой конструкцией. Микровесы, имеющиеся в настоящее время в продаже, перечислены в табл. 5.1. Если есть возможность, то лучше вместо обычных аналитических весов пользоваться микровесами.

Навеску на микровесах всегда определяют по разности, взвешивая образец (или продукт реакции) в соответствующем сосуде и отдельно этот сосуд. Поэтому не обязательно знать точную массу сосуда. Увеличение или уменьшение массы при внесении образца в сосуд или удалении из сосуда необходимо измерять с

Таблица 5.1. Микровесы, имеющиеся в продаже \* (1963 г.)

Фирма	Модель	Тип
Аинсворт	FH (рис. 5.1)	Двухчашечные
Аинсворт	FHM	»
Беккер	EM-1	»
Ортлинг	141	»
Ортлинг	147 (рис. 5.2)	Двухчашечные демпферные
Сарториус	1801	То же
Меттлер	M-5 (рис. 5.3)	Одночашечные

\* Микровесы таких типов производятся в СССР на заводах Министерства приборостроения. — Прим. ред.

точностью, соизмеримой с другими измерениями (например, объема титранта или интенсивности окраски раствора). Техника микровзвешивания зависит от типа весов. Ниже будет рассмотрено три типа микровесов, примеры которых даны на рис. 5.1, 5.2 и 5.3.

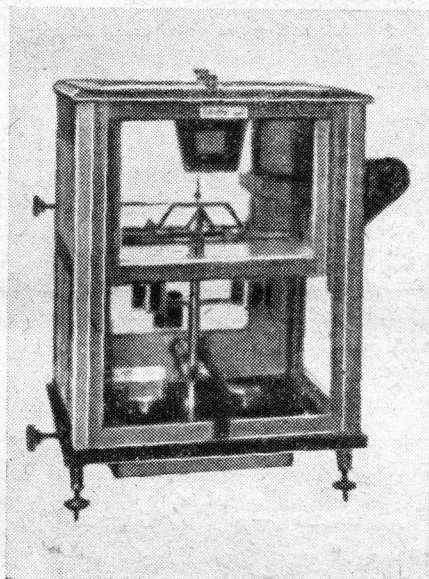


Рис. 5.2. Демпферные микровесы Ортлинга.

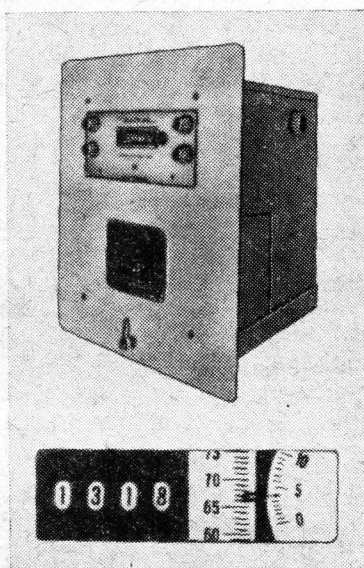


Рис. 5.3. Одночашечные микровесы Меттлера.

Внизу дана отсчетная шкала с показанием 13,186738 г.

**Свободно качающиеся весы.** Предполагается, что оператор знаком с обращением с обычными весами. Микровесы требуют несколько более аккуратного обращения, так как они более

чувствительны к изменениям температуры и вибрациям. Весы следует арретировать и вводить в действие постепенно, без толчков и рывков. Действие свободно качающихся микровесов может быть проиллюстрировано определением их нулевой точки (точка остановки, когда ни на одной чашке нет нагрузки).

*Определение положения нулевой точки весов.* При обеих пустых чашках и рейтере, помещенном в положение 0 рейтерной шкалы, осторожно приводят коромысла в движение. На листе бумаги проводят вертикальную линию, отмечают «влево» и «вправо» (или «—» и «+»), как показано в приведенном ниже примере, и записывают все границы отклонения стрелки весов по мере того, как она качается. Если стрелка проходит через правую и левую половинки шкалы, то нет необходимости писать знаки «+» и «—» перед каждым отсчетом. Однако, если стрелка не доходит до левой половины шкалы при качании влево, добавляют знак «+», показывающий, что отсчет относится к правой половине шкалы. Точно так же пользуются знаком «—», чтобы указать на качание вправо, не достигающее до правой половины шкалы.

*Пример.* Обе чашки пустые, рейтер находится на делении 0. Отсчеты

Влево (—)	Вправо (+)	Влево (—)	Вправо (+)
	31		29
02		+01	
	30		27
01		+01	
	29		26
00			

Так как отсчеты были сделаны без нагрузки на чашки, а рейтер находился на нуле, точку остановки называют «нулевой точкой».

Положение нулевой точки подсчитывают, пользуясь написанным выше набором качаний стрелки любым из следующих двух способов.

*Расчет нулевой точки обычным способом.* Усредняют отсчеты справа и слева и подсчитывают алгебраическую сумму таким образом:

Влево (—)	Вправо (+)	Влево (—)	Вправо (+)
—02	+31	+01	+27
—01	+30	—01/5	+26
00	+29	Средн. = —00	+172/6
+01	+29		Средн. = +29

Следовательно, нулевая точка равна  $(-00 + 29) = +29$  или 29 единиц шкалы вправо от центральной линии.

*Расчет нулевой точки по способу усреднения пар.* Этим способом нулевую точку вычисляют по алгебраической сумме отсчетов для каждой пары качаний стрелки вправо и влево:

	Отклонение стрелки		Нулевая точка
	влево	вправо	
1-я пара . . . . .	-02	+31	+29
2-я пара . . . . .	-01	+30	+29
3-я пара . . . . .	00	+29	+29
4-я пара . . . . .	+01	+29	+30
5-я пара . . . . .	+01	+27	+28

Следовательно, среднее значение нулевой точки составляет 29 единиц шкалы вправо.

В большинстве учебников по лабораторной технике количественного анализа приводится обычный способ расчета нулевой точки, так как он считается более точным. Практически же между этими двумя способами нет никакой разницы в точности.

Вместе с тем способ усреднения имеет ряд преимуществ. Он дает возможность обнаружить неправильное освобождение коромысла или смещение положения весов во время взвешивания. В обоих случаях последовательные пары качаний будут заметно расходиться и взвешивание придется повторить. Кроме того, небольшая практика позволит опытному работнику научиться подсчитывать мысленно каждую последующую пару качаний и, таким образом, освободиться от записывания отсчетов качания стрелки. Однако начинающему аналитику следует записывать отсчеты и проводить все вычисления, пока не будет приобретен опыт подсчета мысленно.

Для определения нулевой точки достаточно двух или трех качаний стрелки. Чтобы нож призмы дольше служил, коромыслу весов не следует давать долго качаться при каждом взвешивании. Более того, следует иметь в виду, что по мере уменьшения периода качания точность взвешивания падает.

**Демпферные весы.** Полумикровесы с магнитными или воздушными демпферами применяются довольно часто, микровесы редко обеспечиваются демпфирующим устройством\*. В демпферных весах стрелка прямо указывает нулевую точку. Это экономит время, необходимое для расчетов, но не дает возможности проверить, правильно ли работают весы.

**Одночашечные весы.** Одночашечные весы являются результатом развития техники взвешивания. Работать на весах этого типа просто и быстро. Предмет, подлежащий взвешиванию, помещается на единственную чашку, имеющуюся в футляре весов и уравновешиваемую пружиной на другом конце коромысла. Затем с верхней части чашки (обычно скрытой) соответствующим механизмом убирают разновески, пока удаленное количество их не компенсируется массой взвешиваемого объекта. Масса отсчитывается по шкале с точностью до микрограмма на микровесах или с точностью до сотой миллиграмма на полумикровесах.

\* Теперь все микровесы снабжают демпфирующим устройством. — Прим. ред.



Следует иметь в виду, что одночашечные весы работают при постоянной максимальной нагрузке и поэтому не сохраняются так долго, как весы других типов. Точность отсчета по шкале нужно время от времени проверять взвешиванием стандартной разновески.

**Определение чувствительности микровесов.** Для упрощения расчетов чувствительность микровесов обычно доводят до 100\* (т. е. 100 единиц при нагрузке в 0,1 мг), тогда 1 единица соответствует 1 мг. При длительном пользовании весами чувствительность их постепенно падает, но эти изменения не должны быть ощутимы за время 3—6 месяцев при условии правильного обращения с весами. Чувствительность ненагруженных весов можно проверять обычным способом.

*Для одночашечных весов.* Находят нулевую точку ненагруженных весов. На чашку помещают калиброванную разновеску в 1 мг и отмечают точку остановки стрелки. Заменяют разновеску калиброванной разновеской в 10 мг и снова отмечают точку остановки стрелки. Подсчитывают массу по делениям шкалы и по нониусу. Для микровесов ошибка не должна быть больше 3 мг. Поскольку одночашечные весы имеют неодинаковые плечи, на их чувствительности сильно сказываются колебания температуры. Поэтому поддерживать постоянную температуру в весовой комнате очень важно.

*Для двухчашечных (равноплечих) весов.* Находят точку остановки ненагруженных весов с рейтером, помещенным в положение 0. Затем помещают рейтер в положение линейки, соответствующее 0,1 мг, и снова отмечают точку остановки стрелки. Смещение между этими двумя точками остановки соответствует чувствительности весов. Разница между повторными определениями не должна превышать 3 единиц отклонения.

**Правила обращения с микровесами<sup>3</sup>.** Микровесы должны стоять на прочном столике, защищенном от вибраций, потоков воздуха и неравномерного нагревания. При пользовании весами необходимо соблюдать следующие правила.

Взвешиваемый объект, прежде чем помещать его на чашку, необходимо выдержать до тех пор, пока его температура не станет одинаковой с температурой весов.

Масса тары должна быть меньше двух третей от максимальной допустимой нагрузки весов.

Никакие образцы или химические вещества нельзя помещать непосредственно на чашку весов. Если взвешивание проводят на бумаге, то ее следует положить на часовое стекло или в алюминиевую чашку.

---

\* Рекомендуется снижать чувствительность до 98—99 единиц шкалы. Это увеличит воспроизводимость результатов взвешивания, уменьшит влияние вибрации и температуры воздуха в весовой комнате. — *Прим. ред.*

Весы необходимо арретировать, как только отсчет закончен. Арретирование свободно качающихся микровесов следует проводить, когда стрелка находится у центральной линии шкалы.

**Разновес и тара.** Поскольку количество образца, используемого для микроопределения функциональных групп, редко превышает 100 мг, нет необходимости калибровать разновески с массой более 100 мг. Удобны в обращении разновески спирального типа (рис. 5.4 г) с массой 10, 20, 30, 50, 100, 200, 300 и 500 мг.

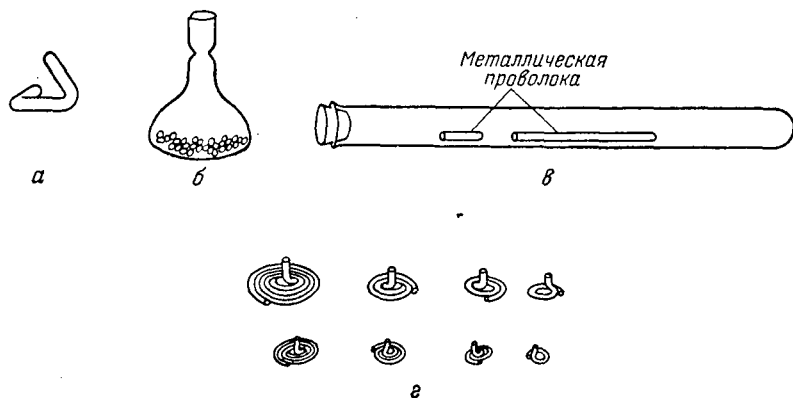


Рис. 5.4. Тара и миллиграммовые гири.

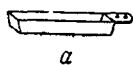
Часто удобно тарировать сосуды, используемые для взвешивания образца или продукта реакции. На рис. 5.4 показана тара трех типов. Маленькие сосуды можно тарировать куском толстой медной проволоки, изогнутой в форме треугольника (рис. 5.4а). Тяжелый, но небольшой предмет можно тарировать небольшой колбой, в которую помещают свинцовую дробь\* (рис. 5.4б), а реакционные пробирки или колбы следует тарировать предметами таких же размеров и формы (рис. 5.4в), чтобы избежать поправок на вытесненный воздух. Само собой разумеется, что для взвешивания на одночашечных весах разновески и тара не требуются.

### Взвешивание твердых веществ

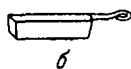
**Взвешивание в микролодочке.** В продаже имеются микролодочки (рис. 5.5), изготовленные из платины, кварца или фарфора. Брать микролодочку надо с помощью пинцета с плоскими кончиками. Если на время анализа лодочку можно поместить в реакционный сосуд, то взвешивание проводят следующим образом. Сначала точно взвешивают пустую лодочку, затем ее снимают с микровесов и помещают в нее образец с помощью микрошпателя<sup>4</sup>. Взяв приблизительно требуемое количество образца, микролодочку с содержимым снова точно взвешивают, и массу образца находят

\* Лучше пользоваться дробленным стеклом. — Прим. ред.

по разности обоих результатов взвешивания. Если нежелательно, чтобы микролодочка находилась в реакционном сосуде во время анализа, то заранее приблизительно определяют массу лодочки (например, пользуясь тарой) и нужное количество образца вводят в лодочку вне весов. После того как найдена точная масса лодочки вместе с образцом, ее переносят в реакционный сосуд и переворачивают вверх дном, чтобы освободить от содержимого. Затем лодочку переворачивают в нормальное положение, возвращают на чашку весов и снова точно взве-



а



б



в

Рис. 5.5. Микролодочки.

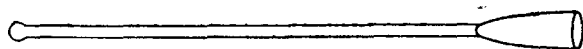
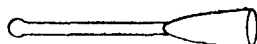


Рис. 5.6. Пробирки для взвешивания.

шивают. Разность между результатами двух взвешиваний дает точно количество образца, введенного в реакционный сосуд.

**Взвешивание в пробирке.** Пробирку для взвешивания (рис. 5.6) называют также пробиркой для загрузки. Они имеются в продаже, но их можно легко сделать и самому из стеклянной трубки диаметром 100 мм и стеклянной палочки диаметром 2 мм. Трубку нагревают в пламени и оттягивают, чтобы сделать стенки тонкими и изготовить ручку. Выбирают кусок оттянутой трубки внешним диаметром около 5 мм (внутренний диаметр 2—3 мм) в узком конце, 7 мм в широком конце и длиной 20—25 мм. Затем узкий конец запаивают и приплавляют к стеклянной палочке, которая служит ручкой. Длина ручки может быть от 35 до 120 мм, в зависимости от реакционного сосуда. Пробирка для взвешивания должна иметь округлое, а не заостренное дно, чтобы до него можно было добраться микрошпателем. Во время работы пробирку держат за утолщение на конце ручки. Приблизительно определяют ее массу и с помощью микрошпателя вносят образец как можно ближе ко дну пробирки. Определив точную массу, пробирку переносят в реакционный сосуд и образец вытряхивают. Затем пробирку снова точно взвешивают на микровесах.

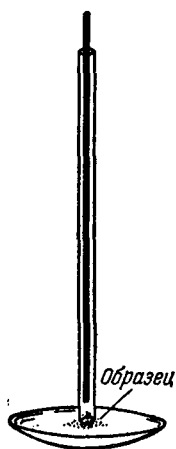


Рис. 5.7. Капилляр с поршнем.

**Взвешивание с помощью капилляра с поршнем.** Капиллярной трубкой с поршнем — плунжером (рис. 5.7) пользуются, когда реакционный сосуд имеет слишком узкий вход, через который нельзя внести микролодочку или пробирку для взвешивания, В ка-

честве капилляра используют трубку длиной 60—100 мм и внутренним диаметром 1—2 мм, а плунжер делают из свободно входящей в капилляр стеклянной микропалочки с плоским концом. Тонко измельченный образец помещают в ступку или на часовое стекло. Нажимая концом капилляра на образец (плунжер должен быть приподнят), набивают часть капилляра веществом. Затем капилляр вынимают и его наружную поверхность протирают кисточкой из верблюжьего волоса. Капилляр вносят в предварительно точно взвешенный реакционный сосуд и вещество выталкивают из капилляра с помощью поршня. Количество вещества, взятое для анализа, определяют по привесу реакционного сосуда.

### Взвешивание полутвердых веществ и масел

**Взвешивание в микролодочке.** Взвешивание полутвердых веществ и масел можно проводить в микролодочках\*. Образец помещают в лодочку с помощью микрошпателя или стеклянной палочки.

**Взвешивание в стеклянном стаканчике или желатиновой капсуле.** Стеклянный микро стаканчик (рис. 5.8а) высотой около 5 мм может быть изготовлен из трубки диаметром 4 мм. Конец трубки заплавляют и делают плоским. Стаканчик устойчив, и его можно ставить прямо на чашку микровесов. Желатиновую капсулу, которую можно купить в аптеке, приходится укреплять в пробке или алюминиевом блоке (рис. 5.8б). Пу-

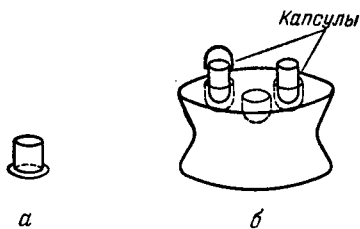


Рис. 5.8. Стеклянный микро стаканчик (а) и желатиновые капсулы в алюминиевом блоке (б).

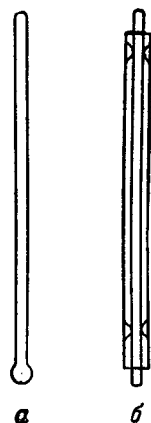


Рис. 5.9. Стеклянные микропалочки: а — с утолщением; б — с предохранительной трубкой.

стой стаканчик или капсулу (вместе с подставкой) точно взвешивают до и после внесения образца. Следует заметить, что желатиновые капсулы содержат азот и при определении азота по методу Кьельдаля количество азота, введенное с капсулой, необходимо определить по пустой капсуле в холостом опыте.

\* Взвешивать в лодочке можно только в том случае, когда вещество не смачивает стенку, иначе жидкость переползет через край и попадет на чашку весов. — *Прим. ред.*

**Взвешивание с помощью стеклянной палочки.** Если реакционный сосуд можно взвешивать на чашке весов, то вязкие образцы следует вводить непосредственно в сосуд без дополнительной тары. После точного взвешивания сосуд убирают с весов и для внесения навески применяют один из следующих приемов. Если нет опасности коснуться внутренней поверхности реакционного сосуда, то пользуются стеклянными микропалочками диаметром 2 мм с утолщением на конце (рис. 5.9а). Стеклянную палочку опускают в вязкий образец, пока достаточное количество последнего не налипнет на утолщение. Затем вносят палочку в реакционный сосуд. Когда утолщение коснется дна сосуда, часть образца стечет. Стеклянная палочка, показанная на рис. 5.9б, используется, если образец нужно пронести сквозь узкий длинный канал. Это устройство состоит из стеклянной палочки диаметром 1 мм, впаянной в капилляр с внутренним диаметром 2 мм и выступающей примерно на 3 мм с обоих концов. Один конец служит для переноса образца на дно реакционного сосуда, а другой может быть использован для удаления избытка образца из сосуда. Ясно, что длина стеклянной палочки зависит от глубины реакционного сосуда.

### **Взвешивание жидких веществ**

**Взвешивание в микролодочке.** Для взвешивания высококипящих жидкостей может быть использована микролодочка, показанная на рис. 5.5. Образец вносят в микролодочку с помощью капиллярной пипетки.

**Взвешивание в стеклянном бюксе или желатиновой капсуле.** Чтобы предотвратить потери при взвешивании летучих жидкостей, бюкс снабжают стеклянной притертой пробкой (рис. 5.10). В ручке пробки делают отверстие, чтобы можно было вводить в него крючок для вытаскивания пробки после погружения бюкса в растворитель, находящийся в реакционном сосуде. При взвешивании в желатиновой капсуле ее следует ставить в блок и помещать на чашку весов вместе с блоком.

**Взвешивание в капиллярной пипетке.** Капиллярная пипетка Ма — Эдера<sup>5</sup> служит для взвешивания летучих жидкостей и хранения их в течение некоторого времени до анализа. Изготовление пипетки, показанное на рис. 5.11, состоит из следующих стадий. На стеклянной барометрической трубке внутренним диаметром 1—2 мм делают перетяжку. Один конец трубки запаивают, чтобы образовалась камера для воздуха 1 длиной около 15 мм и ручка диаметром около 1 мм и длиной 25 мм. Другой конец трубки размягчают и оттягивают, чтобы получилась камера для жидкости 2 длиной около 25 мм с капиллярным концом, имеющим просвет около 0,3 мм и длину 25 мм. После точного взвешивания пипетки камеру для воздуха нагревают над микропламенем, а затем конец капилляра опускают в жидкий образец. Когда в камеру для жидкости войдет достаточное количество образца, капилляр вынимают и

вытирают фильтровальной бумагой. Затем проводят приближенное взвешивание. Если привес находится в пределах желаемого количества вещества, пипетку берут одной рукой и постукивают по другой, в результате чего вещество стекает по стенке в камеру для жидкости, но останавливается у перетяжки. Затем капилляр пипетки запаивают над пламенем и снова точно взвешивают. Жидкость не следует допускать до перетяжки, если количество ее

слишком велико или слишком мало. В первом случае часть жидкости вытесняют, нагревая камеру для воздуха и прикладывая к капилляру кусок фильтровальной бумаги, чтобы убрать избыток жидкости. Во втором случае процесс нагревания камеры для воз-

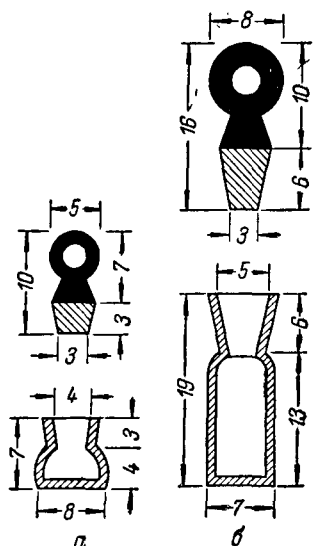


Рис. 5.10. Бюксы для взятия навесок:  
а — микробюксы; б — полумикробюксы.

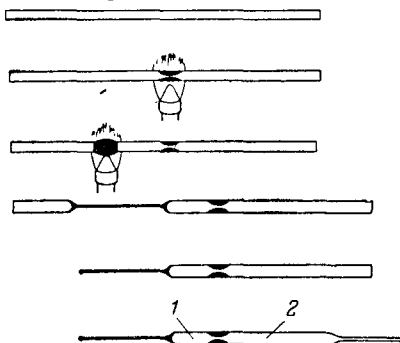


Рис. 5.11. Изготовление пипетки для взвешивания:  
1 — воздушная камера; 2 — камера для жидкости.

духа и погружения капилляра в жидкий образец приходится повторить. Перед введением капиллярной пипетки с образцом в реакционный сосуд капилляр вскрывают. Ручку и камеру для воздуха можно отломить, а пипетку раздавить под растворителем.

**Взвешивание в пипетке или шприце.** Хотя пипетки или шприцы обычно применяются для измерения объемов (см. ниже), они достаточно малы, а потому их можно помещать на чашку микровесов. Чтобы жидкий образец не вытекал во время взвешивания, на кончик пипетки или шприца нужно надеть колпачок и взвешивать вместе с ним.

## ИЗМЕРЕНИЕ ОБЪЕМОВ

### Бюретки<sup>6</sup>

**Простые бюретки.** В продаже имеются простые бюретки разных объемов и с разной градуировкой. Для микро- и полумикроанализов применяют градуированные бюретки следующих размеров:

Емкость, мл . . . . .	2	5	10	50
Цена деления, мл . . . . .	0,01	0,01	0,02	0,1

Поскольку для приготовления титрованных растворов все чаще применяют органические растворители, популярность приобретают пробки из тефлона. Тефлоновые пробки не нуждаются в смазке и, следовательно, уменьшают опасность улетучивания вследствие действия органического растворителя на смазку. Тефлоновые пробки устойчивы и к действию щелочей. Сконструированы также бюретки с завинчивающейся крышкой для предотвращения улетучивания или загрязнения титранта смазкой.

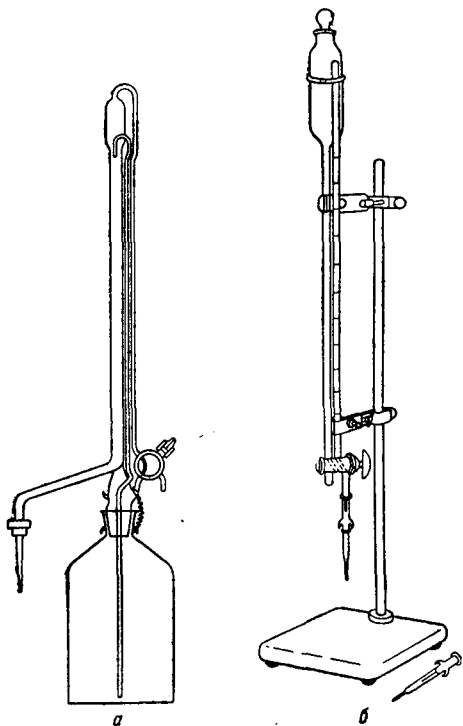


Рис. 5.12. Микробюретки:  
а—модель Кирстена; б—модель Коха.

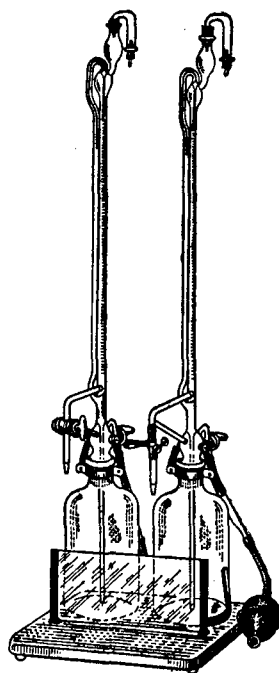


Рис. 5.13. Микробюретка  
Прегля.

**Бюретки с резервуаром.** В продаже имеется несколько типов микробюреток с резервуаром (рис. 5.12—5.14). Микробюретки Кирстена, Мачлетта и Прегля\* имеют емкость 10 мл, емкость микробюретки Виберли\* 2 мл, микробюретки Коха бывают 2,5 и 10 мл. Бюретка с резервуаром стоит дороже, чем простая бюретка, но зато имеет некоторые преимущества. Ее легче и удобнее заполнять, чем простую бюретку. При подаче жидкостей снизу в нижней градуированной части бюретки не возникают пузырьки воздуха,

\* Бюретки таких типов производятся в СССР на заводах Министерства приборостроения. — Прим. ред.

которые часто появляются в простых бюретках емкостью 2—5 мл. Устраняется опасность загрязнения раствора, когда последний переливают из склянки для хранения через воронку в простую бюретку. Это имеет серьезное значение, если 0,01 н. титрованный раствор легко поддается воздействию кислорода или двуокси углерода. Если бюретка обеспечена устройством для автоматической установки уровня, то при каждом измерении достаточно одного отсчета, что уменьшает ошибку измерения.

### Пипетки и шприцы

Обычные пипетки емкостью от 1 до 20—25 мл являются общепринятым оборудованием при определении функциональных групп, тогда как градуированные пипетки и пипетки для взвешивания применяются редко. Последнее время шприц стал обычным инструментом в аналитической лаборатории. Он очень удобен для измерения объемов в микромасштабе, поскольку с помощью его иглы раствор можно переносить из склянки для хранения вещества с самогерметизирующейся пробкой в реакционный сосуд, не опасаясь загрязнений при взаимодействии образца с атмосферой. Шприцевые пипетки емкостью 1 мл с градуировкой до 0,01 мл (рис. 5.15) имеются в продаже, как и шприцы большей емкости. Конец иглы шприца должен быть обрезан прямо, а не наискось, как это делается на иглах для инъекций. Если шприц используется для измерения объема чистого вещества при микроопределениях, он должен быть прецизионного типа емкостью от 50 до 100 мкл и гра-

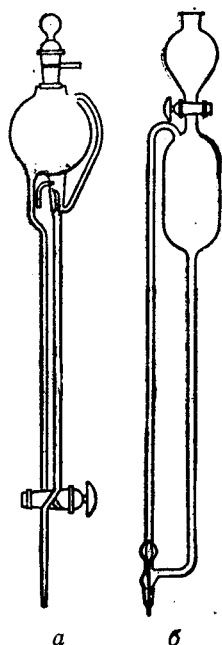


Рис. 5.14. Микробюретки:

*а* — модель Мачлетта (положение крана при сливе титранта); *б* — модель Виберли.

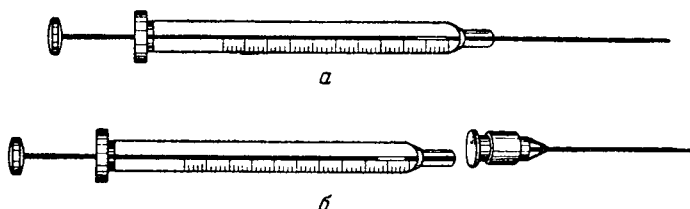


Рис. 5.15. Микрошприцы:

*а* — с постоянной иглой; *б* — со съёмной иглой.

дуирован в мкл. Взвешивание такой шприцевой пипетки до и после введения жидкого образца служит дополнительным контролем навески пробы, взятой для анализа,



## Техника микротитрования

Техника микротитрования с использованием бюретки емкостью 5 или 10 мл и 0,01 н. титрованного раствора существенно не отличается от техники, применяемой в макротитриметрических определениях. Титрант добавляют к раствору образца, осторожно поворачивая кран микробюретки. Поскольку подлежащий измерению объем обычно составляет 2—8 мл, желательнее контролировать расход титрованного раствора вблизи конечной точки титрования с точностью до 0,02 мл. Это осуществляется без труда, благодаря тому, что микробюретки имеют тонкий конусообразный кончик. Смазывая кончик силиконовым маслом или вазелином, предотвращают вытекание титрующей жидкости по кончику и образование больших капель.

Микротитрование удобно проводить в колбах Эрленмейера емкостью 50—75 мл. Перемешивание раствора во время титрования можно осуществлять вращением колбы от руки или с помощью магнитной мешалки. Если конечную точку титрования определяют визуально, то следует иметь в виду, что изменение окраски может быть не столь интенсивным, как при макротитрованиях, поскольку концентрация титрованного раствора в микроанализе бывает примерно в 10 раз ниже. Аналогично при электрометрическом микротитровании имеет место меньший скачок потенциала или силы тока.

### Титриметрические операции с субмикrogramмовыми количествами

Операции, связанные с потреблением нескольких микролитров титрованного раствора, называют субмикrogramмовыми или ультра-

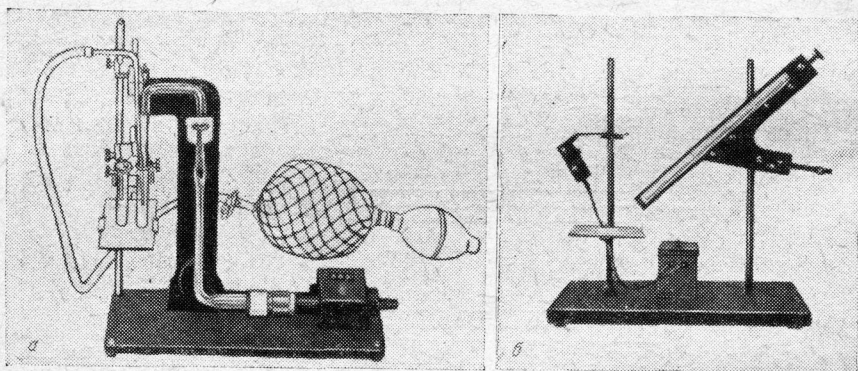


Рис. 5.16. Ультрамикробюретки:  
а—модель Жильмона; б—модель Кирка.

микрометодами. Эти операции проводят, используя ультрамикробюретки, которые могут подавать жидкость с точностью до 1 мкл. Типичные ультрамикробюретки показаны на рис. 5.16.

Ультрамикробюретки стоят значительно дороже, чем микробюретки емкостью 2—10 мл, и промывка, заполнение и оперирование с ними требуют специальной техники<sup>7,8</sup>. Хотя ультрамикробюретка позволяет пользоваться 0,1 н. растворами титранта при определениях функциональных групп в микромасштабе, делать это не рекомендуется, за исключением некоторых специальных случаев, таких, как амперометрические и кондуктометрические титрования, где нежелательно изменение объема раствора во время титрования.

## НАГРЕВАНИЕ

### Горелки

Для нагревания реакционной смеси в процессе проведения функционального анализа пригодны полумикрогорелки<sup>9</sup>, дающие не светящееся пламя высотой 1—3 см. Можно также пользоваться обычными бунзеновскими горелками, снабженными устройством для тонкой регулировки подачи газа и воздуха. Не следует пользоваться большим пламенем, чтобы не вызвать перегрева верхней части реакционного сосуда, что может привести к испарению реакционной смеси и разложению образца.

### Бани с постоянной температурой

В методиках для анализов, требующих нагревания при определенной температуре, рекомендуются устройства для поддержания постоянной температуры. Для температур ниже 100 °С можно

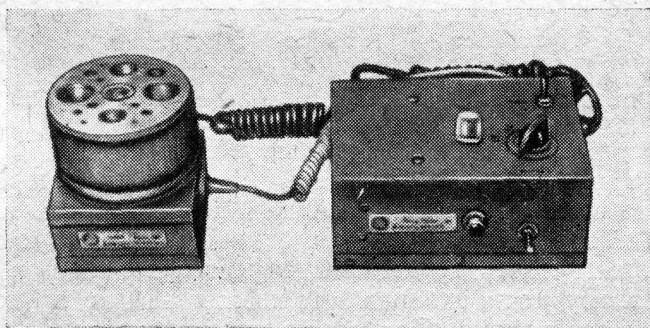


Рис. 5.17. Нагревательный блок с автоматическим контролем температуры.

применять водяную баню, конечно, при условии, что на анализ не влияет высокая влажность окружающего воздуха. Масляные бани не рекомендуются, так как перед последующим титрованием или фильтрованием очень трудно чистить после нагревания наружную

поверхность реакционного сосуда. Идеальными устройствами для регулируемого обогрева реакционной смеси являются металлические блоки с электрообогревом. Их удобно изготавливать из твердого алюминия, обернутого нихромовой проволокой или нагревательной лентой. Температуру можно регулировать реостатом и контролировать с помощью термометра, помещенного в канал в металлическом блоке. Ма и Шенк<sup>10</sup> описали нагревательный блок (рис. 5.17) с электронным устройством, автоматически регулирующим температуру в интервале 25—250 °С с точностью до 3 °С, он имеется в продаже.

### Нагревание в запаянных стеклянных трубках

В противоположность макрометодам некоторые реакции для микроопределения функциональных групп лучше проводить в запаянных стеклянных трубках. Это позволяет устранить потери реагирующих веществ за счет испарения (например, при определении гидроксильных групп ацелированием) и увеличить скорость реакции (например, при определении концевых метильных групп окислением хромовой кислотой). Реакционную трубку длиной

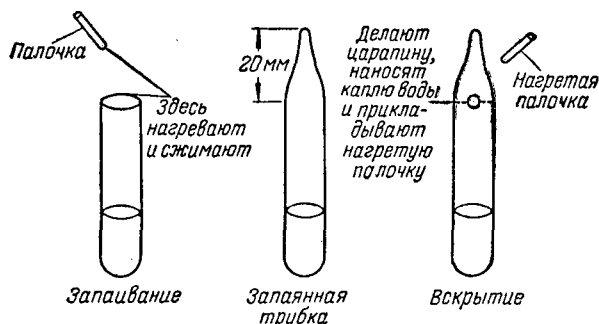


Рис. 5.18. Запайвание и вскрытие реакционной трубки.

100—150 мм можно изготовить, пользуясь трубкой из легкоплавкого или боросиликатного стекла внутренним диаметром 8 мм при толщине стенки 1 мм. Запайвание и вскрытие стеклянных трубок показано на рис. 5.18. Следует отметить, что дно и оттянутый кончик должны иметь ту же толщину стенки, что и в исходной трубке. Поэтому надо избегать утолщения на дне и утончения у кончика при запайвании. При определении функциональных групп нет необходимости пользоваться толстостенными пробирками для микроанализа по Кариусу, поскольку реакционную смесь не нагревают до очень высоких температур и рост давления внутри запаянной трубки невелик. После завершения реакции трубку охлаждают до комнатной температуры и подносят острое пламя к кончику запаянной трубки, чтобы, вскрыв ее, уравнять давление с атмосферным. Подробное описание и руководство для работы с запаянными трубками даны в гл. 12 (примеры 5, 12 и 13).

## **РАЗМЕШИВАНИЕ, ДРОБЛЕНИЕ И РАСТИРАНИЕ**

### **Размешивание**

К устройству для размешивания при микроопределениях функциональных групп помимо ограничения размера мешалки предъявляется еще одно важное требование: устройство не должно вызывать потерь образца или реагента. Размешивание можно осуществлять одним из следующих способов: а) пропускание тока инертного газа через реакционную смесь; б) использование магнитной мешалки; в) укрепление реакционного сосуда на качалке; г) вращение реакционной колбы от руки; д) установка запаянной стеклянной реакционной грубки во вращающейся электропечи. Простое магнитное устройство для размешивания описано в при- мере 33 в гл. 13.

### **Дробление и растирание малых количеств образцов<sup>1</sup>**

Измельчением пользуются при отборе проб для химического анализа. Необходимость измельчения вещества определяется целью анализа. Если анализ проводят для идентификации вещества, то образец должен быть гомогенным и чистым (возможно за- грянение растворителем, который будет удален при сушке до ана- лиза), и в этом случае измельчение не требуется. Если анализ делают для установления строения неизвестного образца, образец можно измельчить, но нет необходимости его смешивать, так как многократные определения с использованием проб, взятых из раз- личных частей образца, показывают гомогенен ли препарат или он состоит из нескольких компонентов. Если же анализ проводят для определения чистоты или проверки качества вещества, получаемого в производственном процессе, то не исключено, что образец может оказаться гетерогенным и тогда подготовка представительных проб будет первым шагом в химическом анализе. Наилучшим способом приготовления пробы является растворение образца в подходящем растворителе и взятие для анализа аликвотной части. Если это не- возможно, то образец надо измельчить в агатовой ступке, сме- шать и делить на части в соответствии с общепринятой техникой отбора проб, имея при этом в виду, что ни один из компонентов исходной смеси не должен теряться или разрушаться во время этой операции.

### **ФИЛЬТРОВАНИЕ И ПЕРЕНОС**

#### **Значение числа переносов при работе с малыми количествами**

Минимум переносов вещества в химических операциях в мик- ромасштабе является ключом к успеху анализа. При каждом пере- носе на стенках сосуда остается пленка вещества, что ведет к потере материала. При работе в макромасштабе эти потери малы

по сравнению с общим количеством вещества и ими можно пренебречь. При работе в микромасштабе потери при переносах могут внести серьезные ошибки. Аналитическую методику можно считать идеальной, если все операции проводятся в одном и том же сосуде, например растворение образца, проведение химической реакции и титрование полученного раствора осуществляются без переноса реакционной смеси. Однако это не всегда возможно, и приходится проводить те или иные переносы. При переносах необходимо избегать потерь образца или нужного продукта реакции, загрязнения реакционной смеси и чрезмерного разбавления раствора. Поэтому реакционный сосуд должен иметь как можно меньший объем и такую форму, чтобы из него было легко смывать образец. Количество промывной жидкости должно быть минимальным, иначе получится очень разбавленный конечный раствор, непригодный для титрования (в титриметрических методах), или произойдет растворение части остатка (в весовых методах).

## Фильтрация

**Воронки для фильтрации.** Обычная воронка с углом  $45^\circ$  не применяется в микрометодах функционального анализа, так как на большой поверхности воронки и в складчатом фильтре остается очень много вещества. Для фильтрации в микроанализе рекомендуется прибор (рис. 5.19) с цилиндрической воронкой со

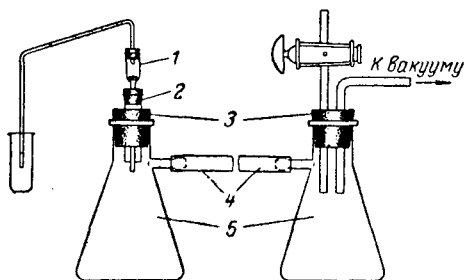


Рис. 5.19. Прибор для фильтрации в вакууме с цилиндрической воронкой и стеклянным фильтром:

1—цилиндрическая воронка с фильтром из стекла пирекс; 2—адаптер; 3—резиновая пробка № 6; 4—резиновая трубка; 5—колла Бунзена емкостью 250 мл.

стежанным крупнопористым фильтром. Собирают осадок прямо на поверхности стеклянного фильтра не следует. На фильтр помещают кружок фильтровальной бумаги или стеклянной фильтровальной ткани<sup>12</sup>. Бумажный кружок вырезают с помощью сверла для пробок или пробойника и прижимают к стеклянному фильтру стеклянной палочкой, расплюсченной на одном конце. Бумажный кружок должен иметь такой же диаметр, как и стеклянный

фильтр, чтобы в мокром состоянии покрывать весь фильтр и не заминаться по краям.

**Обратное фильтрация.** Для отделения осадка от маточного раствора в микромасштабе удобно и просто проводить разработанное Эмихом<sup>13</sup> обратное фильтрация (рис. 5.20). Стеклянную фильтровальную палочку длиной около 120 мм готовят из стек-

лянной трубки внутренним диаметром 2 мм и наружным — 4 мм, делая капиллярную перетяжку на расстоянии примерно 10 мм от нижнего конца. В нижнюю часть помещают тонкий ролик фильтровальной бумаги, конец которого должен выступать на 1 мм из фильтровальной палочки.

Палочку погружают в раствор таким образом, чтобы фильтровальная бумага едва касалась осадка. Раствор переносят в чистую пробирку отсасыванием. Затем вводят промывную жидкость, перемешивают осадок и дают ему осесть, прежде чем проводить второе фильтрование. В продаже имеются фильтровальные палочки других типов (рис. 5.21), снабженные фарфоровыми пористыми дисками или сужающимися книзу стеклянными чашечками. Диск должен быть сделан вровень с концом фильтровальной палочки и не должен углубляться в нее; иначе осадок будет прилипать к фильтрующему диску и его не удастся хорошо промыть.

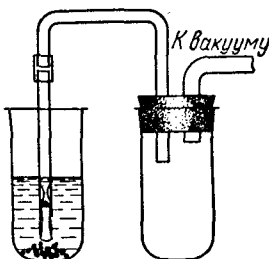


Рис. 5.20. Прибор для обратного фильтрования.

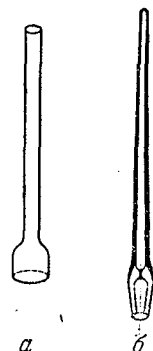


Рис. 5.21. Фильтровальные палочки: а — фарфоровая, б — стеклянная.

## ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА

### Очистка

Иногда образцы, направляемые для определения функциональной группы, рассматриваются как достаточно чистые для анализа, если целью последнего является контроль качества вещества или установление его относительной чистоты по содержанию соответствующей фракции. В таких случаях образец анализируют без предварительной обработки. Если же нет никакой информации относительно чистоты и состава образца, то его необходимо расфракционировать, чтобы выделить относительно чистую фракцию.

Важные сведения о присутствии и количестве примеси часто дают предварительные анализы по оценке гомогенности и степени чистоты, на основании которых можно разработать подход к очистке. Если вещества разлагаются при температуре плавления или кипения, то необходимо провести хроматографическое исследование. Можно также проводить проверку на гомогенность и чистоту исследованием твердых образцов с помощью микроскопа с горячим столиком<sup>14</sup>.

Если образец твердый, то для очистки его можно воспользоваться фракционированной кристаллизацией либо фракционированной сублимацией (рис. 5.22) при пониженном давлении<sup>15</sup>. Последний способ предпочтительнее, если имеется меньше 100 мг вещества или если желательно удалить примесь растворителя. При любом из этих способов фракция считается чистой, если одно дополнительное фракционирование дает кристаллы практически с той же температурой плавления.

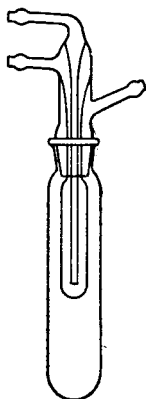


Рис. 5.22. Прибор для сублимации.

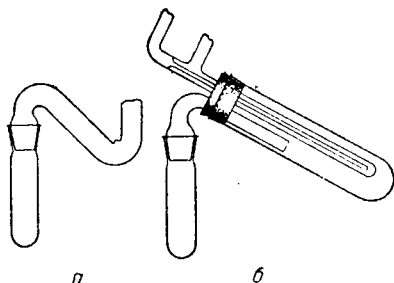


Рис. 5.23. Прибор для фракционной (а) или простой (б) перегонки.

Если образец жидкий и объем превышает 2 мл, его фракционируют на приборе для перегонки малых количеств<sup>16-17</sup> (рис. 5.23). Две последовательные фракции, кипящие с интервалом в один градус и имеющие практически одинаковые показатели преломления, рассматриваются как относительно чистые. Если в распоряжении имеется менее 1 мл образца, для его фракционирования лучше всего воспользоваться препаративным газо-жидкостным хроматографом. Обсуждение способов разделения в органическом анализе было недавно опубликовано<sup>18</sup>.

### Сушка

Большинство твердых образцов до анализа следует сушить, чтобы удалить малейшие следы растворителя

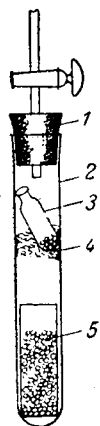


Рис. 5.24. Пробирочный эксикатор:

1—пробка № 3 с отводной трубкой и краном; 2—пробирка из стекла пирекс размером 12×150 мм; 3—сосуд с образцом; 4—тампон из стеклянной ваты; 5—плоскодонная пробирка размером 20×60 мм с осушителем.

или поверхностной влаги. Для этих целей очень удобен простой пробирочный вакуумный микроэксикатор<sup>19</sup> (рис. 5.24). Для сушки образцов при пониженном давлении и повышенной температуре

можно использовать хорошо известный прибор абдергальденовского типа. Однако удобнее пользоваться вакуумным сушильным аппаратом<sup>20</sup>, снабженным автоматическим терморегулятором. Такие приборы имеются в продаже. Поскольку в таком приборе можно поддерживать точную температуру нагревания образца, им следует воспользоваться, когда есть опасение, что вещество сохранило в себе растворитель, из которого производилась кристаллизация. Одинаковые результаты анализа нескольких проб, высушенных при разных температурах, указывают на устойчивость сольватированного соединения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Benedetti-Pichler, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 373 (1936); **11**, 226 (1939).
2. F. Emich, *Microchem. J.*, **5**, 442 (1960).
3. A. A. Benedetti-Pichler, Waagen und Wägung. — In *Handbuch der mikrochemischen Methoden*, Bd. 1, T. II. Vienna, 1959.
4. N. D. Cheronis. *Micro and Semimicro Methods*. New York, 1954, p. 123.
5. T. S. Ma, K. Eder, *J. Chin. Chem. Soc.*, **15**, 112 (1947).
6. N. D. Cheronis. *Micro and Semimicro Methods*. New York, 1954, p. 118—123.
7. A. A. Benedetti-Pichler. *Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis*. New York, 1942.
8. P. L. Kirk. *Quantitative Ultramicro Analysis*. New York, 1950.
9. N. D. Cheronis. *Micro and Semimicro Methods*. New York, 1954, p. 21.
10. T. S. Ma, R. T. E. Schenck, *Mikrochem.*, **40**, 245 (1953).
11. T. S. Ma. *Quantitative Microchemical Analysis*. In *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6th ed., Vol. 2, Princeton, 1963, p. 362.
12. T. S. Ma, I. Kaimowitz, A. A. Benedetti-Pichler, *Mikrochim. Acta*, **1954**, 648.
13. F. Emich. *Lehrbuch der Mikrochemie*. Munich, 1926, S. 85; A. A. Benedetti-Pichler. *Essentials of Quantitative Analysis*. New York, 1956, p. 399.
14. M. Brandstätter. *Microchemical Techniques*. *Microchem. J. Symposium Series*, Vol. 2, New York, 1962, p. 221.
15. N. D. Cheronis. *Micro and Semimicro Methods*. New York, 1954, p. 23—50, 88—92.
16. N. D. Cheronis. *Micro and Semimicro Methods*. New York, 1954, p. 62—81.
17. T. S. Ma, J. M. Tien, *Microchem. J.*, **2**, 253 (1958); T. S. Ma, *J. Chin. Chem. Soc., Series II*, **9**, 168 (1962).
18. L. D. Metcalfe. *Symposium on Analysis via Functional Groups*, American Chemical Society Meeting, Missouri, 1961.
19. N. D. Cheronis. *Micro and Semimicro Methods*. New York, 1954, p. 53.
20. R. T. E. Schenck, T. S. Ma, *Mikrochem.*, **40**, 245 (1952).



# Критический обзор аналитических методов определения функциональных групп

---

В гл. 6—11 дан обзор различных принципов и методов, которые были предложены для определения функциональных групп в органических соединениях. Для удобства рассмотрения все функциональные группы разделены на пять категорий: 1) кислородные, 2) азотсодержащие, 3) серосодержащие, 4) непредельные и 5) разные.

В этой части книги каждая функциональная группа обсуждается со ссылками на различные методы, которые были предложены для ее количественного определения. Рассмотрены как химические, так и физические методы, хотя последние и не описаны в третьей (практической) части книги. Особое внимание уделяется микрометодам, позволяющим работать с 0,1 мг-экв образца. Кроме того, если микрометод для анализа какой-либо функции до сих пор не был разработан, показана возможность создания приемлемого метода анализа в масштабе 0,1 мг-экв.

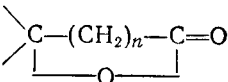
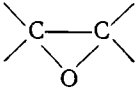
## ГЛАВА 6

### КИСЛОРОДНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ. ЧАСТЬ I

Кислородные функциональные группы рассматриваются в гл. 6 и 7. Важнейшие группы этого типа представлены в табл. 6.1. Однако в таблицу включены не все содержащие кислород группы. Например, функция амида кислоты  $-\text{CONH}_2$  не вошла в таблицу, так как при ее определении в реакции участвует атом азота, а не кислорода.

Следует отметить, что такое распределение по категориям проведено для удобства обсуждения аналитических методов, а не является предложением нового типа классификации. Например, карбоксильная функция  $-\text{COOH}$  может быть отнесена к категории разных функций вместе с другими кислотными функциями или

Таблица 6.1. Кислородные функциональные группы

Функциональная группа	Строение
Алкоксильная Ангидрида кислоты	$-\text{OR}$ $(\text{R}-\text{CO})_2\text{O}$
Ацетальная	$\text{C}(\text{OR})_2$
Ацильная	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})$
Галогенангидрида кислоты	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{X}$
Гидроксильная	$-\text{OH}$
Карбонильная	$\text{C}=\text{O}$
Лактонная	$\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})$ 
Метилендиокси Метилольная Пероксидная	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ $-\text{CH}_2\text{OH}$ $-\text{O}:\text{O}-$
Полуацетальная (гемиацетальная)	$\text{C}(\text{OH})\text{OR}$
Соль карбоновой кислоты Углеводная	$-\text{COO}^-\text{M}^+$ $\text{R}-(\text{CHOH})_n-\text{CHO}$ $\text{R}-(\text{CHOH})_n-\text{COCH}_2\text{OH}$ ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{OH}$ или $\text{CH}_3$ )
Хинонная	$\text{O}=\text{C}(\text{Ar})\text{C}=\text{O}$
Эпоксидная	
Эфира карбоновой кислоты Эфира неорганической кислоты Эфирная	$-\text{COOR}$ $\text{ROA}$ $\text{R}-\text{OR}$

к категории кислородных функций, поскольку кислотно-основная реакция, с помощью которой ее определяют, связана с переносом протона от гидроксильного кислородного атома. Хотя карбоксильная группа рассматривается в гл. 7 в числе кислородных функций, определение карбоновых кислот обсуждается также и в гл. 11, где разбираются методы анализа алкалометрическим и ацидиметрическим титрованием,

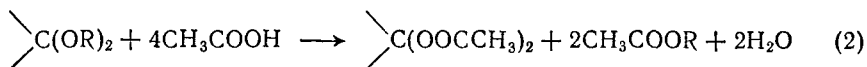
## I. АЦЕТАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ

### A. Общие сведения

Ацетали и кетали являются продуктами конденсации спиртов (а также гликолей и полиоксисоединений) с альдегидами и кетонами:



Как показывает их строение, ацетальные и кетальные функции  $\text{C}(\text{OR})_2$  характеризуются двумя алкоксильными группами, связанными с атомом углерода, а потому называются также диалкоксильными функциями. Для определения этой функции нет специфического метода. Литтл и Мартелл<sup>1</sup> исследовали спектры комбинационного рассеяния некоторых ацеталей и указали, что частота  $1541 \text{ см}^{-1}$ , обычно не встречающаяся в спектрах спиртов и простых эфиров, является характеристической для ацетальной функции, однако это не использовалось для количественного анализа. Брайент, Митчелл и Смит<sup>2</sup> предложили воспользоваться акваметрией для определения ацетальной группы, так как при нагревании ацеталей или кеталей с ледяной уксусной кислотой в присутствии трехфтористого бора образуется вода



Освобождающуюся воду титруют реактивом Фишера. При использовании примерно 5 ммоль образца были получены заниженные результаты. Этот метод не испытывали в масштабе 0,1 мг-экв.

При микроопределениях ацетальных групп возможны два подхода: 1) анализ двух алкоксильных групп и 2) гидролиз образца в карбонильное и гидроксильное соединения с последующим определением одного из этих веществ.

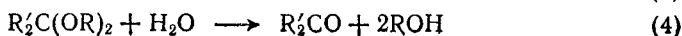
### B. Определение алкоксильных групп с помощью иодистоводородной кислоты

При действии иодистоводородной кислоты из 1 моль ацетала или кетала образуется 2 моль алкилиодида (см. раздел V гл. 6).

Гоффман и Вольфром<sup>3</sup> описали определение метоксильной и этоксильной групп ацеталей в навесках около 20 мг. Был предложен прибор для определения алкоксильных групп (см. раздел V-V гл. 6). Сообщается о высокой точности определения.

### B. Определение, основанное на гидролизе

Ацетали и кетали гидролизуют в кислой среде:



затем определяют один из продуктов гидролиза — обычно альдегид или кетон. Поскольку гидролиз происходит в водной среде, определять гидроксильное соединение невозможно, хотя оно и получается в двойном мольном количестве по сравнению с карбонильным соединением. Если бы можно было анализировать гидроксильное производное, то повысилась бы чувствительность определения.

Описано множество макрометодов определения ацеталей с помощью гидролиза (см. обзор <sup>4</sup>). Следует отметить, что два метода, обычно рекомендуемые для анализа ацеталей и кеталей, основанные на гидролизе с последующим оксимированием или присоединением бисульфита, непригодны для микроопределений. Это связано с трудностью получения четких конечных точек при работе с образцами порядка 0,2 мг-экв.

Грангаард и Пурвес <sup>5</sup> определяли тетраметилацеталь глиоксаля в количестве 20 мг, переводя образующееся при гидролизе карбонильное соединение в бис-2,4-динитрофенилгидразон глиоксаля, который они анализировали весовым методом.

Сигель и Вайсс <sup>6</sup> описали аргентометрический метод, применимый только для ацеталей. Альдегид, получающийся при гидролизе, обрабатывают определенным избытком нитрата серебра, осадок окиси серебра отделяют фильтрованием, а фильтрат подвергают обратному титрованию 0,05 н. раствором роданида аммония с железоаммонийными квасцами в качестве индикатора. Чианетти <sup>7</sup> предложил колориметрическое определение диметилацетала, основанное на образовании окрашенных продуктов при действии реактива Шиффа на альдегид, который образуется при гидролизе ацетала. Если карбонильным соединением является формальдегид, то рекомендуется <sup>8</sup> колориметрический метод его определения с помощью хромотроповой кислоты (см. пример 9 в гл. 12).

Точность гидролитического метода определения ацетальной функции зависит в первую очередь от полноты гидролиза и количественного выделения карбонильного соединения. Скорость гидролиза ацеталей очень сильно меняется в зависимости от их строения; циклические ацетали обычно более устойчивы по отношению к гидролизу, чем соединения с открытой цепью. Если диэтилацеталь полностью гидролизуеться при кипячении с 0,002 н. соляной кислотой в течение нескольких минут или при встряхивании с 1 н. кислотой при комнатной температуре в течение получаса, то триметилен-D-маннит необходимо нагревать с 12 н. серной кислотой при 90 °С в течение 2 ч. Кульневич <sup>9</sup> сообщает, что при определении ацеталей в вине количество выделяемых ацеталей зависит от продолжительности перегонки. Следовательно, для получения воспроизводимых результатов надо установить стандартную методику анализа. В тех случаях, когда доказано, что гидролиз идет хорошо в разбавленной фосфорной кислоте, она может успешно заменить соляную или серную, поскольку фосфорная

кислота не летуча и не действует на карбонильные соединения. Продолжительное нагревание с концентрированной серной кислотой всегда ведет к осложнениям.

## II. ФУНКЦИЯ АНГИДРИДА КИСЛОТЫ

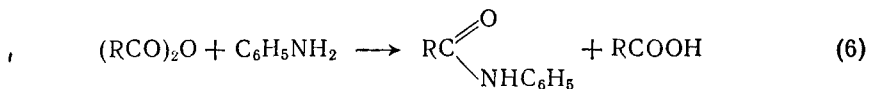
### А. Общие сведения

Ангидриды кислот сильно поглощают в инфракрасной области спектра, но положение полосы поглощения зависит от строения молекулы. Обзор макрометодов определения ангидридов кислот был сделан Хаммондом<sup>10</sup>. Стоит упомянуть, что нелегко приспособить для анализа в микромасштабе следующие макрометоды.

1) Методы, основанные на гидролизе в присутствии катализатора и определении непрореагировавшей воды<sup>11-12</sup>:



2) Методы<sup>13-14</sup>, основанные на образовании анилидов и титровании получающейся карбоновой кислоты\*:

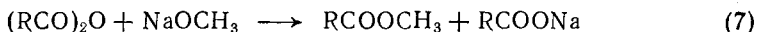


3) Методы, основанные на измерении количества теплоты реакции гидролиза<sup>15</sup> или образования анилида<sup>16</sup>.

Микрометоды определения функции ангидрида кислоты рассмотрены ниже. В некоторых цитируемых работах метод дается для макроанализа, но он легко может быть приспособлен для анализа в микромасштабе с помощью техники, описанной в практической части этой книги. Следует отметить, что образцы ангидридов кислот обычно бывают загрязнены свободной кислотой, которая может реагировать так же, как и ангидрид. Определение ангидридов кислот в смесях приведено в примере 20 в гл. 12.

### Б. Определение с помощью кислотно-основных реакций

1. Титрование ангидридов как одноосновных кислот. Если ангидрид кислоты растворен в органическом растворителе и титруется метилатом натрия в метанольно-бензольной смеси, он действует как одноосновная кислота:



Могут быть использованы различные неводные среды, а тимоловый синий является подходящим индикатором для этого определения<sup>17</sup>.

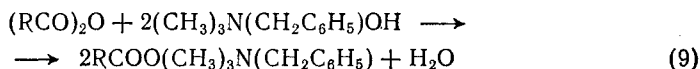
2. Титрование ангидридов как двухосновных кислот. Функция ангидрида кислоты количественно гидролизуетея в присутствии

\* См. также А. П. Терентьев. Органический анализ. Изд-во МГУ, 1966, с. 102. — Прим. ред.

воды в две карбоксильные группы, если только отсутствует спирт. В качестве растворителя рекомендуется смесь воды и пиридина (1:1), поскольку пиридин действует как катализатор гидролиза. После введения образца и смешивания при комнатной температуре раствор немедленно титруют водным раствором гидроокиси натрия<sup>18</sup>:

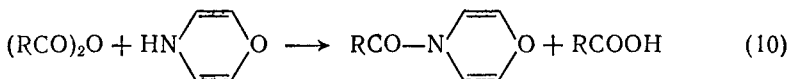


В качестве титрующего вещества можно применять также гидроокись триметилбензиламмония в пиридиновом растворе, содержащем небольшое количество воды<sup>19</sup>:



### В. Определение, основанное на реакции с морфолином

Ангидриды кислот количественно реагируют с морфолином в метанольном растворе:



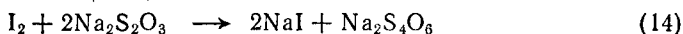
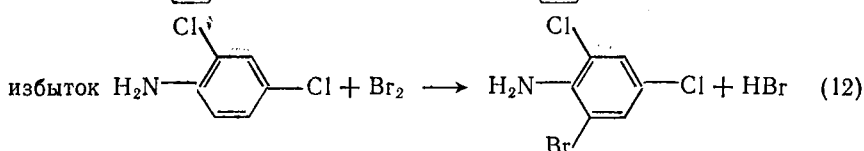
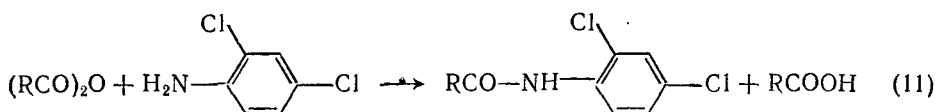
Реакция завершается при комнатной температуре за 5—10 мин<sup>20</sup>. Избыток морфолина оттитровывают метанольным раствором соляной кислоты. Применялись смешанные индикаторы, состоящие либо из метилового желтого и метилового голубого, либо из бромкрезолового зеленого и метилового красного. Этот метод неприменим для анализа ангидридов, из которых при гидролизе получаются кислоты с константой ионизации в воде выше чем  $2 \cdot 10^{-2}$ , например малеиновый и цитраконовый ангидриды, так как для индикатора раствор будет уже кислым за счет выделившихся органических кислот. Соединения, реагирующие с морфолином, например кетены, дикетены, хлорангидриды кислот, неорганические кислоты, мешают определению.

### Г. Определение, основанное на реакции с замещенными анилинами

Ангидриды кислот реагируют с анилином, образуя эквимольное количество соответствующего анилида [уравнение (6)]. При анализе в макромасштабе избыток анилина может быть обратно оттитрован 0,2 н. соляной кислотой в смеси этиленгликоля с изопропиловым спиртом<sup>21</sup> или 0,1 н. раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте<sup>22</sup>. Однако анилин частично взаимодействует с выделяющейся свободной кислотой. Чтобы избежать этого осложнения, были рекомендованы такие замещенные анилины, как *m*-нитроанилин<sup>23</sup>, *n*-хлоранилин<sup>24</sup> и 2,4-дихлоранилин<sup>25</sup>.

Кроме ацидиметрического определения избытка замещенного анилина в неводной среде возможны еще два способа определения

избытка реагента. Рот<sup>25</sup> описал методику микроопределения, в которой образец ангидрида обрабатывают 2,4-дихлоранилином в ледяной уксусной кислоте в течение 2 ч. Образующийся анидид не отделяют, а избыток 2,4-дихлоранилина бромуют прямо в реакционной смеси 0,02 н. бромид-броматным раствором. Затем избыточный бром определяют иодометрически с помощью 0,02 н. раствора тиосульфата натрия:



Ясно, что бромирование в другие положения в анилине или в замещенном анилиде не должно иметь места.

Избыток 2,4-дихлоранилина определяли<sup>26</sup> как первичный амин титрованием 0,1 н. раствором нитрата натрия. Этот метод может быть приспособлен для анализа в масштабе 0,1 мг-экв.

#### Д. Определение, основанное на реакции со щавелевой кислотой

Ангидриды кислот реагируют с безводной щавелевой кислотой в сухом пиридине, выделяя окись и двуокись углерода:



По методике, рекомендуемой для макроанализа<sup>27</sup>, образец, растворенный в пиридине, прямо титруют 0,3 н. раствором щавелевой кислоты в метилэтилкетоне до появления устойчивой мути. Эта техника определения конечной точки титрования неприменима при микроопределениях. Розенбаум и Уолтон<sup>28</sup> обрабатывали навеску образца известным количеством щавелевой кислоты и избыток реагента оттитровывали обратно раствором перманганата калия. Уитфорд<sup>29</sup> собирал окись и двуокись углерода и определял их газометрически. Оба последних метода можно приспособить для микроанализа. Образующуюся двуокись углерода можно определять также весовым методом, пропуская газ через поглотительную трубку, содержащую аскарит. Следует заметить, что количественное разложение щавелевой кислоты ангидридами кислот можно осуществить только в отсутствие воды, так как последняя сильно тормозит реакцию.

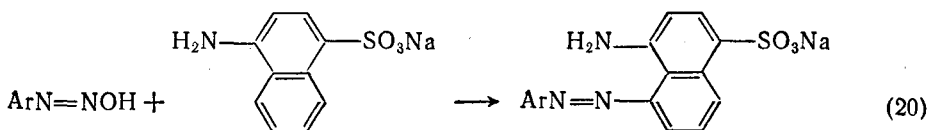
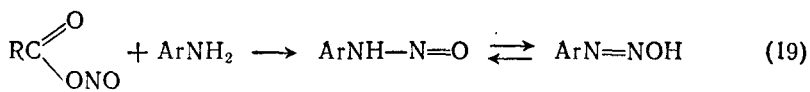
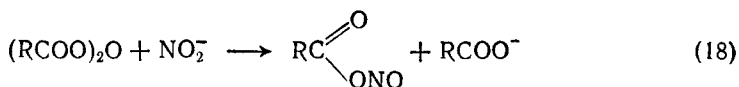
## Е. Колориметрические методы

Ангидриды кислот реагируют с гидроксиламином, давая гидроксамовые кислоты, которые, в свою очередь, образуют сильно окрашенные хелаты с ионом железа (III):



Годду, Леблан и Райт<sup>30</sup> описали спектрофотометрический метод, основанный на этой реакции. Так как максимумы поглощения разные для разных типов ангидридов, необходимо готовить калибровочные кривые с помощью чистых образцов ангидрида.

Лидделл и Савиль<sup>31</sup> нашли, что некоторые ароматические амиды реагируют со смесью ангидрида кислоты и нитрита, образуя диазотаты, которые сочетаются с натриевой солью аминафтаолсульфокислоты, давая интенсивно окрашенные растворимые в воде красители:

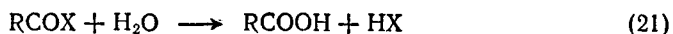


Для определения микромолярных количеств ангидрида рекомендуются колориметрические методы. Их можно приспособить для анализа 0,1 мг-экв вещества, если другие методы оказываются непрактичными.

## III. ФУНКЦИЯ ГАЛОГЕНАНГИДРИДА КИСЛОТЫ

### А. Общие сведения

Галогенангидриды кислот отличаются от других соединений, содержащих ацильную группу, легкостью, с которой они реагируют с водой:



Поэтому при анализе функции галогенангидрида можно определять как галогенид-ион, так и ацильную группу.



## Б. Определение галогенид-иона

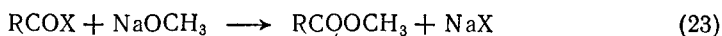
Содержание галогена в галогенангидриде можно определять аргентометрически либо весовым, либо титриметрическим методом без предварительного разложения органического соединения:



Если исходная карбоновая кислота нерастворима в воде, можно добавлять органические растворители: этанол, пропанол-2 или диоксан. Следует заметить, что данные о содержании галогена в галогенангидриде редко можно использовать для установления чистоты, так как образец обычно бывает загрязнен галогенводородом.

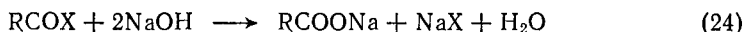
## В. Определение с помощью кислотно-основных реакций

**1. Неводное титрование галогенангидридов как одноосновных кислот.** В полностью безводной системе галогенангидрид реагирует с метилатом натрия согласно уравнению:



Фриц и Лисицкий<sup>32</sup> растворяли хлорангидриды кислот в бензоле или бензольно-метанольной смеси и титровали их 0,1 н. раствором метилата натрия в бензольно-метанольной смеси, определяя конечную точку титрования по тимоловому синему\*. Этот метод можно приспособить для микроанализа. Следует уделять внимание тому факту, что галогенводородная кислота и свободная карбоновая кислота также будут титроваться, если они содержатся в образце.

**2. Титрование галогенангидридов как двухосновных кислот.** В водной или полуводной среде галогенангидриды реагируют с сильными щелочами как двухосновные кислоты<sup>33</sup>:



Функцию галогенангидрида можно определять также титрованием раствором четвертичного аммониевого основания в пиридине<sup>34</sup>.



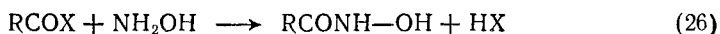
Спирты и другие гидроксильные соединения не должны присутствовать, чтобы не образовывались сложные эфиры. В отличие от ангидрида титрование хлорангидрида как двухосновной кислоты можно осуществлять в две стадии, отличая конечную точку титрования сильной кислоты  $\text{HX}$  от конечной точки титрования карбоновой кислоты.

---

\* См. также А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян. Кислотно-основное титрование в неводных фазах. М., «Химия», 1967. — *Прим. ред.*

## Г. Колориметрическое определение

Как и ангидриды кислот (см. раздел II-Е гл. 6), галогенангидриды можно определять колориметрически, переводя их в соответствующие гидроксамовые кислоты<sup>35</sup>:



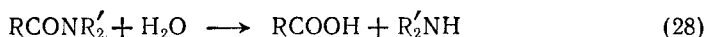
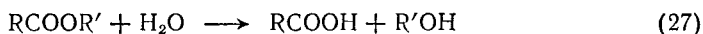
## IV. АЦИЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ

### А. Общие сведения

В настоящем разделе рассматривается определение ацильной функции  $\text{RC} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ , когда она связана с алкоксильной  $\text{—OR}'$  или алкиламидной группой  $\text{—NR}'_2$ . Соединения, содержащие такие функции, являются производными карбоновых кислот, поэтому в основе их определения лежит выделение самой кислоты и установление ее содержания в исследуемом соединении. Выделение кислоты всегда осуществляется гидролитическим расщеплением; а определение выделенной кислоты может быть выполнено разными способами.

### Б. Методы, основанные на гидролизе

1. Реагенты для гидролиза. Гидролиз сложных эфиров и алкиламидов представлен уравнениями (27) и (28):



В отличие от галогенангидридов кислот гидролиз сложных эфиров, амидов, анилидов и подобных соединений не проходит до конца без нагревания и в отсутствие катализатора. Для проведения гидролиза с целью определения ацильной группы было предложено большое количество реагентов (табл. 6.2).

При гидролизе серной кислотой надо следить, чтобы реакционная смесь не испарялась до такой степени, что раствор серной кислоты становится концентрированным. Это может привести к окислению органического вещества. Кроме того, если образуется двуокись серы, ее надо удалить до определения карбоновой кислоты. Лучше применять *n*-толуолсульфо кислоту, поскольку она сводит эти две побочные реакции к минимуму. Фосфорная кислота, если она оказывается эффективной для анализируемого соединения, — еще лучший реагент.

Выбор растворителя зависит от образца. Если образец и выделяющаяся при гидролизе кислота растворимы в воде, то реакцию можно проводить в водной среде. Для нерастворимых в воде веществ или соединений, образующих эмульсию при гидролизе,

Таблица 6.2. Реагенты, гидролизующие ацильные группы

Кислотные реагенты	Литература	Щелочные реагенты	Литература
Разбавленная серная кислота	36, 37	Водный раствор гидроокиси натрия	44
Спиртовой раствор серной кислоты	38, 39	Раствор гидроокиси натрия в метаноле	45
Водный раствор <i>n</i> -толуолсульфо-кислоты	40, 41	Раствор гидроокиси натрия в этаноле	46
Спиртовой раствор <i>n</i> -толуолсульфо-кислоты	42	Раствор гидроокиси натрия в ацетоне	47
Твердая <i>n</i> -толуолсульфо-кислота	41	Раствор гидроокиси натрия в этаноле	48
Раствор фосфорновольфрамовой кислоты в диоксиде	43	Раствор гидроокиси калия в бензиловом спирте	49
		Раствор метилата калия в метаноле	50

рекомендуются органические растворители. Из спиртов в качестве растворителя лучше применять метанол, чем этанол, так как последний может окислиться в уксусную кислоту, что приведет к ошибкам. Если для гидролиза нужна высокая температура, то рекомендуется применять диоксан, этиленгликоль и его эфиры, так как они смешиваются с водой и не вызывают затруднений на последующей стадии титрования водными растворами щелочей.

**2. Скорость гидролиза.** Первым требованием для успешного определения ацильной группы является полное расщепление амидной или эфирной связи с количественным выходом кислоты. Скорость гидролитического расщепления зависит главным образом от природы соединения. Как уже отмечалось в гл. 4 в разделе, рассматривающем влияние радикала на реакционную способность функциональной группы, *O*-ацильные соединения гидролизуются легче, чем *N*-ацильные. Алицино<sup>51</sup> указывает, что *O*-ацетильные группы в ацетатах сахаров гидролизуются в 0,01 н. растворе гидроокиси натрия при стоянии в течение 2 ч при 0°C, в то время как *N*-ацетильные связи не поддаются воздействию. Согласно Ольсену<sup>52</sup>, амиды жирных кислот не гидролизуются количественно спиртовым раствором щелочи, однако полное расщепление достигается при температуре кипения этиленгликоля. Чэни и Вольфром<sup>53</sup> рекомендуют высокие температуры и для *O*-ацетильных групп. Элек и Харт<sup>54</sup> рекомендуют проводить гидролиз при 100°C в течение 1 ч, если ацетил связан с кислородом, и 3 ч, если он связан с азотом. Для большинства соединений это, по-видимому, слишком продолжительное время, однако для расщепления целого ряда *N*-ацильных соединений нагревание в течение 3 ч действительно может оказаться обязательным. Очевидно, ацильные группы, связанные с пространственно затрудненными группами, такими, как *трет*-бутильная, труднее поддаются гидролизу. Ма и

Гари<sup>55</sup> разработали общий микрометод гидролиза ацильных соединений и проверили его на большом числе сложных эфиров, амидов и анилидов (см. пример 13 в гл. 12).

3. **Аппаратура для микрогидролиза.** В литературе описано несколько приборов для микроопределения ацильной группы. Первоначальный прибор Прегля и Солтиса<sup>56</sup> был усовершенствован Куном и Ротом<sup>57</sup> (рис. 6.1). Прибор состоит из трехгорлой колбы, соединенной с кварцевым холодильником. Когда холодильник установлен в вертикальном положении, он служит обратным холодильником. Когда требуется отогнать выделившуюся кислоту, холодильник устанавливают в наклонном положении.

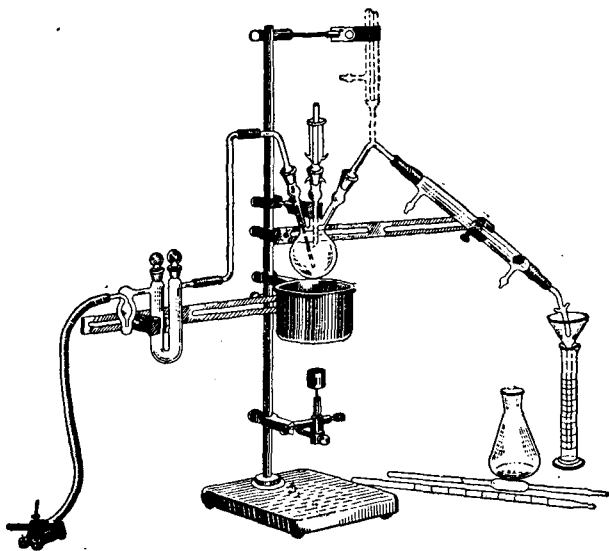


Рис. 6.1. Прибор для определения ацетильной группы по Куну и Роту.

Прибор Визенбергера<sup>58</sup> (рис. 6.2) состоит из длиннокорлой колбы с обратным холодильником (а); для отгонки кислоты присоединяется дистилляционная насадка с холодильником (б). Элек и Харт<sup>54</sup> пользовались колбой с отводной трубкой, несущей ловушку А, как показано на рис. 6.3. Холодильник используется для последующей перегонки при пониженном давлении. Обратный холодильник не нужен, так как реакцию смесь нагревают на водяной бане ниже температуры кипения растворителя. Следует заметить, что все три прибора сконструированы так, чтобы можно было добавлять жидкость в реакцию колбу и во время кипячения с обратным холодильником, и при отгонке. Это очень важно, так как не позволяет чрезмерно повышаться концентрации реакционной смеси, что может вызвать разложение реагента или продуктов реакции. В приборе Чэни и Вольфрома<sup>53</sup> (рис. 6.4) объем

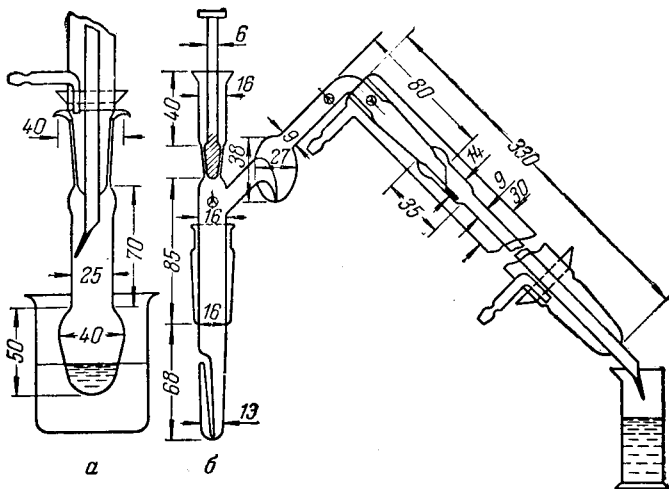


Рис. 6.2. Прибор для определения ацетильной группы по Визенбергеру:

*а*—реакционная колба с обратным холодильником; *б*—дистилляционная насадка с холодильником.

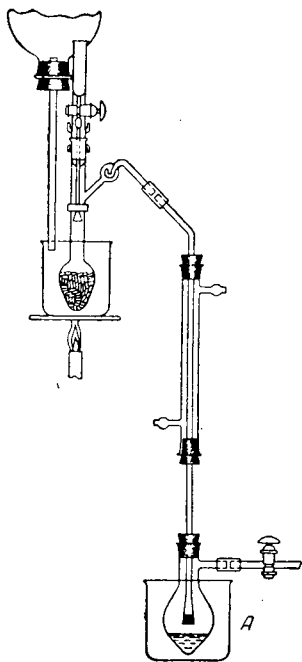


Рис. 6.3. Прибор для определения ацетильной группы по Элеку и Харту.

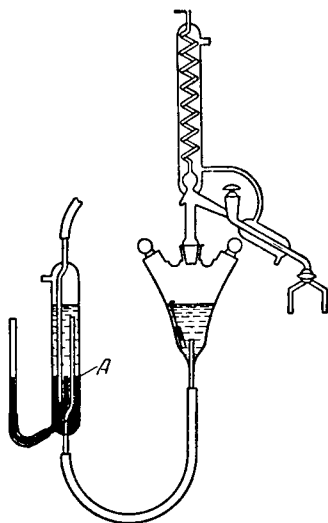


Рис. 6.4. Прибор для определения ацетильной группы по Чэни и Вольфрому.

раствора регулируется устройством для поддержания постоянного уровня А, а реакционная колба нагревается электронагревательной лентой.

Следует заметить, что аппаратура Прегля, Солтиса, Рота и др. была предназначена для элегантных методик анализа образцов примерно в несколько миллиграмм. Когда эта аппаратура была видоизменена и приспособлена для работы с навесками в 10—15 мг, была получена высокая точность.

Гидролиз соединений с ацильной группой удобно проводить в *запаянных сосудах*. Использование запаянных сосудов имеет ряд преимуществ: а) для увеличения скорости гидролиза можно нагревать смесь до температуры, превышающей ее температуру кипения; б) нет опасности, что концентрация реакционной смеси станет слишком высокой; в) летучие кислоты не могут теряться через холодильник или несовершенные шлифы.

Смит, Митчелл и Биллмейер<sup>59</sup> пользовались пенициллиновыми склянками емкостью 50—100 мл для гидролиза сложных эфиров в полумикромасштабе (навески порядка 1 мг-экв). Склянку закрывают резиновым колпачком. Микроопределение лучше проводить в запаянных стеклянных трубках. В гл. 12 описан простой способ изготовления реакционных трубок из обычных стеклянных трубок (см. пример 5 в гл. 12).

**4. Выделение кислоты после гидролиза.** После гидролиза образца обычно принято до определения выделять кислоту из реакционной смеси. Так как раньше микрометоды определения ацильных групп были предназначены только для анализа ацетильной группы, отгонка образующейся уксусной кислоты стала стандартной процедурой. После кислотного гидролиза реакционный раствор прямо подвергается перегонке. После щелочного гидролиза реакционная смесь подкисляется неорганической кислотой (серной или фосфорной). Метод отгонки применим и для других летучих кислот, но его эффективность падает с повышением температуры кипения карбоновой кислоты. Так как ионообменные смолы стали в настоящее время реагентом, обычным в аналитической лаборатории, определение ацильных групп ионообменным методом теперь широко используется при анализе соединений, являющихся производными высококипящих и нелетучих кислот.

*а. Отделение перегонкой.* Аппаратура, показанная на рис. 6.1—6.4, включает приспособления для отгонки уксусной кислоты. В приборе Куна и Рота<sup>57</sup>, а также в приборе Визенбергера<sup>58</sup> уксусную кислоту отгоняют при атмосферном давлении, а в аппарате Элека и Харта<sup>54</sup> отгонка проводится при пониженном давлении. Сопоставление этих двух методик не дало существенного различия в результатах<sup>60</sup>. Объем перегоняемой реакционной смеси должен контролироваться во время отгонки. Если этот объем слишком мал, то будет происходить разложение реагента и продуктов реакции. С другой стороны, трудно добиться полного

выделения уксусной кислоты, если реакционная смесь слишком разбавлена.

Если гидролиз проводился в запаянном сосуде, то реакционную смесь переносят в отдельный прибор для перегонки. Уксусную кислоту лучше всего выделять перегонкой с паром. Прибор для перегонки, описанный Шёнигером, Либом и Ибрагимом<sup>61</sup> (рис. 6.5), подобен общепринятому прибору, применяемому в микроанализе по Кьельдалю. Показанный на рис. 6.6 прибор Ма и

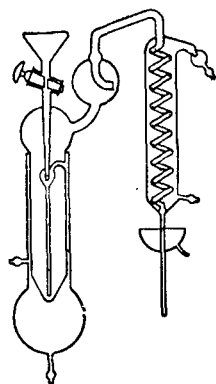


Рис. 6.5. Прибор для перегонки по Шёнигеру, Либу и Ибрагиму.

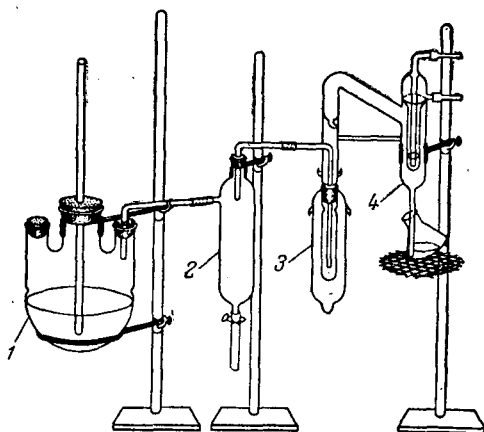


Рис. 6.6. Прибор для перегонки по Ма и Брейеру:  
1—паровик; 2—ловушка; 3—перегонная колба; 4—холодильник.

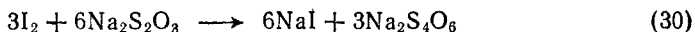
Брейера<sup>62</sup> является усовершенствованным прибором Ташиняна и др.<sup>63</sup> (подробное описание см. в примере 43 в гл. 13). Эта аппаратура прочна и ее удобно чистить.

6. Отделение с помощью ионообменных смол. Тани и Нара<sup>64</sup> описали определение ацетильной и бензоильной групп с помощью катионообменной смолы. После гидролиза образца 5 н. раствором гидроокиси натрия в этиловом спирте при нагревании на водяной бане реакционную смесь пропускают через колонку, заполненную амберлитом IR-120. Элюат, содержащий уксусную или бензойную кислоту, собирают и титруют. Ионообменный метод микроопределения ацильной группы тщательно исследовали Ма и Гари<sup>65</sup>. Оказалось, что таким образом можно определять разнообразные ацильные группы (см. пример 13 в гл. 12).

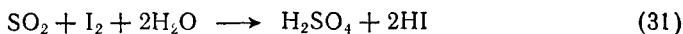
5. Определение выделенной кислоты. а. *Алкалиметрический метод.* Выделенную карбоновую кислоту можно титровать 0,01 н. раствором гидроокиси натрия с фенолфталеином в качестве индикатора. Так как раствор кислоты обычно загрязнен двуокисью углерода, его кипятят 20 сек непосредственно перед титрованием. Кайнц<sup>66</sup> наблюдал потерю некоторого количества уксусной кислоты при кипячении в открытой колбе и для устранения потерь

предложил при кипячении подвешивать в колбе Эрленмейера охлаждающий конус или холодильник типа холодного пальца для конденсации на нем уксусной кислоты.

*б. Иодометрический метод.* По этому методу образующую карбоновую кислоту обрабатывают избытком иодида и иодата калия и выделившийся иод определяют титрованием 0,01 н. раствором тиосульфата натрия:



Двуокись углерода не мешает определению, но двуокись серы, если она присутствует, будет реагировать с иодом:



Иодометрический метод был впервые рекомендован Фридрихом и Раппопортом<sup>40</sup>, и его предпочитают многие исследователи<sup>54, 67-69</sup>. Однако Инглиз<sup>70</sup> указывает, что при определении ацетильных групп в ацелированных углеводах алкалометрическое титрование дает лучший результат, чем иодометрическое.

*в. Обратное титрование избытка основания.* Мазор и Мейзель<sup>50</sup> описали метод определения ацетильных групп обработкой образца титрованным раствором метилата натрия и обратным титрованием избытка основания титрованным раствором кислоты. Здесь можно ожидать осложнений в связи с корродирующим действием концентрированных растворов оснований на стекло. Поэтому данный метод менее точен, чем методы, связанные с отделением образующейся карбоновой кислоты.

## В. Газохроматографический метод

Шпинглер и Маркет<sup>71</sup> применили газо-жидкостную хроматографию для определения ацетильной и формильной групп. Так как определение по этому методу связано с построением калибровочных кривых, он менее удобен и более сложен, чем методы, основанные на титровании. Однако он полезен для одновременного микроопределения нескольких разных ацильных групп.

## Г. Колориметрические методы

Колориметрические методы<sup>72, 73</sup> определения ацильных групп основываются на реакции гидроксамовых кислот (см. раздел VI гл. 3). Их рекомендуют для определения веществ в количестве микроэквивалентов. Ангидриды и галогенангидриды кислот, а также сложные эфиры реагируют с гидроксиламином, образуя гидроксамовые кислоты, которые с ионами железа образуют окрашенные комплексы. Реакцию можно видоизменить так, чтобы хлорангидриды и ангидриды реагировали, а сложные эфиры не



вступали в реакцию<sup>74</sup>. Спирты и карбоновые кислоты для образования гидроксамовых комплексов нужно сначала перевести в сложные эфиры.

## V. АЛКОКСИЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ

### A. Общие сведения

Алкоксильная функция состоит из алкильного радикала, связанного с атомом кислорода. Она присутствует в простых эфирах  $R'-OR$ , сложных эфирах  $R'CO-OR$ , ацеталах  $R'_2C(OR)_2$  и полуацеталах  $R'_2C(OH)OR$ . Эту функцию обычно определяют, нагревая анализируемое соединение с иодистоводородной кислотой:



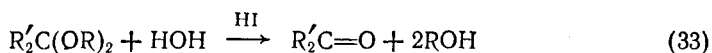
Образующийся алкилиодид выделяют из реакционной смеси отгонкой и определяют по содержанию в нем иода весовым, титриметрическим или газометрическим методом. Алифатические спирты  $RON$  тоже содержат алкоксильную группу и также образуют иодистые алкилы при взаимодействии с иодистоводородной кислотой. Однако их редко анализируют на содержание алкоксильной группы.

Среди всех других органических функций, пожалуй, наиболее подробно исследовали алкоксильную группу. Эту функцию впервые в 1885 г. определил Цейзель<sup>75</sup> в макромасштабе. Прегль<sup>76</sup> приспособил метод Цейзеля для микроанализа. В литературе имеется множество работ с описанием методик, аппаратуры, а также с оценками точности анализа алкоксильных групп. Критическое обсуждение этих работ дано ниже; общая методика определения приведена в гл. 13 (см. пример 31).

### Б. Отщепление алкоксильной группы

**1. Скорость реакции.** Скорость отщепления алкоксильной группы при обработке иодистоводородной кислотой зависит от типа соединения.

Ацетали и полуацетали легко подвергаются воздействию иодистоводородной кислоты. Следует иметь в виду, что первой стадией реакции является кислотный гидролиз соединений в альдегид (или кетон) и спирт:



Успех определения зависит от количественного превращения образующегося спирта в соответствующий иодид:

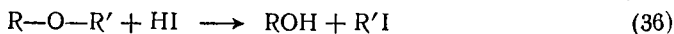
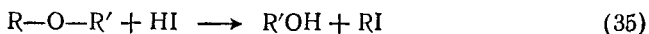


Поэтому, если спирт имеет низкую температуру кипения, как, например, метанол, следует принимать меры, чтобы не давать ему

улетучиваться, прежде чем он прореагирует с иодистоводородной кислотой.

За исключением очень низкокипящих сложных эфиров алкоксильную группу в этом классе соединений можно отщеплять при слабом кипячении с иодистоводородной кислотой.

Простые эфиры трудно поддаются расщеплению. Если радикалы у эфира неодинаковы, то одновременно могут образоваться два разных алкилиодида:



Если  $R$  — метил, а  $R'$  — алкильный радикал с длинной цепью или ароматический радикал, то в результате реакции получится преимущественно метилиодид, а образующийся метанол также будет переходить в метилиодид, согласно уравнению (34). Однако если у  $R$  и  $R'$  длина цепи не очень различается, то получатся оба иодида, а количество выделенного алкилиодида зависит от температуры кипения  $RI$  и  $R'I$ . По тем же причинам расщепление диэтилового эфира ( $C_2H_5-O-C_2H_5$ ), если он реагирует количественно с иодистоводородной кислотой, приводит к двум эквивалентам иодистого этила.

**2. Реагенты\*.** Иодистоводородная кислота, используемая при анализе алкоксильных групп, должна быть определенной концентрации. Обычная иодистоводородная кислота (плотн.  $1,57 \text{ г/см}^3$ , концентрация около 47%) непригодна для этих целей. Кислота, используемая для микроопределения алкокси-группы<sup>77</sup>, должна содержать около 57% иодистого водорода\*\*. Такая кислота темнеет при хранении, однако это, согласно Бранкону<sup>78</sup>, не влияет на результаты анализа. Способ приготовления иодистоводородной кислоты, дающий удовлетворительные результаты, был описан Стейермарком<sup>79</sup>. Самсел и Мак-Хард<sup>80</sup> указывают, что концентрация иодистоводородной кислоты должна лежать в пределах 56,7—57%, а Уэйр<sup>81</sup> рекомендует иодистоводородную кислоту плотн.  $1,96 \text{ г/см}^3$ , которая, однако, очень плохо хранится. Следует иметь в виду, что кроме начальной концентрации иодистоводородной кислоты нужно контролировать и количество растворителя при расщеплении, чтобы кислота не оказалась слишком разбавленной. Кирстен и Рогозинский<sup>82</sup> описали иодирующую смесь,

\* См. также: 1) В. А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967. 2) А. П. Терентьев. Органический анализ. М., изд-во МГУ, 1966, стр. 102.

3) Химия и технология душистых веществ. Труды ВНИИ синтеза новых душистых веществ, вып. VIII, М., «Пищевая промышленность» (1968). — *Прим. ред.*

\*\* Авторы книги здесь указывают, что в США имеется в продаже реактив «Иодистоводородная кислота, 57%, специально для микроанализа» (Fisher Scientific Co., New York). В СССР такой реактив не производится. Поэтому продажную иодистоводородную кислоту концентрируют кипячением с красным фосфором и иодом и перегоняют в токе инертного газа. — *Прим. ред.*

состоящую из иодистоводородной кислоты и фосфора. Устойчивость этой реакционной смеси подтвердили Нессонова и Погосьянц<sup>83</sup>.

Обычными растворителями при анализе алкоксильных соединений служат безводный фенол и уксусный ангидрид. Это настолько хорошие растворители, что их используют также при анализе твердых эфиров. Уксусный ангидрид можно с успехом заменить пропионовым ангидридом<sup>84</sup>, так как последний имеет более высокую температуру кипения.

**3. Смешивание и нагревание.** При микроопределениях алкоксильных групп растворенную навеску нагревают с реагентом в реакционном сосуде малого объема, чтобы можно было полностью выделить образующийся иодистый алкил, продувая ток инертного газа. Так как горло и отводная трубка реакционного сосуда сделаны довольно узкими, навеску берут в маленькой емкости, которую затем вводят в реакционный сосуд. Прегль изготовлял для этой цели микрочашечки из оловянной фольги; другие исследователи предлагали папиросную бумагу<sup>85</sup>, желатиновые капсулы<sup>80</sup> и ампулы<sup>86</sup> или внесение твердого образца в форме таблеток<sup>81</sup>. Однако твердые вещества удобнее всего отвешивать в пробирках для взятия навесок (см. рис. 5.6), а жидкие — в стеклянных микробюксах (см. рис. 5.8).

Нагревание реакционной смеси надо тщательно контролировать. Слишком быстрый нагрев может привести к отгонке некоторого количества анализируемого образца. Нагревание при слишком высокой температуре может привести к излишнему разложению иодистоводородной кислоты. Возникающие при кипении толчки, особенно при нагревании открытым пламенем, можно предотвратить, по мнению Прегля, осаждением иодного олова, а затем осторожным постукиванием по реакционному сосуду. Однако этот способ отнимает много времени и приводит к разбавлению иодистоводородной кислоты. Белчер, Филдес и Нуттен<sup>87</sup> пользовались каплей ртути или тетраэдрами из платины. Более удобно устранять толчки, пропуская через реакционную смесь инертный газ по специальной трубке, опущенной почти до самого дна реакционной колбы, а температуру смеси поддерживать ниже ее температуры кипения. Для нагревания были предложены паровые бани с постоянной температурой за счет кипящего ксилола<sup>88</sup> или циклогексанола<sup>89</sup>, но проще всего поместить реакционную колбу в металлический блок с электрообогревом. При анализе некоторых образцов для получения удовлетворительных результатов приходится поддерживать разную температуру на определенных стадиях реакции. В этом случае<sup>90</sup> идеальным устройством является нагревательный блок с электронным стабилизатором напряжения (см. рис. 5.17).

Отщепление алкоксильной функции нагреванием образца с реагентом в запаянном сосуде было описано Фуртером<sup>91</sup>. Кирстен и Рогозинский<sup>82</sup> нагревали реакционную смесь в пробирке с пробкой. Поскольку эти методы связаны с разрезанием или вскрытием

реакционного сосуда при последующем отделении иодистого алкила, они более сложны, чем проведение анализа в открытом сосуде. Проводить реакцию в запаянных трубках рекомендуется для летучих соединений, трудно поддающихся расщеплению иодистым водородом. Однако следует иметь в виду, что иодистый водород является также восстановителем, и некоторые иодистые алкилы при продолжительном нагревании в запаянной трубке могут быть превращены в углеводороды:



4. **Пределы применимости определений алкоксильной группы.** Микроопределения алкоксильной функции обычно известны по анализу их представительной группы — метоксильной. Это объясняется в первую очередь тем, что определение метоксильной группы находит очень большое применение при анализе метиловых эфиров сахаров, целлюлозы и многих других природных продуктов. К тому же из всех алкоксильных групп наилучшие результаты получаются именно для метоксильной группы при использовании почти любого прибора или метода. Между тем скорости расщепления по уравнению (32) для метоксильной группы и ее гомологов примерно одинаковы. Легкость выделения алкилиодидов из реакционной смеси, содержащей иод и иодистоводородную кислоту, зависит от летучести иодидов. Температуры кипения некоторых иодистых алкилов даны в табл. 6.3. Стоит упо-

Таблица 6.3. Температура кипения иодистых алкилов

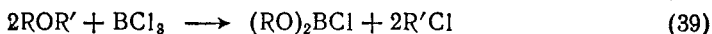
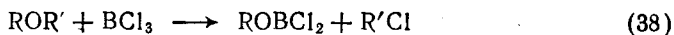
Иодистый алкил	$T_{\text{кип}}$ , °C	Иодистый алкил	$T_{\text{кип}}$ , °C
$\text{CH}_3\text{I}$	42	<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	120
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	72	<i>н</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	131
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	89	<i>трет</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$	125
<i>н</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	102	<i>изо</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$	148
<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	100 (с разл.)	<i>активн.</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$	148
<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	117	<i>н</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$	156

мянуть, что иодистоводородная кислота, применяемая в качестве реагента для микроанализа, кипит приблизительно при 130 °C, а давление паров иода равно приблизительно 1 мм рт. ст. при 40 °C, 40 мм рт. ст. при 100 °C и 100 мм рт. ст. при 120 °C. Поэтому, хотя иодистый метил легко выделяется перегонкой, при анализе алкоксильных групп, содержащих более трех углеродных атомов, возникают сложные проблемы. Тем не менее есть сообщения об успешных определениях бутоксильной и пентоксильной групп. Метод определения бутоксильной группы описал Шоу<sup>92</sup>. Дитрих, Рейгова и Ульбрих<sup>93</sup> определяли *н*-бутоксильные группы, помещая реакционный сосуд в баню при 175 °C, устанавливая над сосудом холодильник с температурой воды 40 °C и продувая смесь

в течение 3 ч. Имеется сообщение<sup>94</sup> о полном выделении *n*-бутил-иодида продуванием реакционной смеси током двуокиси углерода в течение недели, Кларк<sup>95</sup> же утверждает, что этого можно достигнуть за более короткое время. Пользуясь алкильными эфирами 2-метоксибензойной кислоты в качестве контрольных образцов, Иох, Хилл и Кларк<sup>96</sup> добились выделения метоксильной и бутоксильной групп за 45 мин, а метоксильной и пентоксильной за 90 мин. Анализ они проводили в приборе Прегля.

Очевидно, что температура газа-носителя, скорость пробулькивания, расстояние между реакционным сосудом и приемником и эффективность скруббера имеют большое значение для выделения алкилиодида. Инглиз<sup>97</sup> считают, что быстрый ток газа является важнейшим фактором для получения хороших результатов. Он описал случай, когда метоксильная группа при использовании одной методики вовсе не была найдена, тогда как другим способом были получены количественные результаты.

Поскольку алкилбромиды и хлориды имеют более низкие температуры кипения, чем соответствующие иодиды, их получение было бы полезно для определения алкоксильных групп. К сожалению, бромистоводородная и хлористоводородная кислоты непригодны для расщепления алкоксильных групп. Жерар, Лапперт и Сильвер<sup>98</sup> исследовали расщепление простых эфиров растворенным в пентане треххлористым бором при  $-80^{\circ}\text{C}$  и нашли, что алкилхлориды получают исключительно из электронодонорных групп:



## В. Приборы для определения алкоксильной группы

Прибор Прегля<sup>76</sup> для микроопределения алкоксильной группы показан на рис. 6.7. Образец нагревают с иодистоводородной кислотой в реакционной колбе, в которую подают ток двуокиси углерода. Через воздушный холодильник ток газа уносит пары (алкилиодид, иодистый водород и иод) в поглотительный сосуд. Иодистый водород и иод задерживаются в поглотительном сосуде, а алкилиодид проходит в приемник, где происходит осаждение иодида серебра. Пользуясь этим прибором, можно получать удовлетворительные результаты. К сожалению, прибор хрупок, требует бережного обращения и его трудно мыть. Были предложены<sup>87, 97, 99-102</sup> видоизменения прибора Прегля, имеющие целью устранение этих недостатков. Прибор, описанный Инглизом<sup>87</sup> (рис. 6.8), по-видимому, можно считать наилучшим.

Вибок и Шваппах<sup>103</sup> разработали титриметрическое определение алкилиодида и предложили прибор, показанный на рис. 6.9. Прибор состоит из реакционной колбы, холодильника, открытого сверху, и двух склянок, одна из которых содержит поглотительный раствор, а другая, расположенная рядом с алонжем, остается

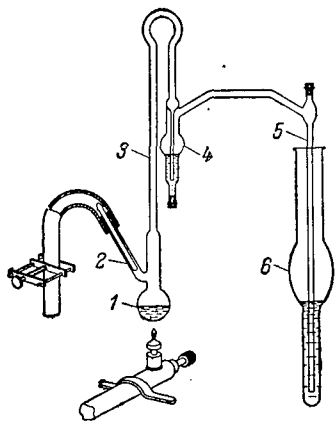


Рис. 6.7. Прибор для определения алкокси-группы по Преглю:

1—реакционная колба; 2—трубка для ввода двуоксида углерода; 3—воздушный холодильник; 4—поглотительный сосуд; 5—отводная трубка; 6—приемник.

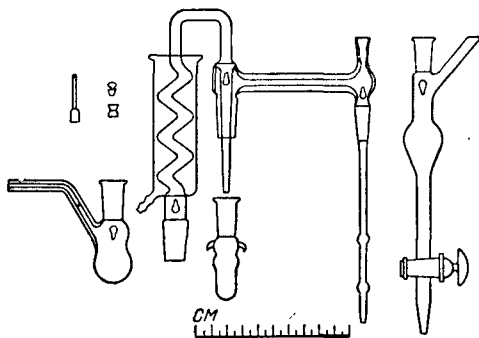


Рис. 6.8. Прибор для определения алкокси-группы по Инглизу.

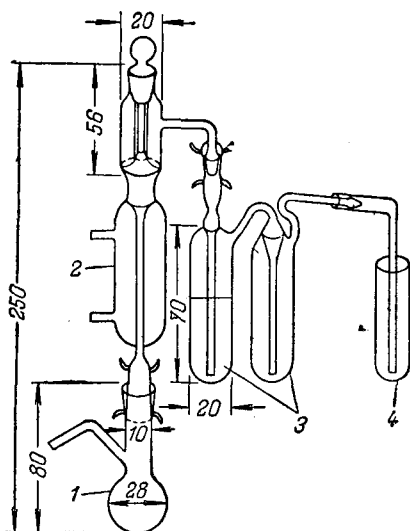


Рис. 6.9. Прибор для определения алкокси-группы по Вибок и Швапаху:

1—реакционная колба; 2—холодильник; 3—поглотительные склянки; 4—приемник.

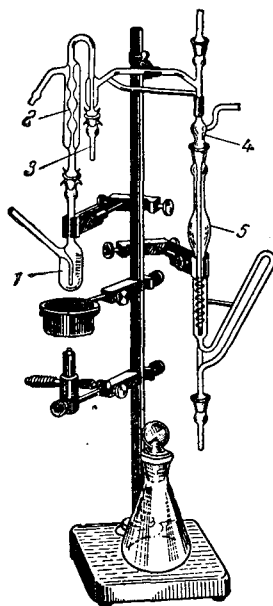


Рис. 6.10. Прибор для определения алкокси-группы по Элеку:

1—реакционная колба; 2—холодильник; 3—поглотительный сосуд; 4—отводная трубка; 5—приемная пробирка.

пустой. Емкость реакционной колбы больше, чем в приборе Прегля. В нее помещают 6 мл иодистоводородной кислоты вместо 2 мл, как предписано по методике Прегля. Кларк<sup>104</sup> исследовал метод Вибока и Шваппаха и предложил внести в их прибор некоторые изменения. Другие видоизменения рекомендовали Каховец<sup>105</sup> и Уайт<sup>106</sup>.

Элек<sup>107</sup> предложил прибор, показанный на рис. 6.10. Этот прибор состоит из реакционной колбы, имеющей вводную трубку для газа-носителя, доведенную почти до дна колбы, конденсаторно-поглотительного узла, соединенного с реакционной колбой с помощью стеклянных шлифов, и отводной трубки с приемной пробиркой. Отводная трубка соединена с конденсаторно-поглотительным узлом коротким отрезком резиновой трубки. Если определение выделенного иодистого алкила проводится титриметриче-

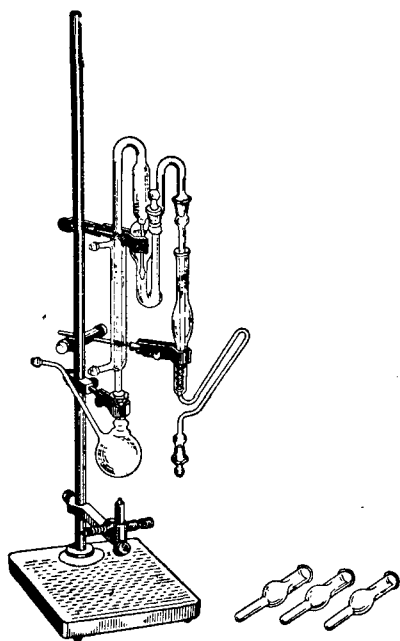


Рис. 6.11. Прибор для определения алкокси-группы, рекомендованный Американским химическим обществом.

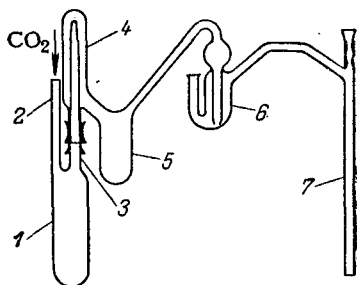


Рис. 6.12. Прибор для определения алкокси-группы по Фуртеру:

1—реакционный сосуд; 2, 3—трубки; 4—насадка; 5—предохранительный сосуд; 6—поглотительный сосуд; 7—отводная трубка.

ским методом, то пользуются отводной трубкой со стеклянной спиралью и приемником с сифонным устройством, как показано на рисунке. Если предпочитают весовой метод, то применяют простую стеклянную трубку и приемник Прегля.

Прибор Элека был самым популярным прибором в США для микроанализа алкоксильных соединений до появления в 1956 г. прибора Американского химического общества<sup>108</sup>. В основе этого прибора (рис. 6.11), испытанного в коллективном исследовании<sup>109</sup>, лежит прибор Кларка<sup>104</sup>. Следует иметь в виду, что в реакционную колбу прибора Американского химического общества надо помещать 8 мл иодистоводородной кислоты, иначе результаты

получаются заниженными, что связано с большим объемом колбы <sup>110</sup>.

Чтобы уловить еще непрореагировавшее вещество, которое может испариться из реакционной колбы, Визенбергер <sup>111</sup> добавил к колбе трубку, содержащую стеклянные бусы, смоченные иодистоводородной кислотой. Стейермарк <sup>112</sup> пользовался прибором, имеющим две реакционные колбы, соединенные друг с другом. Обе колбы загружают иодистоводородной кислотой, но нагревают их отдельно двумя микрогорелками.

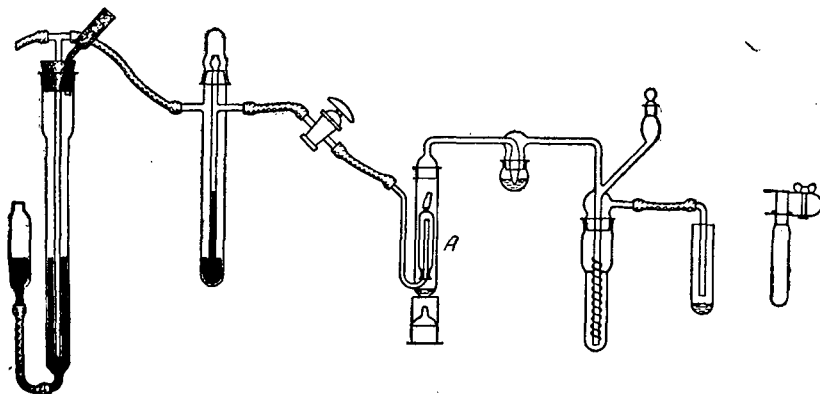


Рис. 6.13. Прибор для определения алкокси-группы по Кирстену и Рогозинскому.

Фуртер <sup>91</sup> описал прибор (рис. 6.12) для нагревания образца с иодистоводородной кислотой в запаянном сосуде емкостью около 15 мл. Реакционный сосуд после внесения образца, растворителей и иодистоводородной кислоты запаивают и нагревают 1—4 ч при 135 °С. После охлаждения до комнатной температуры реакционный сосуд переносят в сосуд Дьюара, содержащий смесь эфира и сухого льда, отрезают кончик трубки 3 и к этой трубке присоединяют дистилляционную насадку. Затем отрезают кончик трубки 2 и соединяют сосуд с источником двуокиси углерода. Нагревают реакционный сосуд, при этом иодистый алкил отгоняется через поглотительный сосуд и отводную трубку в приемник.

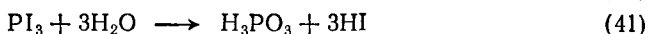
Кирстеном и Рогозинским <sup>82</sup> описано устройство для нагревания реакционной смеси в пробирке А со стеклянной пробкой (рис. 6.13). После того как отщепление алкоксильной группы завершено, реакционную пробирку открывают и содержимое переносят в прибор для перегонки. Описаны <sup>113—115</sup> и другие приборы, упрощающие определение алкоксильных групп. Самсел и МакХард <sup>80</sup> предложили прибор для анализа метил- и этилцеллюлозы. Бейли <sup>116</sup> описал прибор для определения алкоксильных групп при исследованиях пульпы и бумаги. Гоффман и Вольфром <sup>117</sup> предложили устройство для определения алкоксильных соединений,



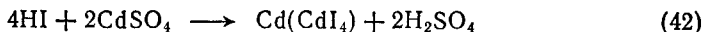
имеющих высокое давление пара или быстро реагирующих с иодистоводородной кислотой. Шоу<sup>92</sup> описал прибор для определения бутоксильных групп в смолах\*.

### Г. Очистка алкилиодидов от иодистого водорода и иода

Так как алкилиодид, получаемый при отщеплении алкоксильной группы, обычно определяют по содержанию в нем иода, другие иодсодержащие вещества (иодистый водород и иод) необходимо полностью убрать из аппаратуры до того, как газовая смесь дойдет до приемника. Для связывания иода можно применять красный фосфор, который в виде суспензии в воде<sup>76, 118</sup> вводят в поглотительный сосуд. Фосфор реагирует с иодом в воде согласно уравнениям:

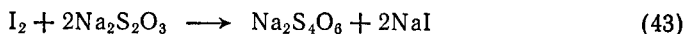


Иодистый водород не улетучивается из разбавленного раствора и, таким образом, не мешает определению, но все же эффективность этого метода освобождения иодистого алкила сразу от иодистого водорода и иода может быть подвергнута сомнению. Элек<sup>107</sup> рекомендовал смесь из суспензии фосфора и 5%-ного водного раствора сульфата кадмия, при этом используется способность кадмия образовывать комплексный ион:



Хотя смесь красного фосфора и сульфата кадмия дает удовлетворительные результаты, ее недостатком является гетерогенность. Красный фосфор может оседать на дно ниже вводной трубки и особенно часто в приборах, имеющих согнутую трубку. В результате газовая смесь может пробулькивать через поглотительный раствор, не приходя в соприкосновение с красным фосфором.

Фридрих<sup>119</sup> предложил для удаления иода вместо красного фосфора использовать 5%-ный раствор тиосульфата натрия:

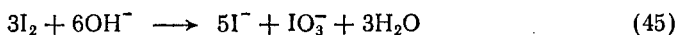


Смесь равных объемов 5%-ного раствора тиосульфата натрия и 5%-ного раствора сульфата кадмия стала обычным средством для наполнения поглотительных сосудов, пока некоторые исследователи не обнаружили, что применение тиосульфата натрия ведет к заниженным результатам при анализе метоксильной группы

\* Прибор с сухими поглотителями для улавливания мешающих при определении газов и новый способ разложения алкоксильных соединений описаны В. А. Климовой и К. С. Забродиной, Изв. АН СССР, ОХН, 2234 (1961). — *Прим. ред.*

вследствие растворимости метилиодида в этом реагенте. Уайт<sup>120</sup> сообщил, что при применении только тиосульфата натрия результаты получались на 55—70% ниже теоретических. Он предложил подавить растворимость метилиодида добавлением раствора, содержащего хлорид натрия, карбонат натрия и сульфат кадмия. Герон с сотр.<sup>121</sup> провели критическое исследование определений метоксильной группы и сообщили, что ошибочные результаты были действительно связаны с применением для очистки тиосульфата натрия. Однако Инглиз<sup>97</sup> утверждает, что отличные результаты при определении метоксильных групп получаются, если в поглотительную склянку поместить 1 мл 5%-ного раствора тиосульфата натрия.

В качестве поглотителей были предложены щелочные растворы. Герон с сотр.<sup>121</sup> пользовались 5%-ным раствором ацетата натрия, Белчер с сотр.<sup>87</sup> предпочли тартрат сурьмы и натрия, а Кирстен и Рогозинский<sup>82</sup> применяли бикарбонат калия. Следует иметь в виду, что иодистый водород и иод образуют в щелочной среде устойчивые иодид- и иодат-ионы:



но иод регенерируется, если раствор становится кислым.

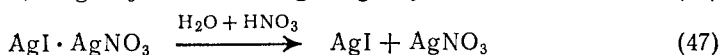
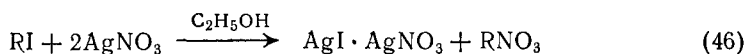
Было предложено<sup>122</sup> применять твердый щелочной поглотитель. Вечержа и Спевак готовили поглотитель пропиткой кизельгура раствором виннокислой соли сурьмы и калия (рвотного камня), Филипович и Штефанац заполняли поглотительную склянку аскаритом (гидроокись натрия на асбесте). Ма и Шахтер<sup>123</sup> сконструировали поглотительный сосуд, который заполняют катионитом (см. пример 52 в гл. 13). Твердые поглотители имеют большое преимущество по сравнению с жидкими, поскольку жидкость из поглотительного сосуда может иногда засасываться в реакционную колбу.

#### Д. Определение алкилиодидов

Алкилиодиды, получающиеся при отщеплении алкоксильной группы, определяют по содержанию в них иода. Это может быть сделано весовыми, титриметрическими или газометрическими методами.

**1. Весовые методы.** Прегль<sup>76</sup> пользовался весовым микрометодом. Алкилиодиды поглощают 4%-ным раствором (2 мл) нитрата серебра в 95%-ном этаноле. Осаждение иодида серебра происходит во время пробулькивания смеси газа через приемник 6 (см. рис. 6.7). Затем в приемник добавляют воду и азотную кислоту и осторожно нагревают на водяной бане. Образующийся осадок отфильтровывают, сушат и взвешивают.

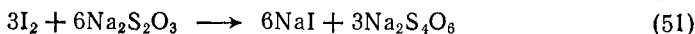
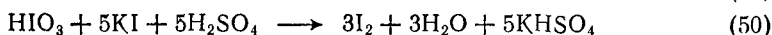
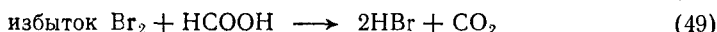
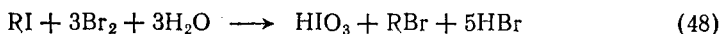
При обработке поглотительным раствором сначала образуется двойная соль, которая затем разлагается:



Фридрих<sup>119</sup> заметил, что осаждение иодида серебра из спиртового раствора нитрата серебра происходит не полностью и предложил поправочный фактор 0,06—0,07 мг на каждый мл раствора нитрата серебра, помещенного в приемник. Прегль, Рот и Стейермарк<sup>112, 124</sup> приняли этот поправочный фактор. Хотя весовой микрометод дает удовлетворительные результаты, применение поправочного фактора, независимо от массы полученного иодида серебра, уменьшает точность определения алкоксильных групп. Мицуи<sup>125</sup> взвешивал алкилиодид, улавливаемый молекулярным ситом.

Фукуда<sup>126</sup> описал методику, по которой алкилиодид выдувается из реакционной колбы током воздуха в трубку для сжигания, где помещен платиновый катализатор. Образующийся иод поглощается серебряной сеткой, которую затем взвешивают. Этот метод сравнительно сложен, а кислород воздуха может вызвать разложение иодистоводородной кислоты.

**2. Титриметрические методы. а. Иодометрический метод.** Вибок и Брехер<sup>127</sup> предложили иодометрическую методику микроопределения алкоксильных групп. Алкилиодид улавливают буферным раствором, содержащим уксусную кислоту и ацетат натрия, и окисляют бромом до иодноватой кислоты [уравнение (48)]. После удаления избытка брома с помощью муравьиной кислоты [уравнение (49)] добавляют иодид калия и серную кислоту, чтобы выделить иод [уравнение (50)], который титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия [уравнение (51)] с крахмалом в качестве индикатора. Ниже представлены уравнения реакций, лежащих в основе иодометрического метода определения алкилиодидов:

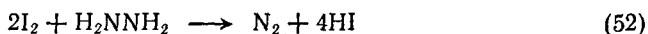


Этот метод был проверен большим числом исследователей<sup>70, 104, 107, 128</sup>. Белчер, Батти и Уест<sup>129</sup> пользовались тиоденом (продажный препарат крахмала) в качестве индикатора для титрования тиосульфатом натрия. Иодометрический метод наиболее удобен для определения алкоксильной группы, особенно при часто повторяющихся анализах. Нужно отметить, что муравьиную кислоту не следует добавлять в избытке, иначе может произойти частичное восстановление иодноватой кислоты,

**б. Аргентометрический метод.** Прямое титрование иодистого алкила (поглощаемого пиридином) нитратом серебра было осуществлено Кирпалом и Бюном<sup>130</sup> в макромасштабе. Метод, как сообщает Прегль, был приспособлен для анализа в микромасштабе Либом, но другие исследователи им не пользовались. Бюргер и Баллаз<sup>131</sup> осаждали иодид серебра в приемнике, содержащем известное количество спиртового раствора нитрата серебра, переносили смесь в колбу и титровали избыток ионов серебра 0,02 н. раствором роданида калия. Этот метод не рекомендуется из-за неустойчивости спиртового раствора нитрата серебра и трудности нахождения конечной точки титрования. Более хорошим способом выполнения аргентометрического метода было бы поглощение алкилиодида ледяной уксусной кислотой и титрование галогенида раствором нитрата серебра в том же растворителе.

**в. Неводный алкалиметрический метод.** Кундифф и Маркунас<sup>132</sup> предложили метод, в котором алкилиодид улавливается пиридином. При этом образуется иодид алкилпиридиния, который определяют как кислоту титрованием 0,02 н. раствором гидрокси тетрабутиламмония в метанолю-бензольной смеси. Так как иод не мешает титрованию, а иодистоводородную кислоту можно определять отдельно потенциометрическим титрованием, то удастся обойтись без реагентов для улавливания этих примесей.

**3. Газометрический метод.** Газометрический метод определения алкилиодидов описали Такиура, Такино и Харада<sup>133</sup>. Первая стадия связана с окислением алкилиодида бромом в иодноватую кислоту аналогично иодометрическому методу. После удаления избытка брома муравьиной кислотой добавляют иодид калия и гидразин. Газообразный азот, выделяющийся при действии иода на гидразин:



собирают в микроазотометре и измеряют объем газа.

### **Е. Определение метоксильной, этоксильной и других алкоксильных групп при их совместном присутствии**

Если в образце присутствует более одного типа алкоксильных групп, то продукты реакции, получающиеся после расщепления под действием иодистоводородной кислоты, будут состоять из смеси алкилиодидов и потребуются отдельное определение компонентов смеси иодидов.

**1. Одновременное определение метоксильной и этоксильной групп.** *а. Метод Фридриха*<sup>134</sup>. Для отщепления алкоксильных групп пользовались двумя навесками образца. Одну навеску анализировали обычным способом и взвешивали иодид серебра как продукт реакции. По результатам анализа рассчитывали число

алкоксильных атомов кислорода в соединении. Второй образец нагревали с иодистоводородной кислотой в отсутствие двуокиси углерода. Образовавшаяся смесь алкилиодидов выдувалась воздухом в трубку, где сжигалась до двуокиси углерода. После измерения массы образовавшейся двуокиси углерода вычисляли соотношение алкильного углерода и алкоксильного кислорода. Это сложный метод.

*б. Метод Хоутона*<sup>114</sup>. Хоутон собирал смесь, содержащую метил- и этилиодиды, в видоизмененный приемник Прегля и оценивал их состав, определяя температуру кипения и плотность. Результаты получаются неточные.

*в. Метод Кюстера и Маага*<sup>135</sup>. Кюстер и Мааг описали метод разделения метил- и этилиодидов, основанный на различной растворимости соответствующих иодидов четвертичных аммониевых оснований. Смесь алкилиодидов пропускают последовательно через два приемника, содержащих раствор триметиламина в абсолютном спирте. В результате иодистый тетраметиламмоний выкристаллизовывается при стоянии, а соль этилтриметиламония остается в растворе. Гран<sup>136</sup> предложил вместо этанола в качестве растворителя использовать изопропанол. Макенс, Лотрингер и Дония<sup>137</sup> пришли к выводу, что наилучшим растворителем является нитробензол. Полное осаждение 10 мг иодистого тетраметиламмония происходит в нитробензоле за 2 ч, тогда как для спиртового раствора требуются сутки. После разделения двух четвертичных аммониевых солей фильтрованием их можно определить раздельно осаждением иодида серебра известным количеством 0,01 н. раствора нитрата серебра с последующим титрованием избытка ионов серебра 0,01 н. раствором роданида калия.

**2. Разделение алкилиодидов методом газо-жидкостной хроматографии.** Верталье и Мартен<sup>138</sup> для разделения алкилиодидов пользовались газо-жидкостной хроматографией. После отщепления алкильных групп иодистоводородной кислотой газовую смесь подавали в колонку хроматографа, содержащую октилфталат и целит, и проводили разделение при 100 °С. Метил-, этил-, изопропил-, *n*-пропил-, изобутил- и *n*-бутилиодиды определяли одновременно из одной навески, однако потери достигали 25—50%. Для количественного определения необходимо дорогостоящее оборудование и подготовка калибровочных графиков, но зато газо-жидкостная хроматография обеспечивает быстрый способ анализа при частых определениях. Более того, это единственный существующий метод одновременного определения более чем двух разных алкоксильных групп\*. Методика<sup>123</sup> определения методом газо-жидкостной хроматографии приведена в примере 52 в гл. 13.

---

\* В последние годы появились аналогичные методы, см., например, В. С. Кабанов, М. Н. Чумаченко, Сб. научн. работ ВНИИ лекарственных растений, вып. 1, 200 (1970). — *Прим. ред.*

## Ж. Помехи при определении алкоксильных групп

Как упоминалось выше, спирты реагируют с иодистоводородной кислотой, давая алкилиодиды. Поэтому не рекомендуется мыть реакционную колбу спиртом. Диолы, глицерин и полиоксисоединения мешают определению за счет образования этил-, изо-пропил- и винилиодидов<sup>139</sup>.

Метильные группы, связанные с углеродом, в определенных условиях могут давать метилиодид при нагревании с иодистоводородной кислотой. Так, тетраметилдифенилметан дает кажущееся алкоксильное число<sup>140</sup>. Алкильные группы, связанные с серой, будут реагировать как и алкоксильная функция (см. разделы II-Е-1 и III-Е-2 гл. 9). Алкильные группы, связанные с азотом, обычно не выделяют алкилиодид в условиях, принятых для определения алкоксильных групп. Однако Гизель<sup>141</sup> наблюдал, что при нагревании некоторые метильные группы, связанные с атомом азота в пиридазонах, перегруппировываются в метоксильные, что приводит к ненормально высоким результатам при анализе метоксильных групп.

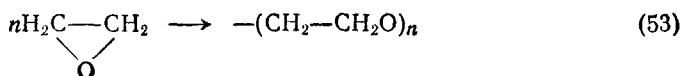
Имеются сообщения, что некоторые образцы, не содержащие алкоксильной функции, дают алкоксильные числа при нагревании до 200 °С<sup>142</sup> и продолжительном кипячении<sup>143</sup> реакционной смеси. Это указывает на важность контроля нагревания при определениях алкоксильных групп.

## 3. Специальные методы определения метоксильной группы

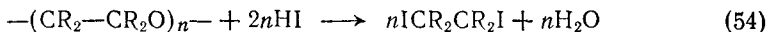
Существуют методы микроопределения метоксильной группы, не основанные на их конверсии в метилиодид. Например, метоксильные группы некоторых алкалоидов можно гидролизовать до метанола нагреванием с серной кислотой. Метанол можно выделить перегонкой, окислить в формальдегид и определить его с помощью хромотроповой кислоты<sup>144, 145</sup> (раздел VI-Ж гл. 6). Метоксильные группы в борогидридах определяли<sup>146</sup> гидролизом этих соединений с образованием метанола, окислением последнего избытком титрованного раствора церий-аммонийнитрата с последующим титрованием непрореагировавших ионов церия арсенитом натрия. Браун и Смит<sup>147</sup> определяли метоксильные группы в силксановых полимерах с помощью инфракрасной спектроскопии.

## И. Определение оксиалкиленовой функции

Оксиалкиленовые группы являются внутренними алкоксильными группами, образующимися при полимеризации эпоксидов. Так, окись этилена дает оксиэтиленовую группу.



Сиггия с сотр.<sup>148</sup> описали следующий макрометод определения оксиалкиленовых групп. Навеску образца нагревают 90 мин с 57%-ной иодистоводородной кислотой в атмосфере двуокиси углерода. Из каждого эквивалента оксиалкиленовой функции образуется 1 моль 1,2-диiodалкана:



Диiodсоединения неустойчивы и образуют соответствующие алкилены, выделяя 1 моль иода, который определяют титрованием раствором тиосульфата натрия. Этот метод не применялся для анализа в микромасштабе.

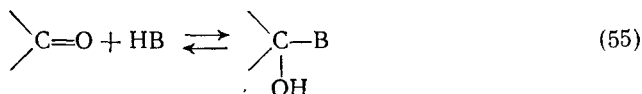
## VI. КАРБОНИЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ

### А. Общие сведения

При определении карбонильной группы имеют дело с группой  $\text{C}=\text{O}$  в альдегидах и кетонах. Хотя и в других соединениях, например карбоновых кислотах, сложных эфирах, мочеvine и хинонах, также содержатся группы  $\text{C}=\text{O}$ , их нельзя определять методами, описанными для карбонильной функции.

Поскольку многие карбонильные соединения часто встречаются в промышленном производстве, а также потому, что карбонильная функция содержится в большом числе природных соединений, количество публикаций в литературе по определению этой функциональной группы и индивидуальных карбонильных соединений чрезвычайно велико. Исчерпывающий обзор методов определения альдегидов и кетонов был опубликован Митчеллом<sup>149</sup>; этот обзор охватывает публикации вплоть до 1951 г. Интересно отметить, что среди многих методов, перечисленных в этом обзоре, только один выполнен в микромасштабе (0,1 мг-экв). Ниже обсуждаются микрометоды и те макрометоды, которые можно приспособить для анализа в микромасштабе.

Карбонильные соединения можно определять химическими и физическими методами. Химические методы определения карбонильной функции, обсуждаемые в гл. 4, основываются на следующих типах реакций: 1) реакции присоединения с элиминированием или без него; 2) восстановление карбонильной группы в гидроксильную; 3) окисление карбонильной группы в карбоксильную. Следует помнить, что реакция присоединения к карбонильной группе обратима



Поэтому продукты присоединения карбонильных соединений образуются с неодинаковой легкостью и полнотой. Так, формальдегид не дает количественного выхода гидразона с 2,4-динитрофенил-

гидразином — обычным реагентом для определения карбонильной функции. Скорость и полнота восстановления карбонильной группы зависят как от реагента, так и от условий реакции. Окисление карбонильного соединения иногда приводит к образованию нескольких продуктов реакции, в таком случае эта реакция неприемлема для количественного анализа.

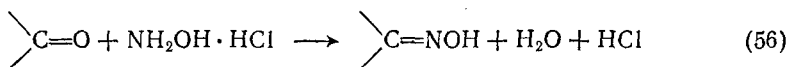
Физические методы определения карбонильных соединений рекомендуются часто, так как группы  $C=O$  сильно поглощают в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Пинхас<sup>150</sup> сообщает, что растяжение связи  $C-N$  в альдегидах обычно вызывает поглощение при  $2720\text{ см}^{-1}$ . Однако следует помнить, что спектрофотометрические методики, как правило, разрабатываются для индивидуальных соединений, а не для карбонильной функции вообще. Для некоторых альдегидов характерно полярографическое восстановление карбонильной группы, и это может быть использовано для их определения.

## Б. Методы, основанные на реакциях присоединения

### 1. Реакции присоединения с последующим элиминированием.

В большинстве публикаций по определению карбонильных соединений анализы основываются на реакции присоединения к группе  $C=O$  с последующим элиминированием. Было предложено большое число реагентов и различных способов окончания определения. Они изложены ниже.

*а. Методы, основанные на образовании оксимов.* Образование оксимов использовалось для определения альдегидов и кетонов в течение нескольких десятилетий (см. обзор<sup>151</sup>). Этот метод (называемый оксимированием) наиболее принят для анализа в макромасштабе. Карбонильные соединения обрабатывают раствором, содержащим гидрохлорид или сульфат<sup>152</sup> гидроксиламина, чтобы получить оксим с одновременным выделением эквимолекулярных количеств воды и свободной кислоты:



Затем обычно определяют свободную неорганическую кислоту, титруя ее потенциометрически раствором гидроокиси натрия в 90%-ном метаноле<sup>153</sup>. Можно также добавить к гидроксиламину известное количество гидроокиси калия<sup>154</sup> или высококипящего алифатического амина<sup>155</sup> и после оксимирования оттитровать обратно избыток основания раствором соляной кислоты. Третья возможность — определить рН раствора до и после оксимирования<sup>156</sup> и вычислить концентрацию карбонильного соединения, присутствовавшего в исходном образце, по калибровочной кривой, которую строят для каждого исследуемого индивидуального соединения.

Роу и Митчелл<sup>157</sup> определяли карбонильные соединения в количествах порядка 0,2 мг-экв дифференциальным рН-методом. Моут



и Оуэнс<sup>158</sup> титровали выделяющуюся соляную кислоту 0,03 н. метанольным раствором гидроксида натрия. Попытки приспособить эти методики для анализа в микромасштабе (0,1 мг-экв) не были успешными<sup>159</sup>. Присутствие воды мешало установлению конечной точки титрования и не позволяло добиться высокой точности анализа при работе с 0,01 н. раствором щелочи. Методики полумикроопределения карбонильной функции оксимированием приведены в примере 6 в гл. 12.

Хигучи и Барнстейн предложили для макрооксимирования ацетат гидроксиламмония\* вместо гидрохлорида гидроксиламина, а Фриц, Ямамура и Бредфорд рекомендовали соответствующий формиат<sup>160</sup>. Эти исследователи использовали неводные среды и определяли избыток соли гидроксиламина титрованием 0,1 н. раствором хлорной кислоты в уксусной кислоте. Рух, Джонсон и Кричфилд<sup>161</sup> сообщили о макро- и полумикроопределениях альдегидов и кетонов с помощью формиата гидроксиламина. Концентрация гидроксиламинового реактива должна быть не меньше 0,1 М, а объем добавляемого образца не должен превышать 10 мл. Титрантом для непрореагировавшего гидроксиламина служит 0,02 н. азотная кислота, а в качестве растворителя используется метилцеллозольв. Титрованные растворы надо готовить еженедельно. Для получения надежных количественных результатов каждое карбонильное соединение необходимо изучать специально с учетом тех веществ, в смеси с которыми его приходится анализировать. А это означает, что продолжительность взаимодействия с реагентом для каждой конкретной смеси надо определять экспериментально, а не оценивать его на основании данных для индивидуального вещества без учета влияния примесей.

Митчелл<sup>162</sup> использовал акваметрию\*\* при анализе карбонильной функции оксимированием. Реакцию оксимирования он проводил в метанольном растворе и образующую воду титровал реактивом Фишера.

Вонеш и Гуанини<sup>163</sup> предложили колориметрический метод, основанный на различии в окраске реакционного раствора с образцом и в холостом опыте при нагревании с гидроксиламином и спиртовым раствором гидроксида калия. Последние два метода не легко приспособить для анализа в микромасштабе.

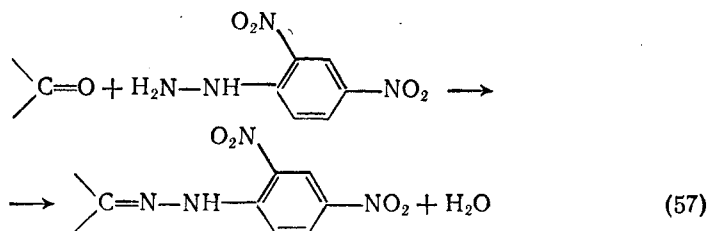
Вейбель и Андерсен<sup>164</sup>, сопоставив пять методов оксимирования, указывают, что стерические затруднения уменьшают точность всех методов. Сасуга<sup>165</sup> показал, что присутствие цианистого водорода, также присоединяющегося по карбонильной группе, не мешает оксимированию свободного ацетона в ацетонциангидрине.

---

\* В уксуснокислом растворе гидроксиламин существует преимущественно в виде катиона — гидроксиламмония  $\text{H}_3\text{N}^+\text{OH}$ . — *Прим. ред.*

\*\* См. также 1) Дж. Митчелл, Д. Смит. Акваметрия. М., Издательство, 1952; 2) Ф. Б. Шерман, Чан Мань Бинь, В. А. Климова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1001 (1972); 3) В. А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967, стр. 166—195. — *Прим. ред.*

б. Методы, основанные на образовании гидразонов. Фенилгидразин и различные замещенные фенилгидразины были предложены в качестве реагентов для определения карбонильной функции. Обычно используют 2,4-динитрофенилгидразин, так как он устойчив и образует наименее растворимые и сильноокрашенные гидразоны:



Публикации об определениях через 2,4-динитрофенилгидразоны в макро- и микромасштабах (включая микромолярные количества) очень многочисленны.

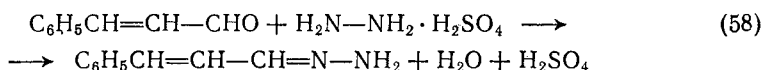
Гидразон, получаемый из карбонильного соединения, и количество реагента, поглощенного образцом, можно определять несколькими методами. Для макроопределений используют весовые, титриметрические и газометрические методы. Например, Иддлс с сотр.<sup>166</sup> собирали гидразон на фильтре и взвешивали, а Хьюз<sup>167</sup> получал растворимый гидразон, а затем превращал его в нерастворимую соль гидразона с иодидом ртути и тоже взвешивал. Фалькенхаузен<sup>168</sup> действовал на карбонильное соединение известным количеством фенилгидразина и определял избыток гидразина, измеряя объем азота, выделяющегося при добавлении фелинговой жидкости. Другие исследователи<sup>169</sup> определяли избыток гидразина потенциометрическим титрованием или титрованием раствором иодата калия. Пти<sup>170</sup> определял нитро-группу в нитрофенилгидразине восстановлением 0,1 н. раствором станнита калия. Чернис и Леви<sup>171</sup>, исследуя скорость реакции карбонильных соединений, использовали восстановление солей тетразолия в формазаны, а также хроматографическое определение 2,4-динитрофенилгидразонов для определения избытка 2,4-динитрофенилгидразина. Работать по первому из этих двух методов можно с количеством образца примерно 75 мкг, тогда как по второму удавалось работать даже с количествами порядка 0,2 мкг.

Спектрофотометрические методы<sup>172-176</sup> основаны на измерении поглощения нитро-группы и обычно рекомендуются для определений в масштабе микромолей. Роте и Фойгт<sup>77</sup> предложили нефелометрический метод, основанный на измерении мутности раствора после осаждения нитрофенилгидразона.

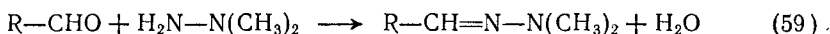
Некоторые из перечисленных выше методов были приспособлены для анализа в микромасштабе. Либ, Шёнигер и Шифизхоффен<sup>178</sup> пользовались в качестве реагента фенилгидразином и определяли избыток гидразина иодометрически. Берка и Зыка<sup>179</sup> применяли 2,4-динитрофенилгидразин с последующим титрованием

избытка реагента раствором хлорамина Т в присутствии бромида калия. Шёнигер, Либ и Гасснер<sup>180</sup> описали метод, в котором избыток реагента определяют восстановлением нитро-группы раствором хлорида титана (III). Эти микрометоды имеют один недостаток: фенилгидразин и замещенные фенилгидразины неустойчивы и требуется частая проверка титра. Поэтому рекомендуется весовой микрометод, основанный на прямом взвешивании 2,4-динитрофенилгидразона<sup>181</sup> (см. пример 7 в гл. 12). После определения 2,4-динитрофенилгидразон можно использовать для идентификации вещества физическими методами по температуре плавления или кристаллографически, а также можно превратить его в исходное карбонильное соединение<sup>182</sup>. Предложено два макрометода определения карбонильных соединений путем образования гидразона с последующим кислотно-основным титрованием.

Фукс<sup>183</sup> действовал гидразинсульфатом на коричный альдегид:

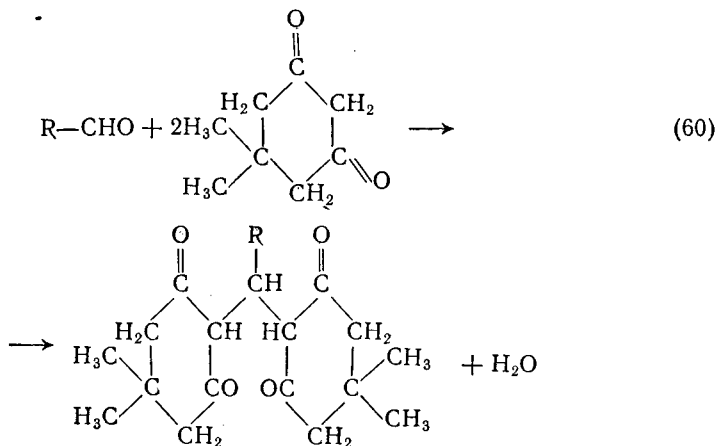


Осадок отфильтровывали и серную кислоту в фильтрате титровали раствором гидроксида натрия. Сиггия и Шталь<sup>184</sup> обрабатывали альдегиды известным количеством несимметрического гидразина, взятого в избытке:



и определяли избыток гидразина титрованием 0,1 н. раствором соляной кислоты в метаноле. Эти методики не были приспособлены для анализа в микромасштабе.

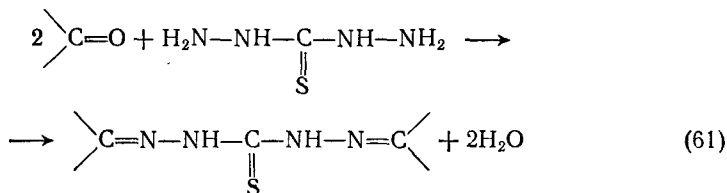
*в. Весовые методы.* Альдегиды реагируют с димедоном (5,5-диметилциклогексан-1,3-дион), образуя производные, выпадающие в осадок:



Чтобы осаждение было количественным<sup>185</sup>, необходим тщательный контроль за pH реакционной смеси. При сравнении этих производ-

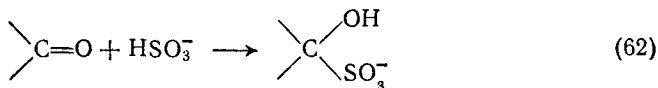
ных с соответствующими 2,4-динитрофенилгидразонами было замечено<sup>186</sup>, что первые менее растворимы, но менее устойчивы (некоторые из них плавятся при температуре ниже 90 °С).

Циклические альдегиды определяют в форме кристаллических оснований Шиффа после обработки 4-аминоантипирином<sup>187</sup>. В качестве реагента для микровесового определения карбонильной функции был предложен тиокарбогидразид<sup>188</sup>:



Авторы сообщают о количественном выходе желтых или красных кристаллических производных, образующихся за 30 мин. К сожалению, гравиметрический фактор пересчета очень мал, так как 2 моль карбонильного соединения соединяются только с 1 моль реагента.

**2. Реакции присоединения без элиминирования.** *а. Методы, основанные на присоединении бисульфита натрия.* Реакция присоединения бисульфита натрия к альдегидам и некоторым кетонам:



применяется для количественного анализа карбонильных соединений уже более 50 лет<sup>189</sup>. По одному из методов навеску образца обрабатывают сульфитом натрия:

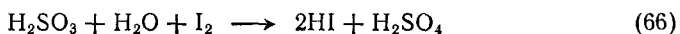
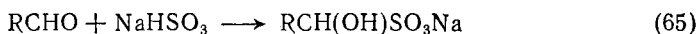


и определяют увеличение щелочности раствора титрованием 0,5 н. соляной или серной кислотой<sup>190</sup>. По второму методу образец обрабатывают смесью, содержащей сульфит натрия и известное количество 0,1 н. серной кислоты:



и избыток кислоты определяют потенциометрическим титрованием 1 н. раствором гидроокиси натрия<sup>191</sup>.

Эти два метода неприемлемы для определений веществ в количестве порядка 0,1 мг-экв. Третий метод<sup>192</sup>, основанный на реакции между карбонильной функцией и бисульфитом натрия с последующим иодометрическим определением сернистой кислоты, был приспособлен для анализа в микромасштабе:



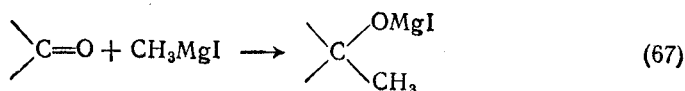
Следует заметить, что образованию продуктов присоединения благоприятствуют низкая температура, высокая кислотность раствора, а также высокая концентрация бисульфит-ионов, поскольку карбонильное соединение не может быть взято в большом количестве. Обычно используются два способа завершения определения; один состоит в измерении избытка бисульфита натрия, а другой в определении продуктов присоединения.

Лукас<sup>193</sup> описал методику, согласно которой альдегид взаимодействует с бисульфитом натрия в фосфатном буферном растворе при  $\text{pH} = 7,0$ . Продукт присоединения затем стабилизируют при  $\text{pH} = 3,0$  буферным раствором лимонной кислоты, а избыток бисульфита натрия титруют 0,04 н. раствором иода.

В отличие от 2,4-динитрофенилгидразона продукты присоединения бисульфита натрия нельзя отделять от реакционной смеси фильтрованием и определять весовым методом. По методике, рекомендованной Лукасом, реакцию присоединения бисульфита натрия проводят при  $\text{pH} = 7,0$ , а затем кислотность повышают, добавляя 0,3 н. соляную кислоту. Избыток бисульфита натрия разрушают последовательным окислением 0,1 и 0,01 н. растворами иода. Далее  $\text{pH}$  раствора повышают до 6,9—7,6, добавляя бикарбонат натрия, в результате чего продукт присоединения превращается в свободное карбонильное соединение и бисульфит-ион. Добавляют известное количество титрованного раствора иода и избыток иода определяют титрованием 0,02 н. раствором арсенита. Хантер и Поттер<sup>194</sup> описали подобную методику, но пользовались карбонатом натрия для увеличения  $\text{pH}$  среды и 0,02 н. раствором тиосульфата натрия в качестве титранта для избытка 0,02 н. раствора иода. Несколько видоизмененную методику предложили Шуллек и Марош<sup>195</sup>. Альдегид переводят в продукт бисульфитного присоединения с помощью сернистой кислоты, избыток которой удаляют титрованием иодом. Раствор подщелачивают и добавляют цианид калия до образования циангидрина. Свободные бисульфит-ионы определяют титрованием раствором иода после подкисления.

Хотя реакция присоединения бисульфита используется главным образом для определения альдегидов, надо иметь в виду, что кетоны тоже могут давать устойчивые продукты присоединения. Так, Стрнад<sup>196</sup> наблюдал, что циклические кетоны и смешанные алифатическо-ароматические кетоны, как и альдегиды, подавляют полярографическую волну бисульфита натрия. Такое понижение высоты полярографической волны сернистого ангидрида Стрнад использовал для определения этих карбонильных соединений.

*б. Методы, основанные на присоединении реактива Гриньяра.* Реактив Гриньяра реагирует с карбонильной функцией, давая продукт присоединения:

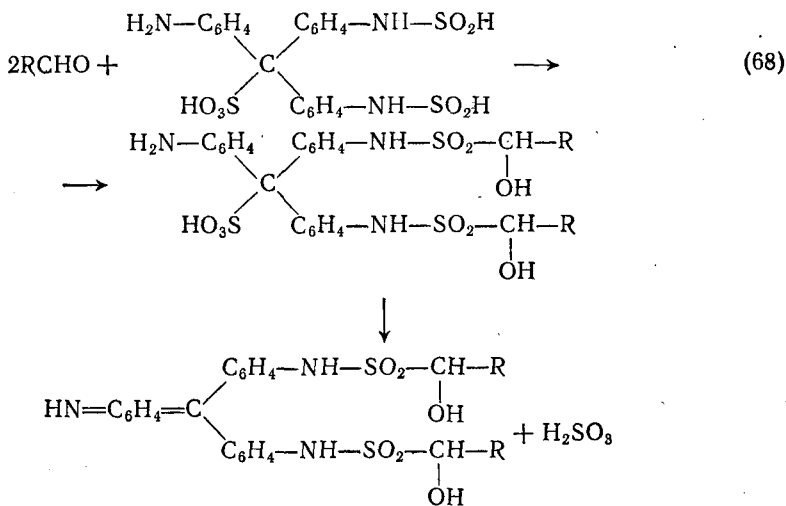


Солтис<sup>197</sup> описал микрометод, в котором карбонилсодержащее соединение обрабатывают известным количеством реактива Гриньяра и затем определяют избыток реагента, вводя анилин. При этом выделяется метан, объем которого измеряют. Определение проводят в приборе для анализа активного водорода (см. рис. 11.8).

Ввиду неустойчивости реактива Гриньяра и сложности методики этот метод применяется редко. Более того, он применим только для образцов, не содержащих воды, и ему мешает присутствие сложных эфиров, нитрилов, галогенангидридов и других соединений, которые также реагируют с реактивом Гриньяра, но без выделения метана. Однако этот метод полезен, когда требуется одновременно определение енольной и кетонной групп (см. пример 41 в гл. 13).

### В. Колориметрические методы

Кроме колориметрического метода, основанного на взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином, описанного в разделе Б-1-б, для количественных определений альдегидов<sup>198</sup> использовалась реакция взаимодействия альдегидов с реактивом Шиффа с образованием продуктов красного цвета:



Петржанек и Вечержа<sup>199</sup> определяли некоторые альдегиды, конденсируя их с флороглюцином в уксуснокислом растворе, содержащем серную кислоту. При этом наблюдается желтое или оранжевое окрашивание раствора, но окраска неустойчива. Лавандовую окраску продуктов, образующихся при действии на альдегиды 2-(4-фенилазо)-фенилгидразинсульфокислоты, используют для определения ацетальдегида<sup>200</sup>.

## Г. Методы, основанные на восстановлении

Восстановление карбонильной функции алюмогидридом лития было предложено как метод количественного анализа альдегидов и кетонов<sup>201</sup>. На образец действуют известным количеством гидроида в тетрагидрофуране, затем избыток реагента определяют электрометрическим титрованием очень слабой кислотой (например, пропанолом), растворенной в бензоле. Однако алюмогидрид лития чувствителен к влаге, кислороду и двуокиси углерода, а потому является нежелательным реактивом для микроопределений. Борогидриды натрия и калия лучше подходят для этой цели, так как они относительно устойчивы в холодных водных растворах с рН более 7. Иенсен и Струк<sup>202</sup> описывают макрометодику, в которой к образцу прибавляют известное количество 0,5 н. раствора борогидрида натрия и избыток последнего определяют окислением смесью бромата и иодида калия и титрованием выделившегося иода раствором тиосульфата. Эту методику не приспособляли для анализа в микромасштабе. Следует иметь в виду, что 0,1 М раствор борогидрида натрия теряет около 4% активного водорода за 4 дня, если он растворен в 1 н. растворе гидроокиси натрия, и около 9% при растворении в 0,1 н. растворе щелочи<sup>203</sup>.

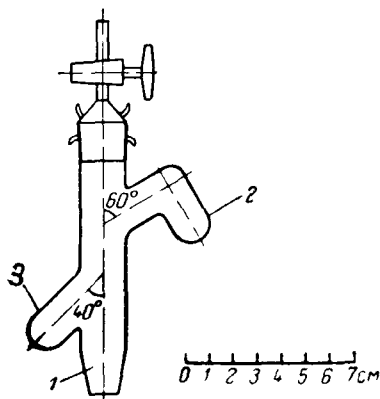
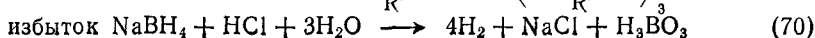
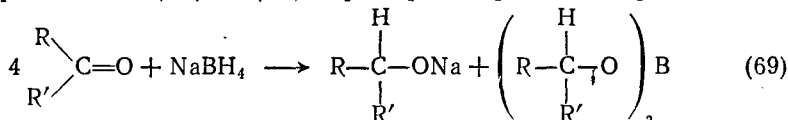


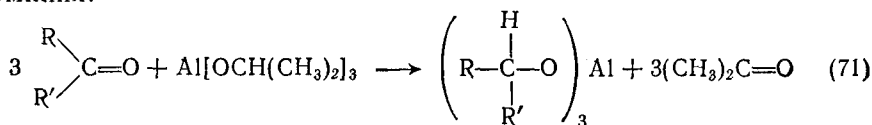
Рис. 6.14. Реакционный сосуд для определения карбонильной группы по Сobotке и Трутновскому:

1—отросток для образца; 2—отросток для раствора борогидрида натрия; 3—отросток для раствора хлористого водорода.

Микрогазометрический метод описали Сobotка и Трутновский<sup>204</sup>, использовавшие реакционный сосуд, показанный на рис. 6.14. Навеску помещают в отросток 1, в отросток 2 точно отмеривают с помощью ультрамикрорипетки 0,1 мл 0,3 М раствора борогидрида натрия в диглиме, а в отросток 3 вводят 1,5 мл раствора хлористого водорода в пропанол. Реакционный сосуд присоединяют к газовой бюретке и, наклоняя сосуд, переводят раствор борогидрида натрия из отростка 2 в отросток 1. В конце реакции раствор из отростка 3 переводят в отросток 1 и измеряют объем выделяющегося водорода. Ма и Штейнталем<sup>205</sup> разработана простая методика, в которой в качестве реагента (см. пример 33 в гл. 13) используется навеска твердого борогидрида натрия, чтобы избежать влияния неустойчивости растворов. Реакции представлены в уравнениях (69) и (70), прибор изображен на рис. 6.15:



Шимоньи, Токар и Гал<sup>206</sup> для определения карбонильной функции в микромасштабе использовали восстановление изопропилатом алюминия:



Образующийся ацетон выделяют перегонкой и определяют. Надежность этого метода не была подтверждена.

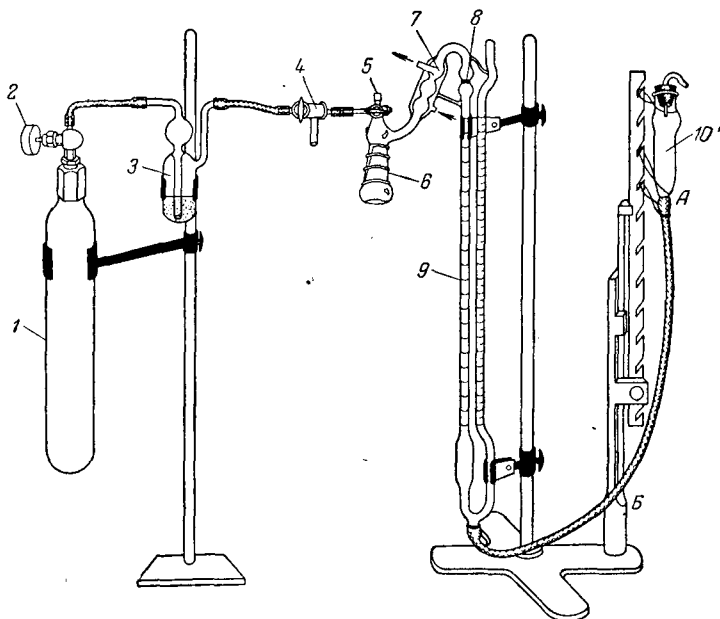


Рис. 6.15. Газометрический прибор Ма и Шейнтала:

1 — газовый баллон; 2 — контрольный клапан; 3 — счетчик пузырьков газа; 4 — трехходовой кран; 5 — трехходовой кран с резиновым колпачком; 6 — реакционная камера; 7 — холодильник; 8 — диск из пористого стекла; 9 — газовая бюретка; 10 — уравнительная груша.

Альдегиды и кетоны можно определять полярографическим восстановлением карбонильной функции<sup>207–211</sup>. Этот метод очень чувствителен и может быть использован для определения микромолярных количеств. Однако он пригоден только для известных соединений, так как потенциал полуволны зависит как от строения карбонильного соединения, так и от растворителя.

#### Д. Методы, основанные на окислении

Бейли и Нокс<sup>212</sup> описали микрометод, основанный на окислении карбонильной группы в альдегидах окисью серебра:





Окисление они проводили в стеклянной колонке, заполненной твердой окисью серебра. Примерно 0,2 мг-экв альдегида, растворенного в 1—5 мл воды или изопропилового спирта, пропускают через колонку и элюируют водой (25 мл). Элюат содержит серебряную соль жирной кислоты. Содержание серебра определяют титрованием 0,02 н. раствором роданида калия с железоаммонийными квасцами в качестве индикатора. Авторы указывают, что ошибка определения для насыщенных алифатических альдегидов вплоть до гексальдегида не превышает  $\pm 2\%$ . Однако они заметили, что 25 мл воды не вымывают из колонки всю серебряную соль и в то же время часть окиси серебра растворяется в элюате.

Митчелл и Смит<sup>213</sup> нагревали в колбе макроколичества (5 мг-экв) альдегидов с окисью серебра, а затем вводили избыток 0,5 н. раствора гидроксида натрия для вытеснения серебра из соли. Реакционную смесь фильтровали и фильтрат титровали 0,2 н. соляной кислотой. Другой макрометод описали Сиггия и Сегаль<sup>214</sup>, пользовавшиеся реактивом Толленса в качестве окислителя:



Избыток ионов серебра они определяли потенциометрическим титрованием 0,1 н. раствором иодида калия. Поскольку в первом методе приходится иметь дело с фильтрованием, а во втором — с очень неустойчивым реагентом, они не годятся для анализа в микромасштабе.

Для количественного окисления карбонильных групп применялся реактив Несслера:



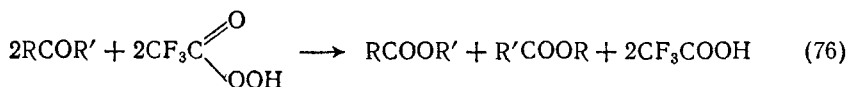
Рух и Джонсон<sup>215</sup> описали макрометод, в котором осажденную ртуть растворяют в 0,1 н. растворе иода при подкислении реакционной смеси уксусной кислотой:



Избыток иода титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Этот метод не был испытан в масштабе 0,1 мг-экв. Ямагиши, Йокоо и Иноуэ<sup>216</sup> предложили макрометод, основанный на косвенном определении непрореагировавшего реактива Несслера. После окисления образца добавляют гидразин и определяют выделяющийся газообразный азот. Эти исследователи сообщают, что окискетоны окисляются при нагревании, тогда как некоторые альдегиды, такие, как ванилин и салициловый альдегид, не реагируют.

Хоуторн<sup>217</sup> окислял карбонильную группу при анализе микроколичества образца титрованным раствором трифторнадуксусной

кислоты в хлористом этилене и определял избыток надкислоты иодометрически:



Этот метод нельзя рекомендовать для микроопределений из-за неустойчивости реагента. Другие исследователи использовали в качестве окислителя иод в растворе гидроокиси натрия<sup>218-219</sup> или хлорамин Т<sup>220</sup>. Следует иметь в виду, что при использовании этих реагентов окисление может сопровождаться галогенированием. Поэтому необходим тщательный контроль за условиями анализа.

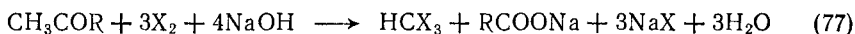
### Е. Раздельное определение альдегидов и кетонов

Как уже отмечалось ранее, весовой метод с использованием димедона и колориметрический метод, основанный на применении реактива Шиффа, специфичны для альдегидной карбонильной группы. Так как альдегиды окисляются легче кетонов, реакция окисления окисью серебра была использована для определения альдегидной группы в присутствии кетонов. Сигель и Вайс<sup>221</sup> описали методику, в которой навеску (0,5 мг-экв) обрабатывают 0,1 н. раствором нитрата серебра, осажденное металлическое серебро отделяют фильтрованием, а избыток ионов серебра в фильтрате определяют титрованием 0,05 н. раствором роданида калия. По данным этих исследований определение альдегидов в присутствии кетонов, за исключением циклопентанона и циклогексанона, не вызывало никаких затруднений.

Для раздельного определения альдегидов и кетонов были использованы и различия в скоростях присоединения к их карбонильным группам. Так, Сиггия и Шталь<sup>184</sup> сообщили, что если в качестве реагента использовать несимметричный диметилгидразин, то ароматические (но не алифатические) альдегиды можно определять в присутствии кетонов в макромасштабе. Моут и Оуэнс<sup>222</sup> определяли содержание ацетальдегида в акрилонитриле оксимированием в течение 1 мин, а суммарное содержание карбонильной группы во всех присутствующих карбонилсодержащих соединениях проведением реакции в течение 5 мин. Кричли, Френд и Свэйи<sup>223</sup> предложили микрометоды для раздельного определения альдегидов и кетонов, у которых карбонильная группа сопряжена с кратными связями. Методы основываются на существенном различии скоростей реакции между этими двумя классами карбонильных соединений и гидросиламином, борогидридом натрия и метиламином. Метод раздельного микроопределения альдегидов и кетонов восстановлением борогидридом натрия разработали Ма и Шейнталь<sup>205</sup>.

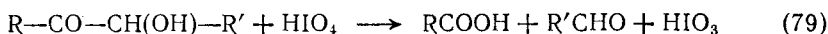
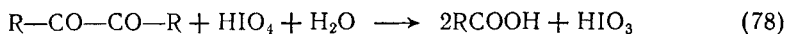
## Ж. Специальные методы

Для определения соединений, содержащих метилкарбонильную группу  $\text{CH}_3\text{CO}-$ , была использована галоформенная реакция:



Гольц и Глю<sup>224</sup> определяли 0,1—0,5 мг-экв ацетона в бензоле, действуя на него известным количеством раствора иода и после подкисления титруя избыток последнего раствором тиосульфата натрия. Гровер и Меротра<sup>225</sup> определяли ацетон прямым титрованием щелочным раствором гипобромита. Даль Ногаре и др.<sup>226</sup> определяли ацетон и ацетальдегид, превращая их в иодоформ, который затем экстрагировали хлороформом и определяли спектрофотометрически при 347 нм. Шедивец<sup>227</sup> описал колориметрический метод определения ацетона и других метилкетонов. На образец действуют гипобромитом натрия, получающийся бромформ обрабатывают пиридином и фотометрируют образующийся продукт красного цвета.

1,2-Дикетоны и  $\alpha$ -оксикетоны можно определять периодатным окислением<sup>228</sup> (см. пример 11 в гл. 12):



1,2-Дикетоны при действии сильных щелочей дают хиноидные соединения красного цвета, и, по сообщению О'Даниеля и Парсонса<sup>229</sup>, интенсивность окраски пропорциональна концентрации 1,2-дикарбонильного соединения в исходном растворе. Харьяне<sup>230</sup> осаждал 1,2-дикарбонильные соединения в виде хиноксалиновых производных. Тейлор и Смит<sup>231</sup> предложили 1,2-диамино-4-нитробензол в качестве реагента для определения  $\alpha$ -кетокислот в виде соответствующих нитрохиноксалинов.

1,3-Дикарбонильные соединения образуют устойчивые комплексы с медью (II). Симен и др.<sup>232</sup> описали метод, согласно которому на образец действуют избытком ацетата меди, а избыток ионов меди определяют иодометрически.

Формальдегид обычно определяют колориметрически с помощью 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты, известной под названием хромотроповой кислоты. При нагревании формальдегида с раствором этого реагента в концентрированной серной кислоте появляется пурпурное окрашивание. Другие карбонильные соединения не дают такой окраски. Химизм этой реакции не выяснен. Предполагается, что она аналогична феноло-формальдегидной конденсации с последующим окислением продуктов конденсации в хиноидные соединения<sup>233</sup>. Конечный реакционный раствор разбавляют водой до определенного объема и фотометрически определяют интенсивность окраски. Оптимальная концентрация для этого определения составляет около 0,2 мг формальдегида в 100 мл ко-

нечного раствора. Соответственно, для анализа берут аликвотную часть образца, содержащую 0,1 мг-экв формальдегида. Детальная методика<sup>234</sup> анализа приведена в примере 9, в главе 12.

## VII. УГЛЕВОДНАЯ ФУНКЦИЯ

### А. Общие сведения

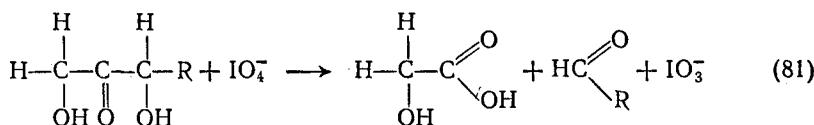
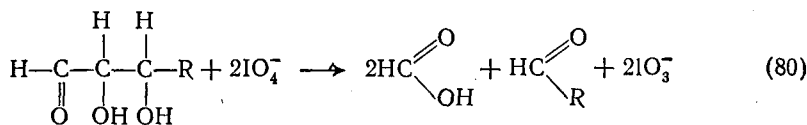
Углеводная функция характеризуется карбонильной группой, расположенной рядом с одной или несколькими гидроксильными группами  $\text{—CO—C(ОН)—C(ОН)—}$ . Эта функция рассматривается отдельно от карбонильной и гидроксильной функций в особом разделе по двум причинам: а) углеводы являются важным классом органических соединений, и их анализ часто требуется в заводских и биохимических лабораториях, а также в исследовательской работе по природным соединениям, б) хотя соседство карбонильной группы, по-видимому, не мешает определению гидроксильных групп<sup>235</sup> (см. раздел IV гл. 7), присутствие гидроксильных групп оказывает сильное влияние на анализ карбонильных групп. Например, карбонильную функцию в углеводах нельзя определять в виде оксимов, гидразонов и бисульфитных производных.

Методы определения углеводной функции, рассмотренные ниже, применимы также для  $\alpha$ -оксиальдегидов и  $\alpha$ -оксикетонов, но непригодны для  $\alpha$ -оксикислот и их сложных эфиров.

### Б. Методы, основанные на окислении

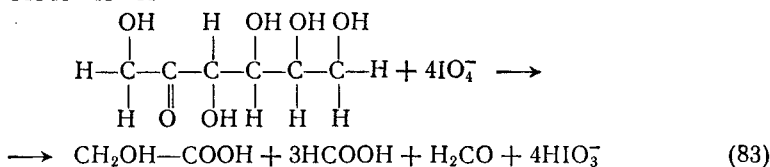
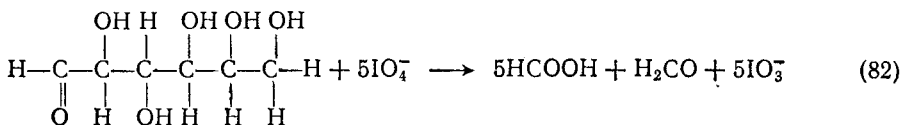
**1. Периодатное окисление.** Периодат калия (или натрия) является аналитическим реагентом, наиболее часто применяемым в последние годы при количественном исследовании углеводов. Впервые его использовали Флери и Ланж<sup>236</sup>, после того как Малапраде<sup>237</sup> открыл периодатное окисление 1,2-диолов (см. раздел IV-B-1 гл. 7). В литературе появились многочисленные данные о периодатном окислении углеводов, и по этому методу Боббиттом<sup>238</sup> был опубликован обширный обзор.

Альдозы окисляются периодатом, согласно уравнению (80), а кетозы расщепляются, как показано в уравнении (81):



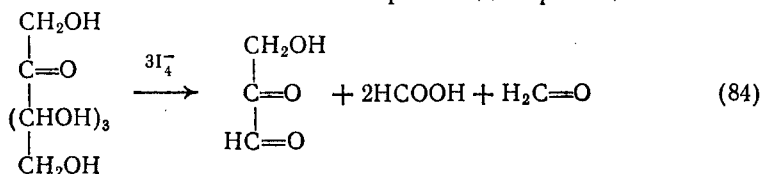
Образующиеся осколки молекулы углевода будут окисляться периодатом дальше лишь при наличии соседних гидроксильных групп. Так, для окисления глюкозы необходимо 5 эквивалентов

периодата [уравнение (82)], а фруктозы только 4 эквивалента этого реагента [уравнение (83)]:

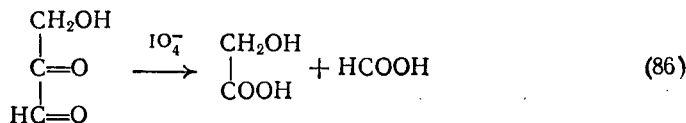
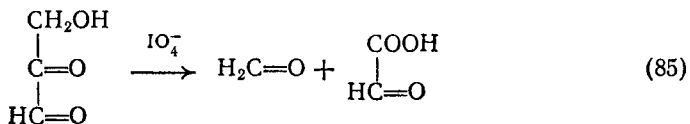


Следует отметить, что при определении углеводов гликолевая кислота  $\text{СН}_2\text{ОН}-\text{СООН}$  в условиях анализа далее не окисляется.

Для использования периодатного окисления при определении углеводной функции было предложено несколько методов. В одном из них к образцу добавляют известное количество периодата. Когда окисление завершено, избыток периодат-ионов определяют арсенитом натрия (микрометодику <sup>239</sup> см. в примере 11 в гл. 12). В другом методе <sup>240</sup> проводят спектрофотометрический анализ реакционной смеси до и после окисления. Уменьшение поглощения периодат-ионами после введения поправки на поглощение образующимися иодат-ионами пропорционально содержанию углеводной функции в исходном растворе. В еще одном методе определяют количество муравьиной кислоты, образовавшейся в процессе реакции. Так как это связано с определением образующегося продукта реакции, а не расходуемого реагента, этот метод должен быть более точным, чем первые два. Периодатное окисление бывает довольно сложным и может нарушаться стехиометрическое соотношение между продуктами реакции. Например, при периодатном окислении кетогексоз сначала происходит реакция:



но на следующей стадии могут происходить одновременно две реакции, приводящие к образованию разных веществ <sup>236</sup>:



Надо иметь в виду, что мольный эквивалент муравьиной кислоты, образующейся из кетозы, зависит от того, какая из реакций [уравнение (85) или (86)] преобладает. Тем не менее в контролируемых условиях все же могут быть получены количественные результаты. Так, Херст и сотр.<sup>241</sup> описали методику, по которой образец нагревают с метaperиодатом натрия в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 20 мин. После охлаждения избыток периодата разрушают, добавляя этиленгликоль, а муравьиную кислоту титруют 0,01 н. раствором гидроокиси натрия с метиловым красным в качестве индикатора. Выход муравьиной кислоты для различных углеводов приведен в табл. 6.4.

Таблица 6.4. Количество муравьиной кислоты, образующейся при периодатном окислении некоторых углеводов

Углевод	Количество кислоты, моль/моль	Углевод	Количество кислоты, моль/моль
Глюкоза	5	Ксилоза	4
Манноза	5	Рамноза	4
Галактоза	5	Фруктоза	3
Арабиноза	4	Сорбоза	3
Рибоза	4	Сахароза	1

**2. Окисление другими реагентами.** Шарма<sup>242</sup> предложил определять углеводы с помощью ионов церия оксидиметрически. Образец кипятят с известным количеством сульфата церия (IV) в серной кислоте. После окисления избыток ионов церия титруют раствором сульфата железа (II). Тот же автор утверждает<sup>243</sup>, что альдозы окисляются до муравьиной кислоты, а кетозы — до двуокиси углерода и воды. Если добавить небольшое количество солей хрома, то муравьиная кислота также окисляется до двуокиси углерода.

Миллер и Бэртон<sup>244</sup> определяли альдозы иодометрическим методом со спектрофотометрическим окончанием анализа. Образец окисляют 0,02 н. раствором иода, содержащим иодид калия и карбонат натрия. После выдерживания при температуре, зависящей от природы углевода, реакцию смесь подкисляют и определяют избыток иода, фотометрируя раствор при 480 нм. Йошимура и Кибоку<sup>245</sup> использовали в качестве окислителя гипобромит натрия в растворе гидроокиси натрия. Избыток гипобромита натрия после подкисления определяют, добавляя иодид калия и титруя раствором тиосульфата натрия. Следует отметить, что контроль экспериментальных условий совершенно необходим. Эти исследователи сообщают, что один эквивалент углевода восстанавливает два эквивалента гипобромита натрия в 6 н. растворе гидроокиси натрия за 4 мин при комнатной температуре. Однако то же соединение потребляет 6 эквивалентов реагента за 2 мин при температуре 100°C. Лаунер и Томимацу<sup>246</sup> окисляли углеводы хлоритом натрия в фосфатном буферном растворе. Избыток хлорита

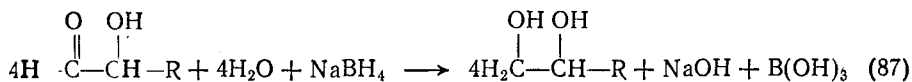
определяют, добавляя иодид калия, подкисленный непосредственно перед употреблением, и титруя выделившийся иод 0,005—0,02 н. раствором тиосульфата натрия. Эти исследователи сообщают, что хлорит натрия не дает постоянного стехиометрического отношения с альдегидными группами в реакциях с альдозами не потому, что альдоза может окисляться слишком глубоко, а потому, что, по-видимому, образуются неустойчивые промежуточные соединения, содержащие хлор и реагирующие с хлоритом в неодинаковой степени.

Феррицианид калия был использован в качестве окислителя несколькими исследователями. Хагедорн и Иенсен<sup>247</sup> кипятили образец с феррицианидом калия и действовали на избыток реагента иодидом калия с последующим титрованием выделившегося иода тиосульфатом натрия. О. и С. Шалесы<sup>248</sup> определяли исчезающий феррицианид фотоэлектрическим методом. Пашке<sup>249</sup> указывает, что количество поглощенного феррицианида строго пропорционально количеству присутствующей глюкозы даже в концентрированных растворах.

Ион меди(II) является самым распространенным окислителем при определении глюкозы в биохимических и клинических лабораториях. Колориметрические методы с использованием этого реагента даны ниже в разделе Г. Поттерат и Эшманн<sup>250</sup> описали комплексометрическую методику для макроанализа. Медь количественно осаждают в виде закиси меди, которую отфильтровывают и растворяют в азотной кислоте. Затем раствор подщелачивают водным аммиаком и титруют раствором ЭДТА. Рабега<sup>251</sup> рекомендует пользоваться тиосалицилатом меди(II) и иодометрическим определением избытка ионов меди. По калибровочной кривой, построенной для соответствующего углевода при содержании его от 2 до 10 мг, находят содержание углевода в неизвестном образце.

## В. Методы, основанные на восстановлении

Линдберг с сотр.<sup>252, 253</sup> в качестве восстановителя при определении углеводов применяли борогидрид натрия. Образец растворяли в воде и обрабатывали раствором борогидрида натрия. После завершения реакции избыток борогидрида определяли, измеряя объем водорода, выделяющегося при добавлении кислоты. Аналогичную методику описали Скелл и Крист<sup>254</sup>. Было установлено, что 1 моль монокарбонильного восстанавливающегося сахара потребляет 1 моль активного водорода в борогидриде натрия<sup>255</sup>:



Питт, Уэлан и Робертс<sup>256</sup> определяли степень полимеризации восстанавливающихся олигосахаридов с помощью борогидрида натрия. Пользуясь борогидридом калия в качестве восстановителя,

Брэгг и Хаф<sup>257</sup> обнаружили, что 3-О-замещенные альдозы и 4-О-замещенные кетогексозы восстанавливаются медленно вследствие пространственных затруднений. Общая микрометодика восстановления с использованием борогидридов щелочных металлов в качестве реагентов представлена в примере 33 в гл. 13.

### Г. Колориметрические методы

Определение сахара в биологических жидкостях всегда выполняется колориметрическим методом. Фолин и Ву<sup>258</sup> в 1919 г. разработали первую методику, по которой ионы  $\text{Cu(II)}$  восстанавливают до меди(I) под действием восстанавливающих сахаров. Затем ион меди(I) восстанавливает фосфорновольфрамовую кислоту в синий комплекс, который и определяют колориметрически. В литературе сообщаются многочисленные модификации этого метода<sup>259</sup>.

Диринг<sup>260</sup> описал микрометод определения целлюлозы, в котором на образец действуют гидроокисью натрия, а затем нагревают с серной кислотой. После этого измеряют поглощение при 520 *нм* и находят количество углевода по калибровочной кривой, построенной для глюкозы. Ваба с сотр.<sup>261</sup> превращал глюкозу в глюкозозон и определял желтую окраску его раствора. Шалленбергер и Мурс<sup>262</sup> проявляли окраску реагентом, содержащим сульфат и арсеномолибдат меди, и измеряли поглощение раствора при 500 *нм*.

Для колориметрических определений углеводов были предложены различные соединения ряда фенола. Среди этих реагентов, применяемых для определения восстанавливающихся сахаров, можно упомянуть фенол<sup>263</sup>, тимол<sup>264</sup>, орсин<sup>265, 266</sup> и флороглюцин<sup>267</sup>. Окраски меняются в пределах от желтой до коричневой, химизм процесса остался невыясненным. Ливингстон и др.<sup>268</sup> описали специфический метод определения фруктозы, основанный на появлении зеленого окрашивания при действии на образец концентрированной серной кислоты и фенола с последующим разбавлением ледяной уксусной кислотой.

В качестве колориметрических реагентов для углеводов применяют нитропроизводные: пикриновую<sup>269</sup>, 3,4-динитробензойную<sup>270</sup> и динитросалициловую<sup>271</sup> кислоты, а также 2,4-динитрофенилсульфон<sup>272</sup>. *n*-Аминосалициловую кислоту<sup>273</sup> и *o*-аминобифенил<sup>274</sup> используют для определения альдоз. Индол<sup>275</sup> образует окрашенный комплекс с фруктозой.

Для выяснения возможности использования в количественном анализе была исследована цветная реакция между антроном и углеводами. Хельберт и Браун<sup>276</sup> сообщают, что окраска неустойчива и меняется со временем и при изменении температуры. Поэтому необходим строгий контроль за экспериментальными условиями. Микроопределение восстанавливающих сахаров с использованием солей тетразолия, дающих окрашенные формазаны, было



описано Черонисом с сотр.<sup>277</sup>. Были описаны также методы микроопределения глюкозы и фруктозы с *n*-анизилтетразолиевым го-лубым.

#### Д. Разные методы

Углеводы можно определять биологическими методами<sup>278</sup>. Бактерии молочнокислого брожения вызывают полное сбраживание лактозы и сахарозы, но не действуют на мальтозу. *Saccharomycetes aspiculatus* сбраживает D-глюкозу, D-фруктозу и D-маннозу, но не действуют на сахарозу, галактозу и лактозу. Поэтому, применяя чистые культуры специально подобранных организмов, иногда удается сбраживать те или иные сахара в данной смеси и по изменению поляризации вычислять процентное содержание одного или более членов группы. Уайз и Аплин<sup>279</sup> определяли D-галактозу избирательным брожением с весовым окончанием.

Полярнографический метод определения углеводов описали Хаас и Линч<sup>280</sup>. Образец добавляют к раствору гидразинсульфата при  $pH = 2,3$ . Образуется гидразон, и полярнограф дает только одну волну гидразона. Майер и Исбелл<sup>281</sup> для определения концевых групп в углеводах использовали радиоактивность. Сахар нагревали с цианистым водородом, включающим <sup>14</sup>C, в запаянной трубке при 50—55 °C в течение 24 ч. Затем избыток цианистого водорода удаляли кипячением и определяли радиоактивность остатка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. H. Little, A. E. Martell, J. Phys. and Coll. Chem., **53**, 472 (1949).
2. W. M. D. Bryant, J. Mitchell jr., D. M. Smith, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1 (1940).
3. D. O. Hoffman, M. L. Wolfrom, Anal. Chem., **19**, 225 (1947).
4. J. Mitchell jr. Organic Analysis. Vol. 1. New York, 1953, p. 309.
5. D. H. Grangard, C. B. Purves, J. Am. Chem. Soc., **61**, 428 (1939).
6. H. Siegel, F. T. Weiss, Anal. Chem., **26**, 917 (1954).
7. E. Cianetti, Ann. chim. applicata, **38**, 360 (1948).
8. C. E. Bricker, H. R. Johnson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 400 (1945).
9. В. Г. Кульневич, Виноделие и виноградарство СССР, **15**, 17 (1955).
10. C. W. Hammond. Organic Analysis. Vol. 3, New York, 1956, p. 97.
11. D. M. Smith, W. M. D. Bryant, J. Mitchell jr., J. Am. Chem. Soc., **62**, 608 (1940); **63**, 1700 (1941).
12. Е. Н. Новикова, Л. Н. Петрова, ЖАХ, **12**, 534 (1957).
13. С. Р. А. Kappelmeier, W. R. van Goor, Verfdroniek, **21**, 136 (1948).
14. Г. В. Заваров, Зав. лаб., **21**, 791 (1955).
15. L. H. Greathouse, H. J. Janssen, C. H. Haydel, Anal. Chem., **28**, 357 (1956).
16. T. Somiza, J. Soc. Chem. Ind., **51**, 135T (1932).
17. A. Berger, M. Sela, E. Katchelski, Anal. Chem., **25**, 1554 (1953).
18. D. M. Smith, W. M. D. Bryant, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2452 (1936).
19. A. Patchornik, S. E. Rogozinski, Anal. Chem., **31**, 985 (1959).
20. J. B. Johnson, G. L. Funk, Anal. Chem., **27**, 1464 (1955).
21. S. Siggia, J. G. Hanna, Anal. Chem., **23**, 1717 (1951).
22. T. Ellerington, J. J. Nichols, Analyst, **82**, 233 (1957).
23. E. Berl, G. Lunge. Chemische-technische Untersuchungsmethoden. Bd. 3, 8 Aufl., Berlin, 1932, S. 770.

24. P. Sorensen, *Anal. Chem.*, **28**, 1318 (1956).
25. H. Roth, *Mikrochim. Acta*, **1958**, 767.
26. W. S. Calcott, F. L. English, O. C. Wilbur, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 942 (1925).
27. O. R. Gottlieb, *Ann. Ass. Brasil. Quim.*, **11**, 99 (1956).
28. C. K. Rosenbaum, J. H. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3366 (1930).
29. E. S. Whitford, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2939 (1925).
30. R. F. Goddu, N. F. Le Blanc, C. M. Wright, *Anal. Chem.*, **27**, 1251 (1955).
31. H. F. Liddell, B. Saviile, *Chem. a. Ind.*, **16**, 493 (1957).
32. J. S. Fritz, N. M. Lisicki, *Anal. Chem.*, **23**, 589 (1951).
33. M. Pesey, R. Willemart, *Bull. Soc. chim. France*, **15**, 479 (1948).
34. A. Patchornik, S. E. Rogozinski, *Anal. Chem.*, **31**, 985 (1959).
35. R. F. Goddu, N. F. Le Blanc, C. M. Wright, *Anal. Chem.*, **27**, 1251 (1955).
36. F. Wenzel, *Monatsch. Chem.*, **18**, 659 (1899).
37. B. Buděšinský, *Chem. Listy*, **50**, 1936 (1956).
38. J. Perkins, *J. Chem. Soc.*, **27**, 107 (1905).
39. J. Phillips, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 321 (1934).
40. A. F. Friedrich, A. Rappoport, *Biochem. Z.*, **251**, 432 (1932).
41. R. B. Bradbury, *Anal. Chem.*, **21**, 1139 (1949).
42. K. Freudenberg, W. Harder, *Ann.*, **433**, 230 (1923).
43. F. U. Vedetz, *Mikrochim. Acta*, **1**, 326 (1937).
44. A. J. Bailey, J. Robinson, *Mikrochem.*, **15**, 233 (1934).
45. R. A. Kuhn, H. Roth, *Ber.*, **66**, 1274 (1935).
46. R. A. Clark, B. E. Christensen, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 334 (1945).
47. M. L. Wolfrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 490 (1936).
48. E. P. Clark, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 487 (1936).
49. S. Sabetay, J. Sivadjian, *J. Pharm. Chim.*, **13**, 530 (1931).
50. L. Mazar, T. Meisel, *Anal. Chim. Acta*, **20**, 130 (1959).
51. J. F. Alicino, *Anal. Chem.*, **20**, 590 (1948).
52. S. Olsen, *Die Chemie*, **56**, 202 (1943).
53. A. Chaney, M. L. Wolfrom, *Anal. Chem.*, **28**, 1614 (1956).
54. A. Elek, R. A. Harte, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 267 (1936).
55. T. S. Ma, H. Gary, Unpublished work; H. Gary, Master's Thesis, Brooklyn College, 1960.
56. F. Pregl, A. Soltys, *Mikrochem.*, **7**, 1 (1929).
57. R. Kuhn, H. Roth, *Ber.*, **66**, 202 (1943).
58. E. Wiesenberger, *Mikrochem.*, **33**, 51 (1948).
59. D. M. Smith, J. Mitchell Jr., A. M. Billmeyer, *Anal. Chem.*, **24**, 1847 (1952).
60. A. Steyermark, E. E. Loeschauer, *J. Ass. Offic. Agr. Chemists*, **37**, 433 (1954).
61. W. Schöniger, H. Lieb, M. G. D. Ibrahim, *Mikrochim. Acta*, **1954**, 96.
62. T. S. Ma, R. Breyer, *Mikrochem. J.*, **4**, 484 (1960).
63. V. H. Tashinian, M. J. Baker, C. W. Koch, *Anal. Chem.*, **28**, 1304 (1956).
64. H. Tani, A. Nara, *J. Pharm. Soc. Japan*, **74**, 1399 (1954).
65. T. S. Ma, H. Gary, Unpublished work.
66. G. Kainz, *Mikrochem.*, **35**, 89 (1950).
67. J. B. Niederl, V. Niederl, *Micromethods of Quantitative Organic Analysis*. 2nd ed., New York, 1942, p. 257.
68. A. Steyermark, *Quantitative Organic Microanalysis*. Philadelphia, 1951, p. 244.
69. S. Mizukami, T. Ieki, C. Koyama, *J. Pharm. Soc. Japan*, **76**, 465 (1956).
70. A. S. Inglis, *Mikrochim. Acta*, **1958**, 228.
71. H. Spingler, F. Market, *Mikrochim. Acta*, **1959**, 122.
72. J. L. Reissig, J. L. Strominger, L. F. Lefoir, *J. Biol. Chem.*, **217**, 959 (1955).
73. E. A. McComb, R. M. McCready, *Anal. Chem.*, **29**, 819 (1957).

74. N. D. Cheronis, J. B. Entrikin, *Semimicro Qualitative Organic Analysis*. New York, 1957, p. 229.
75. S. Zeisel, *Monatsch. Chem.*, **6**, 989 (1885).
76. F. Pregl. *Quantitative Organic Microanalysis*. Philadelphia, 1924.
77. M. Večeřa, A. Spěvák, *Collection*, **24**, 413 (1959).
78. L. Brancone. Private communication.
79. A. Steyermark, *Anal. Chem.*, **20**, 368 (1948).
80. E. P. Samsel, J. A. McHard, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 750 (1942).
81. M. Ware, *Mikrochem.*, **2**, 352 (1930).
82. W. Kirsten, S. E. Rogozinsky, *Mikrochim. Acta*, **1955**, 786.
83. Г. Д. Нессонова, Е. К. Погосьянц, *Зав. лаб.*, **24**, 953 (1958).
84. B. E. Christensen, L. Friedman, Y. Sato, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 276 (1941).
85. E. P. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1479 (1929).
86. С. В. Сявцилло, Е. А. Бондаревская, *ЖАХ*, **11**, 613 (1956).
87. R. Belcher, J. E. Fildes, A. J. Nutten, *Anal. chim. acta*, **13**, 16 (1955).
88. H. G. Arlt, K. Sarkanen, *Anal. Chem.*, **28**, 1502 (1956).
89. A. W. Billitzer, *Lab. Practice*, **7**, 289 (1958).
90. T. S. Ma, R. T. Schenck, *Mikrochem.*, **40**, 245 (1953).
91. M. F. Furter, *Helv. chim. acta*, **21**, 1144 (1938).
92. B. M. Shaw, *Soc. Chem. Ind.*, **66**, 147 (1947).
93. Z. Ditrych, H. Rejhoř, V. Ulbrich, *Chem. Listy*, **49**, 869 (1955).
94. J. A. Kuck, *Mikrochem.*, **36-37**, 65 (1951).
95. H. S. Clark, Private communication.
96. G. F. Yohe et al., *Trans. Illinois State Acad. Sci.*, **43**, 75 (1950).
97. A. S. Inglis, *Mikrochim. Acta*, **1957**, 677.
98. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Silver, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4987.
99. D. P. Rigakos, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3903 (1931).
100. B. E. Christensen, A. King, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 194 (1936).
101. B. F. Wright, E. V. White, *Can. J. Res.*, **14**, 427 (1936).
102. F. Neuman, *Ber.*, **70**, 734 (1937).
103. F. Vieböck, A. Schwappach, *Ber.*, **63**, 2818 (1930).
104. E. P. Clark, *J. Ass. Offic. Agr. Chemists*, **15**, 136 (1932); **22**, 100, 622 (1939).
105. L. Kahovec, *Mikrochem.*, **14**, 341 (1934).
106. T. White, *Analyst*, **68**, 366 (1943).
107. A. Elek, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 174 (1939).
108. A. Steyermark et al., *Anal. Chem.*, **28**, 112 (1956).
109. A. Steyermark, *J. Ass. Offic. Agr. Chemists*, **39**, 401 (1956).
110. T. S. Ma, O. Phillips. Unpublished work.
111. E. Wiesenberger, *Mikrochem.*, **33**, 51 (1947).
112. A. Steyermark, *Anal. Chem.*, **20**, 368 (1948); *Quantitative Organic Microanalysis*. Philadelphia, 1951, p. 233.
113. K. H. Slotta, G. Haberland, *Ber.*, **65**, 127 (1932).
114. A. A. Houghton, H. A. B. Wilson, *Analyst*, **69**, 363 (1944); **70**, 19 (1945).
115. P. O. Bethge, O. T. Carlson, *Anal. chim. acta*, **15**, 279 (1956).
116. A. J. Bailey, *Anal. Chem.*, **14**, 181 (1942).
117. D. O. Hoffman, M. L. Wolfrom, *Anal. Chem.*, **19**, 225 (1947).
118. F. Pregl, H. Roth. *Die quantitative organische Mikroanalyse*. 7 Aufl., Wien, 1958, S. 247.
119. H. Friedrich, *Z. physiol. Chem.*, **163**, 141 (1927).
120. E. P. White, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 207 (1944).
121. A. E. Heron, R. H. Reed, H. E. Stagg, H. Watson, *Analyst*, **79**, 671 (1954).
122. M. Večeřa, A. Spěvák, *Chem. Listy*, **52**, 1520 (1958); L. Filipović, Z. Stefanac, *Croat. Chim. Acta*, **30**, 149 (1958).
123. T. S. Ma, M. M. Schachter, Unpublished work; M. M. Schachter. Master's Thesis. Brooklyn College of the City University of New York, 1962.
124. F. Pregl. *Die quantitative organische Mikroanalyse*. 3 Aufl., Berlin, 1930; H. Roth. *Quantitative Organic Microanalysis of F. Pregl*. Philadelphia, 1937, p. 175.

125. T. Mitsui, *Microchem. J. Symposium Series*, **2**, 571 (1962).
126. M. Fukuda, *J. Pharm. Soc. Japan*, **77**, 934 (1957); **78**, 83 (1958).
127. F. Vieböck, C. Brecher, *Ber.*, **63**, 3207 (1930).
128. W. C. Easterbrook, J. B. Hamilton, *Analyst*, **78**, 551 (1953); F. Franzen, K. Eysell, H. Hack, *Mikrochim. Acta*, **1954**, 708.
129. R. Belcher, M. K. Bhatti, T. S. West, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4480.
130. A. Kirpal, T. Buhn, *Ber.*, **47**, 1084 (1914).
131. K. Bürger, F. Balaz, *Angew. Chem.*, **54**, 58 (1941).
132. R. H. Cundiff, P. C. Markunas, *Anal. Chem.*, **33**, 1208 (1961).
133. K. Takiura, Y. Takino, S. Harada, *J. Pharm. Soc. Japan*, **76**, 1328 (1956).
134. A. Friedrich, *Mikrochem.*, **7**, 185 (1929).
135. W. Küster, W. Maag, *Z. physiol. Chem.*, **127**, 190 (1923).
136. G. Gran, *Svensk Papperstidning*, **57**, 702 (1954).
137. F. F. Makens, R. L. Lothringer, R. A. Donia, *Anal. Chem.*, **31**, 1265 (1959).
138. S. Ventalier, F. Martin, *Chim. anal.*, **40**, 80 (1958).
139. E. V. Rudloff, *Anal. Chim. Acta*, **16**, 294 (1957).
140. R. L. Huang, K. T. Lee, *Anal. Chem.*, **27**, 1030 (1955).
141. H. Gysel, *Mikrochim. Acta*, **1954**, 743.
142. A. Kirpal, *Ber.*, **41**, 819 (1908).
143. E. P. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1479 (1929).
144. A. P. Mathus, M. J. Pro, *Anal. Chem.*, **27**, 1662 (1955).
145. M. Langejan, *Pharm. Weekbl.*, **92**, 667 (1957).
146. A. P. Alexander, P. Y. Bourne, D. S. Littleball, *Anal. Chem.*, **27**, 105 (1955).
147. P. Brown, A. L. Smith, *Anal. Chem.*, **30**, 549 (1958).
148. S. Siggia, A. C. Starke, J. J. Garis jr., C. R. Stahl, *Anal. Chem.*, **30**, 115 (1958).
149. J. Mitchell jr., *Organic Analysis*. Vol. 1, New York, 1953, p. 243.
150. S. Pinchas, *Anal. Chem.*, **27**, 2 (1955).
151. R. C. Stillman, R. M. Reed, *Perfum. Essent. Oil Record*, **23**, 228 (1932).
152. M. Sawamura, *Kogyo*, **21**, 40 (1952).
153. D. M. Smith, J. Mitchell jr., *Anal. Chem.*, **22**, 750 (1950).
154. A. Trozzolo, E. Lieber, *Anal. Chem.*, **22**, 764 (1950).
155. L. D. Metcalfe, A. A. Schnitz, *Anal. Chem.*, **27**, 138 (1955).
156. M. H. Hashmi, *Anal. chim. acta*, **17**, 383 (1957).
157. H. R. Roe, J. Mitchell jr., *Anal. Chem.*, **23**, 1758 (1951).
158. R. L. Maute, M. L. Owens jr., *Anal. Chem.*, **28**, 1312 (1956).
159. T. S. Ma, R. Schnetzinger. Unpublished data; R. Schnetzinger. Master's Thesis. Brooklyn College, 1959.
160. T. Higuchi, C. H. Barnstein, *Anal. Chem.*, **28**, 1022 (1956); J. S. Fritz, S. S. Yamamura, E. C. Bradford, *Anal. Chem.*, **31**, 260 (1959).
161. J. E. Ruch, J. B. Johnson, F. E. Critchfield, *Anal. Chem.*, **33**, 1566 (1961).
162. J. Mitchell jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 573 (1941).
163. E. E. Vonesch, O. Guagnini, *Ar. Asoc. Quim. Argentina*, **43**, 185 (1955).
164. S. Veibel, I. G. K. Andersen, *Anal. chim. acta*, **14**, 320 (1956).
165. H. Sasuga, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **59**, 1117 (1956).
166. H. A. Iddles, A. W. Low, B. D. Rosen, R. T. Hart, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 102 (1939).
167. H. B. Hughes, *J. Biol. Chem.*, **140**, 21 (1941).
168. F. F. V. Falkenhausen, *Z. anal. Chem.*, **99**, 241 (1934).
169. M. Bano-Raffel, G. Jacini, *Olii Min.*, **33**, 381 (1956); D. J. Barke, E. R. Cole, *J. Appl. Chem.*, **5**, 477 (1955).
170. G. Petit, *Bull. Soc. chim. France*, **15**, 141 (1948).
171. N. D. Cheronis, V. M. Levey, *Microchem. J.*, **1**, 224 (1957).
172. M. F. Pool, A. A. Klose, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **28**, 214 (1951).
173. G. F. Lappin, L. C. Clark, *Anal. Chem.*, **23**, 541 (1951).

174. J. R. Stone, N. J. Bundell, *Anal. Chem.*, **23**, 770 (1951).
175. P. Toren, B. J. Heinrich, *Anal. Chem.*, **27**, 1986 (1955).
176. F. H. Lohman, *Anal. Chem.*, **30**, 972 (1958).
177. M. Rothe, I. Voigt, *Ernährungsforschung*, **2**, 444 (1957).
178. H. Lieb, W. Schöniger, E. Schivizhoffen, *Mikrochim. Acta*, **35**, 407 (1950).
179. A. Berka, J. Zýka, *Chem. Listy*, **50**, 831 (1956).
180. W. Schöniger, H. Lieb, K. Gassner, *Mikrochim. Acta*, **1953**, 434.
181. T. S. Ma, J. Logun, P. P. Mazzella, *Microchem. J.*, **1**, 67 (1957).
182. M. Keeney, *Anal. Chem.*, **29**, 1489 (1957).
183. L. Fuchs, *Scientia Pharm.*, **16**, 50 (1948).
184. S. Siggia, C. R. Stahl, *Anal. Chem.*, **27**, 1975 (1955).
185. J. H. Yoe, L. C. Reid, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 238 (1941).
186. C. Duval, N. D. Xuong, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 47 (1955).
187. O. Manno, S. Pfeifer, *Mikrochim. Acta*, **1958**, 630.
188. C. Duval, N. D. Xuong, *Mikrochim. Acta*, **1956**, 747.
189. Cm. обзор M. A. Joslyn, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 364 (1938).
190. A. Seyewetz, J. Bardin, *Bull. Soc. chim.*, **33**, 1000 (1905).
191. S. Siggia, W. Maxey, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **19**, 1023 (1947).
192. M. Ripper, *Monatsh. Chem.*, **21**, 1079 (1900).
193. J. F. C. Lucas, *Rev. Cienc. Apl. (Madrid)*, **8**, 103 (1954).
194. I. R. Hunter, E. F. Potter, *Anal. Chem.*, **30**, 293 (1958).
195. E. Schulek, L. Maros, *Acta chim. Hungar*, **17**, 369 (1958).
196. F. Strnad, *Chem. Listy*, **46**, 16 (1949).
197. A. Soltys, *Mikrochem.*, **20**, 107 (1936).
198. K. Fischbeck, L. Neundenbel, *Z. anal. Chem.*, **104**, 81 (1936).
199. J. Petráček, M. Večeřa, *Chem. Listy*, **51**, 1686 (1957).
200. E. N. Malmberg, B. Weinstein, D. O. Fishel, R. A. Krause, *Mikrochim. Acta*, **1959**, 210.
201. T. Higuchi, C. J. Lintner, R. H. Schleif, *Science*, **111**, 63 (1950).
202. E. H. Jensen, W. A. Struck, *Anal. Chem.*, **27**, 271 (1956).
203. E. H. Jensen, *A Study of Sodium Borohydride*. Copenhagen, 1954.
204. M. Sobotka, H. Trutnovsky, *Microchem. J.*, **3**, 211 (1959).
205. T. S. Ma, B. Scheinthal. Unpublished work; see B. Scheinthal. *Master's Thesis*. Brooklyn College, 1961.
206. I. Simonyi, G. Tokár, G. Gál, *Acta chim. Hungar*, **10**, 217 (1956).
207. G. Borchardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2171 (1937).
208. J. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 697 (1944).
209. И. А. Коршунов, *Зав. лаб.*, **16**, 144 (1950).
210. P. Zuman, *Nature*, **165**, 485 (1950).
211. R. H. Boyd, A. P. Amell, *Anal. Chem.*, **28**, 1280 (1956).
212. H. C. Bailey, J. H. Knox, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2741.
213. J. Mitchell jr., D. M. Smith, *Anal. Chem.*, **22**, 746 (1950).
214. S. Siggia, E. Segal, *Anal. Chem.*, **25**, 640 (1953).
215. J. E. Ruch, J. B. Johnson, *Anal. Chem.*, **28**, 69 (1956).
216. M. Yamagishi, M. Yokoo, S. Inoue, *J. Pharm. Soc. Japan*, **75**, 1384 (1956).
217. M. F. Hawthorne, *Anal. Chem.*, **28**, 540 (1956).
218. D. Ceaulescu, *Stud. Cerset Chim. Cluj*, **8**, 291 (1958).
219. S. Bose, *J. Indian Chem. Soc.*, **34**, 739 (1957); *Anal. Chem.*, **30**, 1526 (1958).
220. Б. Н. Афанасьев, *Зав. лаб.*, **15**, 1271 (1949).
221. H. Siegel, F. T. Weiss, *Anal. Chem.*, **26**, 917 (1954).
222. R. L. Maute, M. L. Owens jr., *Anal. Chem.*, **28**, 1312 (1956).
223. J. P. Critchley, J. Friend, T. Swain, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 596.
224. G. E. Goltz, D. N. Glew, *Anal. Chem.*, **29**, 816 (1957).
225. K. C. Grover, R. C. Mehrotra, *Z. anal. Chem.*, **160**, 274 (1958).
226. S. Dal Nogare, T. O. Norristo, J. Mitchell jr., *Anal. Chem.*, **23**, 1473 (1951).
227. V. Sedivec, *Chem. Listy*, **51**, 63 (1957).
228. P. W. Clutterbuck, F. Reuter, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1467.

229. L. O'Daniel, C. B. Parsons, *Oil a. Soap*, **20**, 72 (1943).
230. A. Harjanne, *Suomen Kem.*, **28**, 37 (1955).
231. K. W. Taylor, M. I. H. Smith, *Analyst*, **80**, 607 (1955).
232. W. Seaman, J. T. Woods, E. A. Massad, *Anal. Chem.*, **19**, 250 (1947).
233. F. Feigl, *Spot Tests in Organic Analysis*, 4th ed., Amsterdam, 1956, p. 241.
234. C. E. Bricker, H. R. Johnson, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 400 (1945).
235. B. E. Christensen, R. A. Clark, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 265 (1945).
236. P. F. Fleury, J. Lange, *Compt. rend.*, **195**, 1395 (1932); *J. Pharm. Chim.* [8], **17**, 107 (1933).
237. L. Malaprade, *Compt. rend.*, **186**, 382 (1928); *Bull. Soc. chim.* [4], **43**, 683 (1928).
238. J. M. Bobbitt, *Advances in Carbohydrate Chemistry*. Vol. 11, New York, 1956, p. 1.
239. T. S. Ma, H. L. Moss. Unpublished work; H. L. Moss. Master's Thesis. Brooklyn College, 1958.
240. G. O. Aspinall, R. J. Ferrier, *Chem. Ind. (London)*, **1957**, 1216.
241. A. E. Flood, E. L. Hirst, J. K. N. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 679; E. L. Hirst, J. K. N. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1659.
242. N. N. Sharma, *Anal. Chim. Acta*, **14**, 423 (1956).
243. N. N. Sharma, *Z. anal. Chem.*, **154**, 340 (1957).
244. G. L. Miller, A. L. Burton, *Anal. Chem.*, **31**, 1790 (1959).
245. C. Yoshimura, M. Kiboku, *J. Chem. Soc. Japan*, **77**, 1546 (1956).
246. H. F. Launer, Y. Tomimatsu, *Anal. Chem.*, **31**, 1385, 1569 (1959).
247. H. C. Hagedorn, B. N. Jensen, *Biochem. Z.*, **135**, 46 (1923).
248. O. and S. Schales, *Arch. Bioch.*, **8**, 285 (1945).
249. E. Paschke, *Mikrochim. Acta*, **1955**, 983.
250. M. Potterat, H. Eschmann, *Ann. Falsif.*, **49**, 464 (1956).
251. C. Rabega, *An. Univ. «C. I. Parhon» Bucuresti, Ser. Stiinf Nat.*, **1956**, 57.
252. B. Lindberg, A. Missiorny, *Svensk. Papperstidn.*, **55**, 13 (1952).
253. B. Lindberg, O. Theander, *Svensk. Papperstidn.*, **57**, 83 (1954).
254. P. S. Skell, J. G. Crist, *Nature*, **173**, 401 (1954).
255. P. S. Skell, J. G. Crist, M. T. Tornascouc, *Ind. Sugar J.*, **49**, 61 (1954).
256. S. Peat, W. J. Whelan, J. G. Roberts, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2258.
257. P. D. Bragg, L. Hough, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4347.
258. O. Folin, H. Wu, *Biochem. J.*, **38**, 110 (1919); **41**, 367 (1920).
259. H. Varley, *Practical Clinical Biochemistry*. New York, 1954.
260. G. G. Dearing, *Nature*, **179**, 579 (1957).
261. N. Wahba, S. Hanna, M. M. El-Sadr, *Analyst*, **81**, 430 (1956).
262. R. S. Shallenberger, R. G. Moores, *Anal. Chem.*, **29**, 27 (1957).
263. M. Dubois et al., *Anal. Chem.*, **28**, 350 (1956).
264. J. Tillmans, K. Philippi, *Biochem. Z.*, **215**, 36 (1929).
265. M. Sorensen, G. Haugaavo, *Biochem. Z.*, **260**, 247 (1933).
266. H. Fisher, R. G. Hansen, H. W. Norton, *Anal. Chem.*, **27**, 857 (1955).
267. N. O. Lindh, *Ark. Kemi*, **10**, 569 (1957).
268. E. M. Livingston, R. K. Maurmeyer, A. Worthman, *Microchem. J.*, **1**, 261 (1957).
269. E. Kestermann, *Deut. Med. Wochschr.*, **55**, 1586 (1929).
270. T. Takemoto, K. Daigo, T. Takai, *J. Pharm. Soc. Japan*, **75**, 1024 (1955).
271. G. L. Miller, *Anal. Chem.*, **31**, 426 (1959).
272. D. H. E. Taltje, *Pharm. Weekbl.*, **93**, 245 (1958).
273. J. Ek, E. Hultman, *Scand. J. Clin. a. Lab. Invest.*, **9**, 315 (1957).
274. R. E. Tinell, C. P. J. Glaudemans, A. L. Currie, *Anal. Chem.*, **28**, 1916 (1956).
275. M. J. Karvonen, M. Malm, *Scand. J. Clin. a. Lab. Invest.*, **7**, 305 (1955).
276. J. R. Helbert, K. D. Brown, *Anal. Chem.*, **27**, 1791 (1955); **28**, 1098 (1956).

277. N. D. Cheronis et al., Mikrochim. Acta, 1956, 935; 1957, 49; E. M. Livingston, Microchem. J., 1, 265 (1957).  
 278. C. A. Browne, F. W. Zerban. Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis, 3rd ed., New York, 1948, p. 485.  
 279. L. F. Wise, J. W. Appline, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 28 (1944).  
 280. J. W. Haas, C. C. Lynch, Anal. Chem., 29, 479 (1957).  
 281. J. D. Mayer, H. S. Isbell, Anal. Chem., 30, 1975 (1958).

## ГЛАВА 7

# КИСЛОРОДНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ ЧАСТЬ II

## I. КАРБОКСИЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ

### A. Общие сведения

Карбоксильная функция —COOH — реакционноспособная группа, характерная для огромного большинства органических кислот. Так как эта группа легко отдает протон основанию, самым прямым методом ее определения является кислотно-основное титрование. Кроме того, часто бывают полезны и иные методы, основанные не на кислотно-основных реакциях, особенно если образец загрязнен другими веществами с кислотными свойствами или если алкалиметрическое титрование почему-нибудь затруднено; настоящая глава посвящена преимущественно таким методам.

### B. Методы, основанные на кислотных свойствах

Определение карбоксильной функции титрованием раствором щелочи возможно во многих случаях. Однако следует иметь в виду, что карбоновые кислоты представляют собою, как правило, слабые кислоты с  $K_a = 10^{-5} - 10^{-6}$  (см. табл. 3.3). Кислотность полифункциональных карбоновых кислот зависит от других функций, присутствующих в молекуле, как это показано в табл. 7.1.

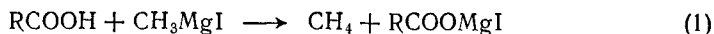
Таблица 7.1. Влияние замещающей функциональной группы на активность карбоновых кислот в водных растворах

Кислота	Константа диссоциации	Кислота	Константа диссоциации
Уксусная	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Бензойная	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Хлоруксусная	$1,55 \cdot 10^{-3}$	<i>n</i> -Аминобензойная	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Аминоуксусная	$1,7 \cdot 10^{-10}$	<i>n</i> -Нитробензойная	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Стеариновая	$1,4 \cdot 10^{-5}$	<i>n</i> -Оксibenзойная	$2,9 \cdot 10^{-5}$

Поэтому титрование в водной среде бывает успешным только для небольшого числа карбоновых кислот, и выбор способа титрования зависит от типа анализируемого соединения. Это особенно справед-

ливо при проведении микроопределений с количествами вещества порядка 0,1 мг-экв при использовании 0,1 н. растворов оснований. Подробное описание принципов и техники аналитических методов, основанных на кислотно-основных реакциях, дано в разделе, посвященном определению кислотной функции (раздел I гл. 11).

Протон карбоксильной функции можно определять также и в приборах для анализа активного водорода с использованием реактива Гриньяра:



Пользоваться алюмогидридом лития не рекомендуется, так как этот реагент может частично восстанавливать карбоксильную группу. Подробнее такие методы описаны в разделах II-A и II-B гл. 11.

### В. Методы, основанные на декарбоксилировании

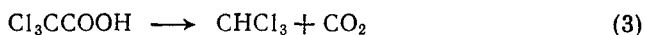
Реакция декарбоксилирования карбоновой кислоты идет по уравнению:



Механизм этой реакции изучен многими исследователями<sup>1</sup>. Легкость декарбоксилирования возрастает при соседстве карбоксильной группы с такими группами, как карбонильная, гидроксильная и нитро-группа. Были опубликованы подробные данные по декарбоксилированию муравьиной<sup>2</sup>, щавелевой<sup>3</sup>, малоновой<sup>4</sup> и уроновых<sup>5</sup> кислот. Аналитический метод может быть создан только в том случае, если реакция идет до конца.

**1. Титриметрические методы.** Были описаны титриметрические методы определения уроновых кислот<sup>6</sup>. Андерсон предложил нагревать образец с 35 мл 19%-ной соляной кислоты в течение 2,5 ч. Выделяющуюся двуокись углерода вытесняют током азота и поглощают 0,05 н. раствором гидроокиси бария. Избыток щелочи обратно титруют 0,05 н. соляной кислотой. Малисса предложил кондуктометрический метод автоматического титрования двуокиси углерода.

Трихлоруксусную кислоту можно определять<sup>7</sup> нагреванием с известным количеством серной кислоты при 100 °С:



Избыток серной кислоты определяют титрованием раствором гидроокиси натрия.

**2. Газометрические методы.** Хубачер<sup>8</sup> описал прибор для микроопределения карбоксильных групп ароматических кислот. Образец нагревают в колбе и образующуюся двуокись углерода измеряют манометрически. Этот метод был приспособлен<sup>9</sup> для анализа образца в количестве 0,1 мг-экв и распространен на другие карбоновые кислоты. Кроме манометрического измерения количества двуокиси углерода, была разработана количественная



газохроматографическая методика (см. пример 44 в гл. 13), которая более специфична, так как одновременно дает возможность подтвердить, что выделяющийся газ действительно является двуокисью углерода.

### Г. Методы, основанные на этерификации

Реакцией этерификации нельзя пользоваться для определения карбоксильной функции, измеряя количество поглотившегося спирта. Однако можно титровать воду, образующуюся при этерификации. Митчелл, Смит и Брайант<sup>10</sup> описали макрометод, в котором карбоновую кислоту этерифицируют метанолом в присутствии трехфтористого бора:



Количество образующейся воды определяют титрованием реактивом Фишера. Применяя прибор (рис. 7.1), позволяющий исключить влияние атмосферной влаги на анализ, можно использовать этот метод для микроопределения<sup>11</sup>. Прибор состоит из специальной микробюретки<sup>12</sup> 6, присоединенной через стеклянный шлиф к реакционному сосуду 1, содержащему метанол. Образец взвешивают в платиновой лодочке и вводят в реакционный сосуд с помощью шприца. Реакционную смесь нагревают на электроплитке. По окончании реакции раствор

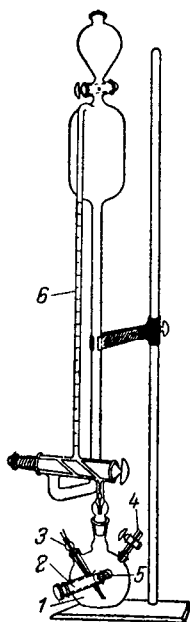


Рис. 7.1. Прибор для аквиметрических определений:

1—реакционный сосуд; 2—4—отводные трубки; 5—микролодочка; 6—микробюретка.

охлаждают до комнатной температуры и образующуюся воду определяют биамперметрическим титрованием. Этот метод не рекомендуется для определения ароматических кислот.

### Д. Разные химические методы

**1. Оксидиметрические методы.** Многие легко окисляющиеся карбоновые кислоты можно определять оксидиметрически. Стандартным методом определения щавелевой, винной, лимонной и яблочной кислот является титрование раствором перманганата калия<sup>13</sup>. Поскольку реакция связана с окислением всей молекулы, а не только карбоксильной функции, для каждого анализируемого соединения приходится отдельно убеждаться в сохранении стехиометрии.

Для определения миндальной кислоты Берка<sup>14</sup> применил тетраацетат свинца. Избыток реагента он определял обратным титрова-

нием гидрохиноном с использованием ферроина в качестве индикатора.

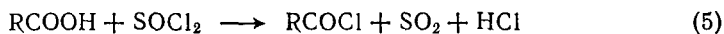
Ишибаши и сотр.<sup>15</sup> предложили метод определения щавелевой, малоновой, винной, лимонной и салициловой кислот с пирофосфатом марганца. Однако эти реакции не стехиометричны, хотя авторы утверждали, что результаты воспроизводятся.

**2. Весовые методы.** Для анализа карбоновых кислот, образующих нерастворимые соли, можно воспользоваться весовым определением. Обычно применяют соли свинца, магния, кальция, бария и серебра<sup>16</sup>. Следует отметить, что серебряные соли некоторых кислот иногда взрываются, если их сушить при нагревании, и поэтому обращаться с ними надо осторожно.

**3. Специальные методы определения  $\alpha$ -аминокислот.** Некоторые  $\alpha$ -аминокислоты количественно превращаются в альдегиды под действием нингидрина. Эта реакция была использована для газохроматографического определения нелетучих аминокислот<sup>17</sup>. Другой возможностью для разработки метода определения могло бы быть разложение аминокислот в соответствующие амины, но эта реакция не количественна.

## Е. Колориметрические методы

Прямого метода колориметрического определения карбоксильной функции не существует. Однако карбоновую кислоту можно определить колориметрически, если превратить ее в соответствующий хлорангидрид<sup>18</sup>:



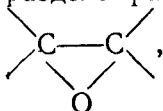
Затем хлорангидрид определяют, переводя в железо-гидроксаматный комплекс (см. раздел VI гл. 3).

В литературе описаны колориметрические методы определения некоторых карбоновых кислот. Например, лимонную кислоту можно определять бромированием с образованием пентабромацетона, который дает окрашивание с тиомочевинной<sup>19</sup>.

## II. ЭПОКСИДНАЯ ФУНКЦИЯ

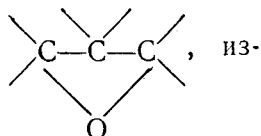
### А. Общие сведения

Эпоксидная функция имеет циклическое строение и содержит один атом кислорода и два или более атомов углерода. В этом разделе рассматриваются главным образом трехчленные циклы



обычно называемые 1,2-эпокси-,  $\alpha$ -эпокси- или

оксирановой группой, и четырехчленные циклы

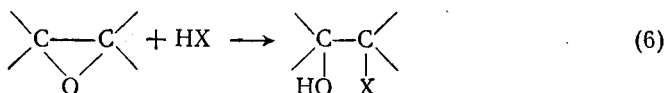


вестные под названием 1,3-эпокси-,  $\beta$ -эпокси- или оксетановой группы. Насыщенные пяти- и шестичленные циклы (фурановые и пирановые кольца) являются устойчивыми структурами и, следовательно, непригодны для функционального анализа, хотя тетрагидрофуран и определяют расщеплением его гетероциклического скелета<sup>20</sup>. Однако  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные 1,4- и 1,5-эпоксиды легко подвергаются гидролизу с образованием алифатических альдегидов или кетонов.

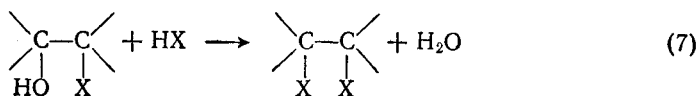
Исчерпывающий обзор методов определения 1,2-эпоксидов, включающий литературу до 1952 г., был опубликован Юнгникелем с сотр.<sup>21</sup>. Анализ эпоксидных смол был рассмотрен в обзоре<sup>22</sup>. Следует иметь в виду, что почти все методы определения эпоксисоединений, описанные в этих обзорах, относятся к анализу в макромасштабе с использованием 1 или более мг-экв вещества. В литературе встречается очень немного микрометодов.

## Б. Методы, основанные на расщеплении и присоединении

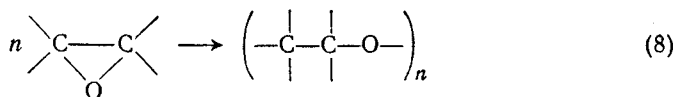
**1. Реакция с кислотой.** Реакция между эпокси-группой и кислотой может быть выражена следующим уравнением:



Обычно применяют галогенводородные кислоты, а потому конечным продуктом является галогенгидрин. Так как гидроксильная группа в нем имеет очень слабые кислотные свойства, а связанный с молекулой атом галогена не способен к ионизации, эпоксидные соединения можно анализировать, определяя либо уменьшение кислотности, либо исчезновение галогенид-ионов. Следует, однако, отметить, что реакция происходит не мгновенно и ее скорость зависит от концентрации реагентов. Например, было найдено, что окись стирола дает хлоргидрин с количественным выходом, если взять 0,1 н. соляную кислоту и 1 мг-экв анализируемого соединения, но результаты становятся ненадежными, а реакция идет не полностью при работе с 0,1 мг-экв образца и 0,01 н. кислотой<sup>23</sup>. Зарембо<sup>24</sup> сообщает, что определения эпоксидной группы были неудачными, если применяемую кислоту разбавляли более чем до 0,05 н. Возможны также две побочные реакции: реакция между галогенгидрином и галогенводородной кислотой:



и полимеризация эпоксида:



Эти две побочные реакции имеют тенденцию компенсировать друг друга, однако они могут проходить и в неодинаковой степени.

*а. Прямое титрование галогенводородной кислотой.* Дурбетаки<sup>25</sup> описал макрометодику, в которой эпоксидное соединение растворяют в бензоле или хлорбензоле и прямо титруют 0,1 н. раствором бромистоводородной кислоты в ледяной уксусной кислоте. Конечную точку титрования можно определить потенциометрически или пользуясь кристаллическим фиолетовым в качестве индикатора. Ошибка определения составляет, по сообщению автора,  $\pm 0,4\%$  для образцов порядка 300—600 мг. Этот метод не был переведен в микромасштаб.

*б. Обратное титрование.* Определение избытка галогенводородной кислоты обратным титрованием раствором щелочи является наиболее обычным методом анализа эпоксидов. Микрометодика, применяемая для анализа 2 мг эпоксидного кислорода, была описана Хеннартом и Мерлиным<sup>26</sup>; в ней используется неводная среда. Образец помещают в склянку с пробкой и добавляют 0,2 н. раствор хлористого водорода в смеси четыреххлористого углерода и диизопропилового эфира. После выдерживания реакционной смеси в течение 6 ч избыток кислоты обратно оттитровывают 0,2 н. раствором ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте с метиловым фиолетовым в качестве индикатора. Имеется сообщение<sup>27</sup> о полумикроопределении эпоксидов в высыхающих маслах при навесках порядка 100 мг. В качестве растворителя используется диоксан, и к образцу добавляют 1%-ный раствор соляной кислоты в диоксане. Через 10 мин вводят этанол и реакционную смесь титруют 0,1 н. раствором гидроокиси натрия.

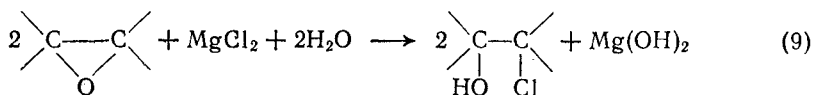
При анализе эпоксидных соединений лучше пользоваться органическими растворителями. Был предложен<sup>28</sup> раствор хлористого водорода в эфире, но у этого растворителя слишком велика летучесть. Для определения 1,3-эпоксидов Кин<sup>29</sup> рекомендовал раствор хлорида пиридиния в пиридине. Перед обратным титрованием водной щелочью реакционную смесь необходимо нагреть. Некоторые исследователи пользовались растворами кислот, содержащими такие неорганические соли, как хлориды кальция или магния<sup>30</sup> или роданид калия<sup>31</sup>. Какое преимущество дает такая модификация метода, неизвестно. Все упомянутые выше методы были разработаны для макромасштаба.

*в. Определение избытка галогенид-ионов.* В некоторых макрометодах в качестве титранта для определения избытка галогенид-ионов использовали нитрат серебра. Крауль<sup>32</sup> действовал на образец известным количеством гидрохлорида коллидина. Избыток

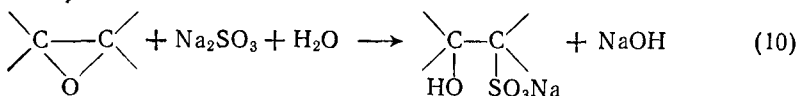
реагента оттитровывали раствором нитрата серебра с конго красным в качестве индикатора. Стенмарк<sup>33</sup> при титровании нитратом серебра пользовался раствором хлористого водорода в диоксане в качестве реагента и роданидом железа в качестве индикатора. Дурбетаки<sup>34</sup> рекомендовал бромистоводородную кислоту, так как она реагирует быстрее соляной. Аргентометрический метод позволяет определять эпоксидную группу в присутствии аминов, карбоновых кислот и карбоксилатов металлов, и, по-видимому, его можно приспособить для анализа в масштабе 0,1 мг-экв.

г. *Иодометрическое определение.* Даллаган и Норд<sup>35</sup> определяли иодометрически 1—15 мг глицидного эфира. Газообразный иодистый водород пропускали в эфирный раствор эпоксидного соединения до достижения максимально яркого красного окрашивания, затем добавляли известное количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия и несколько кристаллов иодида калия. После удаления эфира нагреванием на водяной бане избыток тиосульфата натрия определяли титрованием раствором иода.

2. **Реакция с солями.** Эпоксидную группу определяли в макро-масштабе, действуя нейтральным раствором хлорида магния:



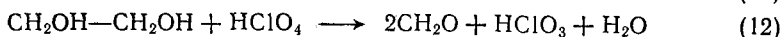
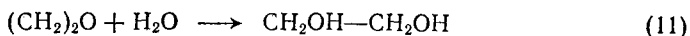
Образующуюся гидроокись магния определяли титрованием соляной кислотой<sup>36</sup>. В аналогичном методе используется реакция сульфита натрия с эпоксидной группой, приводящая к образованию гидроокиси натрия:



Было показано<sup>37</sup>, что некоторые эпоксиды реагируют медленно. Эти методы не были приспособлены для анализа в микромасштабе.

## В. Методы, основанные на конверсии эпоксидной группы в альдегидную

1. **Определение окислением.** 1,2-Эпоксиды можно определять окислением хлорной кислотой. Вероятно, в качестве промежуточного продукта образуется 1,2-диол. При окислении окиси этилена образуется формальдегид:



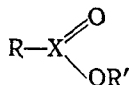
Описано<sup>38, 39</sup> колориметрическое определение образующегося формальдегида. Можно определять и избыток хлорной кислоты. Пред-



### III. СЛОЖНОЭФИРНАЯ ФУНКЦИЯ

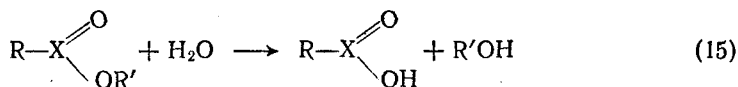
#### А. Общие сведения

Сложные эфиры получают при реакции спирта с органической кислотой или неорганической кислородсодержащей кислотой. В результате реакции образуется вода, для чего кислота отдает гидроксильную группу, а спирт — атом водорода. Поэтому в состав сложноэфирной функции входит ацильная функция органической кислоты (или анион неорганической кислоты) и алкоксильная функция спирта. Следовательно, общую формулу всех эфиров: карбоксилатов, сульфонов, фосфатов, сульфатов, нитратов и нитритов можно написать так



где ROX — кислотный (органический или неорганический) радикал; —OR' — алкоксильная функция; X — атом углерода, азота, серы или фосфора.

Следует иметь в виду, что нитроглицерин и нитроцеллюлоза являются сложными эфирами азотной кислоты, а не истинными органическими нитросоединениями. Для всех сложных эфиров характерен гидролиз в исходные кислоты и гидроксильные соединения:



#### Б. Определение сложных эфиров органических кислот

**1. Методы, основанные на омылении.** *а. Общие замечания и некоторые термины.* Хотя органические сложные эфиры можно гидролизовать как в кислой, так и в щелочной среде, для аналитических целей всегда применяется щелочной гидролиз. Гидролиз карбоксилатов может быть представлен следующим образом:



Этот процесс известен под названием **о м ы л е н и е**. Введение этого термина объясняется тем, что из глицериновых эфиров жирных кислот (жиров и масел) под действием гидроокисей щелочных металлов при нагревании получается мыло. Количество поглощаемой щелочи является мерой количества первоначально присутствовавшего в образце сложного эфира, даже если он находится в смеси с другими веществами, за исключением соединений, перечисленных в разделе *г*. При анализе образца, состоящего только

из одного эфира, результаты гораздо удобнее давать в виде эквивалента омыления (э. о.):

$$\text{э. о.} = \frac{M}{n}$$

где  $M$  — молекулярный вес эфира;  $n$  — число сложноэфирных групп в молекуле эфира.

Эквивалент омыления вычисляют по формуле:

$$\text{э. о.} = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot N}$$

где  $g$  — навеска образца, г;  $V$  — объем поглощенного раствора щелочи, мл;  $N$  — нормальность раствора щелочи.

Так как жиры и масла представляют собой смеси глицеридов разных кислот, то вычислить эквивалент омыления невозможно. Поэтому результаты анализа принято выражать как количество щелочного реагента, поглощаемого единицей массы образца. Число омыления (ч. о.) означает количество гидроокиси калия (в мг), требующееся для полного гидролиза 1 г образца. Его вычисляют по формуле:

$$\text{ч. о.} = \frac{V \cdot N \cdot 56,1}{g}$$

где  $V$  — объем поглощенного раствора щелочи, мл;  $N$  — нормальность раствора щелочи;  $g$  — навеска образца, г.

*б. Общая техника омыления.* Прекрасный обзор методов омыления сложных эфиров опубликовали Холл и Шаффер<sup>47</sup>. При макроанализе образец обычно нагревают в щелочном растворе с обратным холодильником. Эта техника неприемлема для микроопределений. Так как объем раствора при работе в микромасштабе значительно меньше, влияние загрязнений за счет поверхностного контакта, а также потери растворителя при улетучивании становятся существенными. Хотя и было описано проведение омыления в микромасштабе в колбе Кьельдаля<sup>48</sup> и даже в открытом сосуде с обратным холодильником<sup>49-51</sup>, все же лучше проводить реакцию при микроанализе в замкнутой системе с использованием небольшого сосуда. Маленькие пенициллиновые склянки (емкостью 10 мл), закрытые резиновыми колпачками, были предложены Смитом, Митчеллом и Биллмейером<sup>52</sup>. Реагент отвешивают в открытую склянку, закрывают ее колпачком и вносят через него с помощью шприца образец. Затем сосуд нагревают на водяной бане. Ван-Эттен<sup>53</sup> пользовался в качестве реакционных сосудов тонкостенными пробирками из легкоплавкого стекла. Реагент и образец отвешивали в пробирку, которую затем запаивали и нагревали в трубчатой печи при 100—105 °С. После этого пробирку бросали в колбу Эрленмейера емкостью 50 мл и разбивали с помощью мешалки. Этот метод был улучшен заменой трубчатой печи нагревательным блоком<sup>54</sup> с каналами, в которые хорошо входят пробирки с



образцами, что позволило повысить температуру до 200 °С. Более удобно вместо пробирки пользоваться обычными запаянными стеклянными трубками, которые после нагревания в них реакционной смеси вскрывают с помощью стеклорезного ножа и смывают реакционную смесь в колбу Эрленмейера; отрезанные концы трубки и все ее куски следует бросить в ту же колбу (см. пример 12 в гл. 12).

*в. Условия омыления.* Поскольку многие сложные эфиры нерастворимы в воде, для растворения используют органические вещества: этиловый, изопропиловый и амиловый спирты, а также этиленгликоль. Среди реагентов следует предпочесть гидроокись калия, так как она более растворима в органических веществах и имеет меньшую тенденцию образовывать эмульсии при последующем титровании водными растворами кислот. Некоторые исследователи использовали для омыления алкоголяты щелочных металлов<sup>55</sup>.

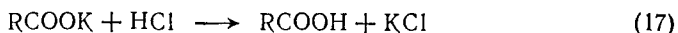
Некоторые эфиры можно омылять на холоду<sup>56</sup>, но обычно рекомендуется нагревание. Чем труднее омыляется эфир, тем выше должна быть температура при омылении, а следовательно, необходимы растворители с более высокими температурами кипения. Шаффер и Боллинг<sup>56</sup> рекомендуют смешанный растворитель, содержащий диэтиленгликоль и фенетол, для омыления эфиров, не поддающихся гидролизу в других растворителях. Джонсон и Лоуренс<sup>57</sup> сообщают, что продолжительность омыления эфиров канифоли гидроокисью калия, растворенной в гексаноле, уменьшается при добавлении к реакционной смеси 2% гидразингидрата. Обычно большинство эфиров можно гидролизовать при нагревании раствором гидроокиси калия в 80—90%-ном метаноле, этаноле, а также 1- или 2-пропаноле. Для трудногидролизующихся высокомолекулярных сложных эфиров рекомендуется раствор гидроокиси калия в диэтиленгликоле.

*г. Помехи.* Главной помехой при определении числа омыления является присутствие в образце кислот, нитрилов, амидов и аминов. Хотя реакция проводится в сильнощелочных растворах, присутствие альдегидов не влияет на результаты<sup>58</sup>.

*д. Определение числа омыления обратным титрованием.* Обычно число омыления определяют обратным титрованием раствором кислоты. Для навесок образца около 0,1 мг-экв используется 0,02 н. раствор кислоты. Титрование необходимо проводить в отсутствие двуокиси углерода. В качестве индикатора можно пользоваться фенолфталеином, хотя были рекомендованы и другие, например  $\alpha$ -нафтолфталеин<sup>50</sup> и смесь крезолового красного и тимолового синего<sup>53</sup>. Потенциометрическое титрование бывает необходимо, если реакционная смесь окрашивается при нагревании, что часто имеет место для жиров и масел. Использование гидразина при омылении иногда способствует обесцвечиванию раствора, делая возможным визуальное определение конечной точки<sup>58</sup>.

Цель другого метода обратного титрования — одновременное определение избытка щелочи и образующейся соли карбоновой кис-

лоты. Соответствующая методика макроопределения была разработана Риманом<sup>59</sup>; она дает хорошие результаты, если пользоваться 0,5 н. раствором кислоты. По этой методике избыток основания титруют до обесцвечивания фенолфталеина, после чего для определения соли карбоновой кислоты прибавляют бензол и бромфеноловый синий в качестве индикатора и продолжают титровать до появления зеленой окраски:



Образующаяся свободная карбоновая кислота переходит в бензольный слой. Этот метод был приспособлен и для анализа в микромасштабе<sup>60, 61</sup>. Однако точность микрометода оказалась значительно ниже обычно получаемой при макроанализе, так как в разбавленных растворах трудно находить точку эквивалентности и наблюдать переход окраски в двухфазной системе. Более точным методом определения солей карбоновых кислот со щелочными металлами является использование ионообменных смол.

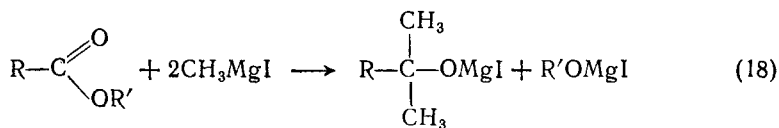
*е. Применение ионообменных смол.* После омыления реакционную смесь, содержащую гидроокись калия или натрия и соль карбоновой кислоты, переносят в колонку, заполненную ионообменной смолой (в Н-форме). Свободную карбоновую кислоту элюируют и определяют титрованием 0,02 н. раствором щелочи<sup>62</sup> (см. пример 13 в гл. 12). Количество карбоновой кислоты является прямой мерой содержания сложноэфирной группы. Поэтому можно не знать точно количество использованного при омылении щелочного реагента. Не нужны также холостые опыты для введения поправки на загрязнения за счет щелочности стенок реакционного сосуда.

Если приходится определять одновременно количество поглощенной при омылении щелочи и количество образовавшейся соли, то необходимо брать отмеренное количество реагента. После обратного титрования 0,02 н. соляной кислотой раствор, содержащий хлорид и соль карбоновой кислоты, переносят в колонку с катионитом, затем карбоновую кислоту элюируют и определяют.

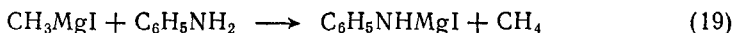
*Хелатометрическое определение.* Для определения некоторых сложноэфирных функций можно воспользоваться хелатометрическим титрованием. Хеннартом и Мерлиным<sup>63</sup> была предложена методика для макроанализа эфиров щавелевой кислоты. После омыления гидроокисью натрия в этанольном растворе добавляют известное количество раствора хлорида кальция для осаждения оксалат-ионов. Избыток кальция определяют обратным титрованием раствором магниевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.

**2. Методы, основанные на реакции с реактивом Гриньяра или алюмогидридом лития.** *а. Применение реактива Гриньяра.* При анализе сложноэфирной функции можно использовать прибор для определения активного водорода по Солтису<sup>64</sup> (см. раздел II-Б-2 в гл. 11). К эфиру добавляют известное количество

метилмагнийиодида, который реагирует следующим образом:

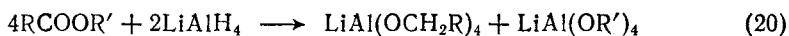


Затем определяют избыток реактива Гриньяра, добавляя анилин для выделения метана:



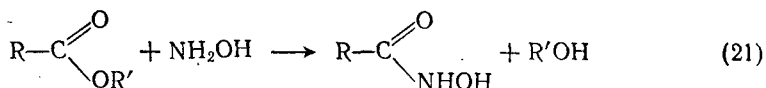
Этот метод нельзя непосредственно использовать для анализа образцов сложных эфиров, содержащих примесь спирта или воды, так как они сами способны выделять метан, взаимодействуя с реактивом Гриньяра. В этом случае следует определять изменение объема газа в приборе ещё до прибавления анилина и вводить соответствующую поправку.

*б. Применение алюмогидрида лития.* Алюмогидрид лития восстанавливает сложные эфиры в спирты:



Хигучи с сотр.<sup>65</sup> описали макрометодику титрования сложных эфиров раствором алюмогидрида лития в тетрагидрофуране. Конечную точку титрования устанавливают либо потенциометрически, либо визуально с *n*-анилиназобензолом в качестве индикатора. Следует иметь в виду, что алюмогидрид лития чрезвычайно чувствителен к кислороду, влаге и двуокиси углерода. Поэтому очень трудно сохранить титрованный 0,01 н. раствор этого реагента. Цаугг и Хорром<sup>66</sup> использовали прибор для определения активного водорода, применяя алюмогидрид лития вместо реактива Гриньяра. Избыток реагента определяют, измеряя объем водорода, выделяющегося при прибавлении спирта.

**3. Колориметрический метод.** Как было подробно рассмотрено в гл. 4, колориметрическое определение сложноэфирной функции основано на образовании гидроксамовой кислоты и ее хелатного комплекса с ионами железа (III):



Были предложены<sup>67-69</sup> методики с использованием миллиграммовых количеств образцов. Поскольку образующаяся окраска несколько меняется в зависимости от природы гидроксамовой кислоты, приходится строить калибровочную кривую с использованием известного соединения. Однако при работе по этому методу не мешают кислоты, нитрилы и большинство анилидов.

**4. Специальные методы. а. Определение сложных эфиров, способных окисляться.** Сложные эфиры, которые можно количественно окислить подходящим реагентом при комнатной температуре, удобно определять оксидиметрически. Например, эфиры яблочной, лимонной и винной кислот можно определять титрованием раствором перманганата калия<sup>70</sup>. Формиаты удавалось определять<sup>71</sup> окислением хлоридом ртути(II). Оксалаты анализировали окислением бромид-броматной смесью, а избыток реагента обратно оттитровывали раствором мышьяковистого ангидрида<sup>72</sup>.

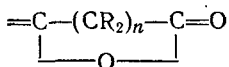
**б. Определение сложных эфиров, содержащих активную метиленовую группу.** Сложные эфиры, содержащие активную метиленовую группу, можно определять, титруя их основанием в неводной среде. Цаугг и Гарвен<sup>73</sup> предлагают титровать диэтилмалонат метилатом калия в диметилформамиде с использованием азофиолевого в качестве индикатора. Монозамещенные малоновые эфиры определяют титрованием раствором метилата калия в этилендиамине, используя *o*-нитроанилин как индикатор (см. табл. 11.4).

**в. Определение глицеридов и сложных эфиров полиоксисоединений.** Моноглицериды<sup>74-76</sup> и неполные эфиры полиоксисоединений удобно определять периодатным окислением, которое проходит специфически при наличии в сложном эфире 1,2-диольной функции (см. раздел IV-B этой главы).

Уоттс и Столкап<sup>77</sup> определили триацетин в макромасштабе кипячением с известным количеством 0,1 н. соляной кислоты и последующим титрованием выделившейся уксусной кислоты вместе с соляной кислотой раствором гидроокиси натрия. Для микроанализа уксусную кислоту лучше до титрования отделять ионообменным методом<sup>62</sup>.

## **В. Определение лактонной функции**

Лактонная функция имеет следующее строение:



Она встречается в ряде природных продуктов. Например, все антибиотики-макролиды содержат большое лактонное кольцо<sup>78</sup> с  $n = 12^*$ .

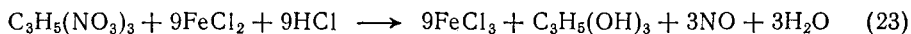
Лактоны можно рассматривать как внутренние сложные эфиры, и методы определения сложных эфиров можно распространить и на лактонную функцию. Лиен<sup>79</sup> предложил колориметрический метод определения глюконо- и галактонолактонов, основанный на взаимодействии с хлоридом железа(III) в солянокислом растворе и измерении интенсивности окраски гидроксаматов при 540 *нм*. Рот<sup>80</sup> описал микрометод, в котором образец растворяют в спирте и

\* По более современным данным  $n$  в макролидах лежит в пределах 9—22. — *Прим. ред.*

обрабатывают известным количеством 0,01 н. раствора гидроокиси натрия при комнатной температуре или при кипении. Избыток щелочи определяют титрованием 0,01 н. соляной кислотой с фенолфталеином в качестве индикатора.

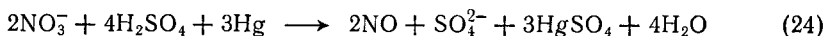
### Г. Определение сложных эфиров азотсодержащих кислот

**1. Методы, основанные на гидролизе и титриметрии.** Гидролиз сложных эфиров азотной или азотистой кислот обычно проводят в уксуснокислом растворе. Образующиеся соответственно нитрат- и нитрит-ионы определяют одним из описанных ниже методов. Шимечек<sup>81</sup> определял нитраты титрованием раствором сульфата железа(II) в 40%-ной серной кислоте. Конечную точку титрования он определял потенциометрически. Беккер<sup>82</sup> восстанавливал нитроглицерин, нагревая образец с хлоридом железа(II), растворенным в уксусной кислоте:



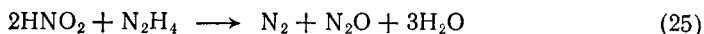
Образующиеся при этом ионы железа(III) определяют титрованием раствором хлорида титана(III). Полуавтоматическую методику электрометрического титрования нитроцеллюлозы описали Санди и Фланкуарт<sup>83</sup>. Все это макрометоды. При попытках приспособить эти методики для анализа в микромасштабе следует помнить, что сульфат железа(II) и хлорид титана(III) очень чувствительны к окислению на воздухе.

**2. Газометрические методы определения нитратов.** Стандартная макрометодика<sup>84</sup> анализа нитроглицерина и нитроцеллюлозы основана на восстановлении нитратов с образованием окиси азота:



Объем выделяющегося газа измеряют в нитрометре. В другом методе<sup>85</sup> в качестве реагента для выделения окиси азота применяют раствор хлорида железа(II) в соляной кислоте. Этот метод можно приспособить для анализа в микромасштабе, измеряя объем газа в нитрометре емкостью 5 мл.

**3. Титриметрические методы определения нитритов.** Маркова и Зыка<sup>86</sup> разработали титриметрический метод определения нитритов в лекарственных препаратах с использованием гидразина в качестве восстановителя:



Смесь гидразина с соляной кислотой следует помещать в сосуд для титрования, образец, содержащий нитрит, добавлять из бюретки. Титрование обычным способом дает ошибочные результаты, поскольку в кислой среде нитрит разлагается быстрее, чем он реагирует с гидразином. Конечную точку титрования определяют потенциометрически.

Предложен и другой титриметрический метод определения нитритов. Образец окисляют известным количеством 0,05 н. раствора бромид-бромата калия в течение 30 мин. Избыток реагента обратно оттитровывают 0,05 н. раствором мышьяковистого ангидрида.

**4. Методы, основанные на восстановлении до аммиака.** Бучи и Альтер<sup>88</sup> сообщают, что анализы сложных эфиров азотистой и азотной кислот путем гидролиза ненадежны ввиду сложности реакции. Эти исследователи предпочитают видоизмененный метод Кьельдаля (см. пример 35 в гл. 13), основанный на восстановлении образца сплавом Декарда до обработки серной кислотой. Стейермарк с сотр.<sup>89</sup> использовали для этого олово и соляную кислоту. Затем аммиак отгоняют в раствор борной кислоты и оттитровывают 0,01 н. раствором кислоты.

**5. Колориметрические методы определения нитратов.** Эфиры азотной кислоты определяли колориметрически реакцией с серной кислотой и фенолом<sup>90</sup>. Образующийся нитрофенол дает с гидроксидом натрия продукт желтого цвета. Интенсивность окраски определяют спектрофотометрически. Лачетти с сотр.<sup>91</sup> в качестве реагента использовали сульфат железа (II), но возникающая окраска устойчива только в течение 2 ч.

**6. Полярографический метод.** Полярографическое исследование *n*-бутилнитрата было проведено в органических растворителях с хлоридом лития в качестве индифферентного электролита<sup>92</sup>. Вильямс и Брукс<sup>93</sup> предложили метод полярографического определения изопропилнитрата. Растворителем служит метанол, индифферентным электролитом — 0,1 М раствор хлорида лития, а для подавления максимумов используется нитрозин.

## **Д. Определение сложных эфиров серной и фосфорной кислот**

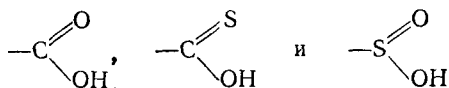
**1. Гидролитические методы.** Эфиры серной и фосфорной кислот легко гидролизуются в щелочном растворе. Сульфат- и фосфат-ионы устойчивы, и их можно определять несколькими микрометодами. При определении сульфат-ионов весовым методом в виде сульфата бария осадок необходимо прокалить<sup>94</sup>. Для микроопределений была разработана также методика титрования сульфат-ионов перхлоратом бария<sup>95</sup>. При колориметрическом определении 0,1 мг-экв фосфат-ионов лучше применять ванадийфосфорномолибдатный метод, чем использовать в качестве конечного продукта молибденовую синь<sup>96</sup>.

**2. Ионообменный метод.** Болдуин и Хиггинс<sup>97</sup> разработали ионообменный метод определения эфиров фосфорной и серной кислот. Образец нагревают с этаноламином, а затем пропускают реакционную смесь через колонку, заполненную катионитом (H<sup>+</sup>-форма). Элюат, содержащий свободную серную или фосфорную кислоту, титруют раствором щелочи. Методика может быть применима для определения 0,1 мг-экв вещества.

## IV. ГИДРОКСИЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ

### А. Общие сведения

В этом разделе рассматриваются только такие гидроксильные функции —ОН, которые связаны с углеродным атомом, не соединенным ни с какими другими элементами, кроме углерода и водорода. Группы ОН, входящие в состав таких функций, как

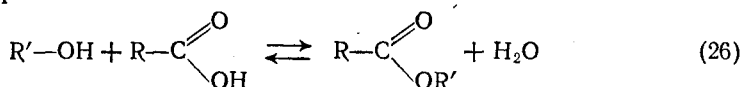


не принадлежат к такой категории, а следовательно, их нельзя определять методами, обсуждаемыми в настоящем разделе.

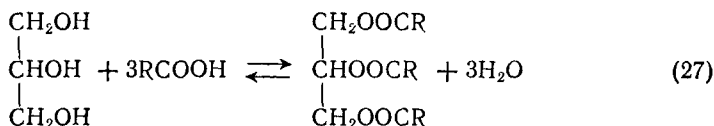
Обзор методов определения гидроксильных групп был написан Мелленбахером<sup>98</sup>. Он включает литературу вплоть до 1952 г., однако с тех пор появилось много новых публикаций. Это объясняется тем, что окиссоединения занимают очень важное место среди органических соединений, применяемых в промышленности, и для их определения было предложено много методов. Методы меняются в зависимости от того, приходится ли определять саму гидроксильную группу или желательно использовать другие элементы строения молекулы, например бензольное ядро, или такую соседнюю группу, которая придает гидроксильной группе особые свойства.

### Б. Методы определения изолированной гидроксильной группы

**1. Методы, основанные на этерификации.** Для определения гидроксильной группы может быть использована реакция между окиссоединением и кислотой, в результате которой образуется сложный эфир:



Если соединение содержит более одной гидроксильной группы, то каждый моль этого соединения будет реагировать со столькими молями кислоты, сколько в нем имеется гидроксильных групп. Так, глицерин реагирует, как показано ниже:



*а. Терминология.* Этерификация представляет собой реакцию, ведущую к соединению ацильной функции кислоты с алкоксильной

функцией спирта; этот процесс обычно называют ацилированием. При определении гидроксильной функции ацилированием результаты можно выразить разными способами. При анализе чистого соединения результат выражают в вес. % (процентное содержание по массе группы ОН в молекуле) или в виде гидроксильного эквивалента (отношение молекулярного веса соединения к числу гидроксильных групп, содержащихся в молекуле). При анализе образца, содержащего одно известное соединение с гидроксильной группой в смеси с другими веществами, не содержащими гидроксильной функции, результаты выражают как содержание соединения в вес. % или степень чистоты в вес. %. При анализе смесей неизвестного состава, содержащих несколько гидроксильных соединений, например жиры и масла, результаты приходится представлять в виде гидроксильного числа или ацетильного числа. Следует иметь в виду, что последние два термина не взаимозаменяемы. Ацетильное число означает число мг КОН, требуемое для нейтрализации уксусной кислоты, получаемой омылением 1 г ацилированного жира. Гидроксильное число означает число мг КОН, эквивалентное содержанию гидроксильных групп в 1 г вещества, в расчете на массу неацилированного жира.

*б. Техника ацилирования.* Как показано в уравнениях (26) и (27), реакция этерификации является равновесной. Поэтому количественное ацилирование обычно осуществляется не свободной карбоновой кислотой, а ее хлорангидридом или ангидридом:



На основании уравнений (26) — (29) можно заключить, что содержание гидроксильной функции в образце можно определять, измеряя количество поглощенного реагента (хлорангидрид, ангидрид) или количество одного из образующихся продуктов реакции (сложный эфир, вода, хлористый водород). Первый способ применяется чаще, но используется и второй. Однако в литературе не опубликовано метода, основанного на измерении количества карбоновой кислоты, образующейся или потребляемой в ходе реакции. Следует иметь в виду, что один и тот же реагент этерифицирует различные оксисоединения с разными скоростями. Березин<sup>99</sup> изучал кинетику ацилирования спиртов 3,5-динитробензоилхлоридом в смешанном пиридин-диоксановом растворителе и нашел, что необходимое время лежит в пределах от 10 мин до 6 ч при 20 °С. Хотя было бы желательно найти универсальное ацилирующее средство, использование разных реагентов становится совершенно неизбежным, если в анализе возникают трудности. Этим объясняется большое разнообразие методов ацилирования, опубликованных за последние годы. Например, Бринг и Кадлечек<sup>100</sup> сообщают, что хлористый стеарил в хлороформе является наилучшим реагентом для определения гидроксильных групп в эпоксидных смолах. Эти исследователи рекомендуют также два других реагента: а) смесь

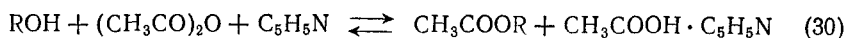


уксусного ангидрида с уксусной кислотой в присутствии ацетата натрия или серной кислоты и б) уксусный ангидрид, содержащий хлорид или перхлорат пиридиния. Каталитический эффект перхлората при ацетилировании был подтвержден Шенком и Фрицем<sup>101</sup>, которые пользовались этилацетатом в качестве растворителя и нашли, что даже стерически затрудненные фенолы полностью ацилируются уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты за 5 мин при комнатной температуре. К сожалению, реагенты, содержащие хлорную кислоту, сравнительно малоустойчивы. Раствор хлорной кислоты в этилацетате, используемый для определений в макромасштабе (3—4 мг-экв), сохраняется только около двух недель, а реагент, содержащий хлорную кислоту и пиридин, приходится каждый раз готовить заново. Однако Шенк и Сантьяго<sup>102</sup> сообщили о микромодификации методики катализируемого хлорной кислотой ацетилирования, дающей хорошие результаты при комнатной температуре (см. примечание 5 к примеру 5 в гл. 12).

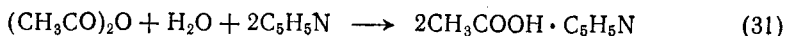
Как правило, третичные спирты нельзя определять ацилированием с обратным титрованием избытка кислоты. Трудно поддаются этерификации также некоторые первичные окси-группы, например, как в перфторалкоголях. Для этих спиртов в качестве катализаторов были предложены *n*-толуолсульфо- и алкилсульфокислоты<sup>103</sup> с толуолом и четыреххлористым углеродом в качестве растворителя.

Интересное наблюдение было сделано Вильсоном и Хьюзом<sup>104</sup>, когда они применяли для ацилирования смесь пиридина с уксусным ангидридом. Оказалось, что необходимо присутствие воды в количестве 0,3—0,5%, чтобы помешать реакции между уксусным ангидридом и пиридином, приводящей к образованию смолы, которая не разлагается водой и мешает таким образом проводить следующую стадию — титрование. Фогеленцанг и Штефер<sup>105</sup> указывают на завышенные результаты при определении полиоксипропиленгликолей ацетилированием уксусным ангидридом в пиридине. Они считают, что эти ошибки связаны с гидролизом эфирной связи. Однако они же указывают, что ацилирование пропионовым ангидридом проходит успешно.

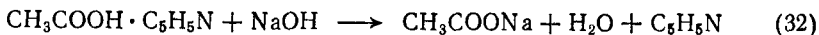
в. Измерение количества поглощенного ацилирующего реагента. Когда гидроксильную функцию определяют, измеряя количество поглощенного ацилирующего агента, то в качестве реагента чаще всего применяют уксусный ангидрид. Растворителем обычно служит пиридин. Будучи основанием, последний соединяется с образующейся уксусной кислотой, способствуя смещению равновесия вправо:



По окончании этерификации реакционную смесь обрабатывают водой, чтобы гидролизовать остаток уксусного ангидрида в уксусную кислоту:



Суммарное количество уксусной кислоты определяют титрованием раствором щелочи:



Чтобы добиться количественного протекания этерификации, окисоединения приходится обрабатывать 1,5—5-кратным избытком уксусного ангидрида. Следует иметь в виду, что при ацилировании на каждый эквивалент гидроксильной функции потребляется один эквивалент (1 моль) уксусного ангидрида и образуется один эквивалент уксусной кислоты, а при гидролизе 1 моль уксусного ангидрида образует два эквивалента уксусной кислоты. Поэтому успех определения зависит от точности измерения небольшой разности в кислотности раствора до и после гидролиза. Так как не существует прямого способа определения количества уксусной кислоты, присутствовавшей до начала этой реакции, приходится пользоваться косвенными методами. Они основываются либо на проведении холостого опыта в строго идентичных условиях при точно таком же объеме того же самого реагента, но без анализируемого образца, либо на предварительном определении концентрации реагента. Эти факты необходимо иметь в виду при оценке микроаналитического метода. Ведь только в идеальных условиях можно провести два опыта строго идентично. Кроме того, существует лишь немного 0,01 н. растворов, совершенно не изменяющихся при нагревании или длительном хранении.

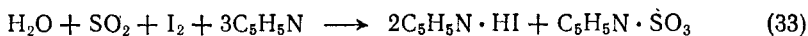
Опыт, имеющийся в области органического синтеза, заставляет, вероятно, некоторых исследователей предпочесть в качестве ацилирующего агента хлористый ацетил [см. уравнение (28)] вместо уксусного ангидрида. Существует несколько макрометодик определения гидроксильной функции с помощью хлористого ацетила. Капельмейер и Мостерт<sup>106</sup> утверждают, что для определения гидроксильного числа в смолах лучше всего растворять образец в толуоле, ацелировать его раствором хлористого ацетила в пиридине, добавлять воду и этанол и титровать спиртовым раствором гидроокиси калия. Однако хлористый ацетил, по-видимому, не удастся применять в масштабе меньшем, чем полумикрометоды. Высокая летучесть хлористого ацетила существенно ограничивает его применимость для микроанализа. В этих случаях можно обратиться к методикам, предложенным Лакруа<sup>107</sup>, а также Кепнером и Веббом<sup>108</sup>.

Даже при работе с уксусным ангидридом ацилирование в микромасштабе лучше проводить в запаянных трубках. Первая микрометодика была предложена Кристенсенom с сотр.<sup>109</sup> Этот метод подвергался широкому исследованию<sup>110</sup>. Для первичных и вторичных спиртов, гликолей и некоторых фенолов было рекомендовано ацилирование уксусным ангидридом в пиридине при 60°C в течение 2,5 ч (см. пример 5 в гл. 12). Некоторые замещенные фенолы с высокими константами ионизации, как, например, 2,4-динитрофенол и 4-оксибензойная кислота, не реагируют в пиридине. Однако

правильные результаты можно получать, пользуясь таким нейтральным растворителем, как диметиловый эфир диметиленгликоля. Другой микрометод описал Хамлин<sup>111</sup>, также определявший количество кислоты, которую можно оттитровывать после ацетилирования образца уксусным ангидридом в пиридине.

Для ацилирования использовались также ангидриды других кислот: пропионовый ангидрид, который Сезера<sup>112</sup> предложил для анализа полиэтиленгликолей, и фталевый ангидрид, исследованный Элвингом и Варшовским<sup>113</sup>. Сиггия<sup>114</sup> указывает, что последним реагентом можно пользоваться в присутствии низкомолекулярных альдегидов, которые по неизвестным причинам мешают определению с уксусным ангидридом.

г. *Измерение образующейся воды или хлористого водорода.* Брайент, Митчелл и Смит<sup>115</sup> разработали метод анализа алифатических оксисоединений измерением количества воды, образующейся при этерификации [см. уравнение (26)]. Используя больший избыток уксусной кислоты в диоксане и трехфтористый бор в качестве катализатора, реакцию можно довести до конца за 2 ч при 67°C. Затем добавляя пиридин и определяют воду в реакционной смеси титрованием реактивом Фишера:



Методика определения гидроксильных групп в маслах по количеству образовавшейся воды была предложена Млейнеком<sup>116</sup>. Перечисленные выше исследователи работали с навесками от 1 до 10 г. В микрометоде, который разработали Ма и Хенсл<sup>117</sup>, используется тот же принцип, но с некоторыми отличиями в технике работы. Следует иметь в виду, что при определениях в масштабе 0,1 мг-экв образуется менее 2 мг воды. Вездесущая влага может привести к серьезным ошибкам при микроопределениях. Детальная методика дана в примере 48 в гл. 13. Этот метод имеет то преимущество, что позволяет определять не только первичные и вторичные, но и третичные алифатические гидроксильные группы. Однако фенолы и терпеновые спирты не удается этерифицировать количественно.

Рэймонд и Буветье<sup>118</sup> предложили схему анализа гидроксилсодержащих соединений, основанную на определении хлористого водорода, образующегося при этерификации [см. уравнение (28)]. Образец нагревают в колбе с обратным холодильником в инертном растворителе с нелетучим хлорангидридом кислоты в токе инертного газа, который вытесняет хлористый водород. Последний поглощают и титруют. Этот метод можно приспособить для полумикромасштаба<sup>119</sup>, пользуясь хлористым стеарилом либо 4-нитро- или 2,4-динитробензоилом в качестве реагента, толуолом в качестве растворителя и азотом для отгонки хлористого водорода. Однако даже весьма незначительное разложение хлорангидридов, происходящее при нагревании, делает метод непригодным для микроанализа. Метод не рекомендуется также для анализа низкокипящих

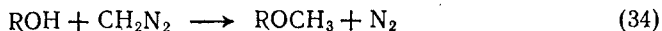
оксисоединений, но для нелетучих веществ (жиры и стероиды) он применим.

д. *Определение образующегося сложного эфира.* Методы определения гидроксильных чисел жиров и масел, используемые в промышленности, и международный стандартный метод<sup>98</sup> оценки качества глицерина основаны на определении количества образующегося сложного эфира. Образец в количестве нескольких граммов ацетируют уксусным ангидридом. Затем реакционную смесь тщательно нейтрализуют, добавляют заранее вычисленное количество 1 н. раствора щелочи и определяют число омыления эфира. Такой обходной маневр, редко применяемый при анализе индивидуальных соединений, можно приспособить для анализа в полумикро- или микромасштабах. Однако при установлении строения полиоксисоединений иногда можно рекомендовать определить гидроксильные группы ацетилированием, как описано выше, а затем выделить и очистить сложный эфир и определить последний или его ацетильные группы. Это служит двойным контролем числа окси-групп, содержащихся в исходных соединениях.

Вейнманн и Джейл<sup>120</sup> предложили следующую схему для косвенного метода определения гидроксильных групп в стероидах. Образец ацетируют уксусным ангидридом в пиридине при 100°С или хлористым ацетилем в бензоле при комнатной температуре. Избыток реагента удаляют упариванием, а сухой остаток обрабатывают гидроксиламином. Количество ацетилгидроксамовой кислоты определяют колориметрически в виде комплекса с железом.

Робинсон с сотр.<sup>121</sup> описал макрометод быстрого определения гидроксильных групп неводным титрованием сложных эфиров. Образец (4 мг-экв) этерифицируют 3,5-динитробензоилхлоридом в пиридине. Образующийся 3,5-динитробензоат титруют как слабую кислоту 0,2 н. раствором гидроокиси тетрабутиламмония в смешанном бензольно-метанольном растворителе, причем конечную точку титрования определяют потенциметрически (см. раздел I гл. 11). Этот метод не был испытан в микромасштабе.

е. *Определение с помощью реакции с диазометаном.* Гидроксильная группа реагирует с диазометаном, образуя метиловый эфир:

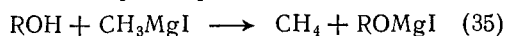


Для большинства алифатических спиртов и енолов, не образующих хелатов<sup>122</sup>, эта реакция проходит количественно. Однако из-за неустойчивости диазометана невыгодно проводить определение, измеряя количество поглощенного реагента или объем выделившегося азота. Поэтому необходимо анализировать образующийся метиловый эфир. Ропер и Ма<sup>123</sup> разработали способ получения небольших количеств диазометана. Прибор для получения диазометана и проведения с ним реакции показан на рис. 7.2. Образец помещают в приемную пробирку или другой подходящий сосуд. Образующийся

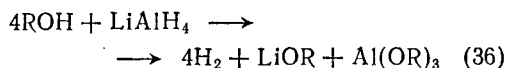
метилвый эфир определяют по содержанию в нем метоксильной группы (см. пример 31 в гл. 13) или газохроматографически.

**2. Методы, основанные на определении активного водорода\*.** Атом водорода в гидроксильной функции достаточно подвижен,

поэтому для его определения может быть использована реакция с реактивом Гриньяра:



или с алюмогидридом лития:



Анализ можно проводить в приборе для микроопределения активного водорода (см. раздел II-Б-2 в гл. 11), а количество образующегося газа измерять в эвдиометре.

Такого же типа объемные определения в макромасштабе с использованием алюмогидрида лития были описаны несколькими исследователями. В качестве растворителя применяли тетрагидрофуран<sup>124</sup>, или диметилвый эфир этиленгликоля<sup>126</sup>. Конечную точку определяли либо потенциметрически, либо визуально с 4-фенилазодифениламином в качестве индикатора. Смолл<sup>126</sup> сообщ

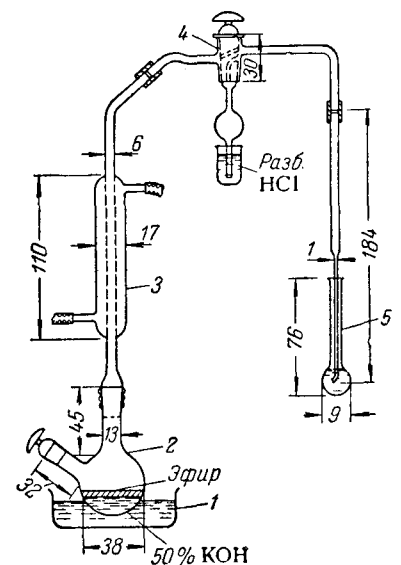


Рис. 7.2. Прибор для проведения реакций с диазометаном:

- 1—водная баня; 2—перегонная колба;  
3—холодильник; 4—трехходовой кран;  
5—приемная пробирка.

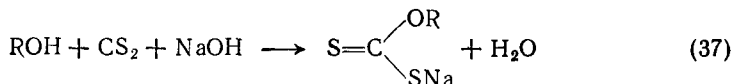
щает, что концентрация 0,2 н. раствора алюмогидрида лития уменьшается более чем на 10% за 6 дней, даже если реактив хранится в атмосфере азота. Трудности приспособления этого метода к микромасштабу, по-видимому, непреодолимы.

**3. Разные методы. а. Оксидиметрическое определение.** Алифатические оксисоединения окисляются бихроматом калия в кислом растворе с образованием кетонов, карбоновых кислот или двуокиси углерода. Метод применим только для анализа известных соединений, так как стехиометрические соотношения и условия окисления необходимо устанавливать по образцу чистого соединения. Жольме и Местре<sup>127</sup> исследовали окисление низкомолекулярных алифатических спиртов, алилового спирта и окснкусусной кислоты 0,2 н. раствором бихромата калия в серной кислоте. Избыток реагента обратно оттитровывали сульфатом железа(II) с 1,10-фенантролином в качестве индикатора.

\* Много методов определения активного водорода было разработано под руководством А. П. Терентьева. Основные из них даны в сборнике «Органический анализ». Изд-во МГУ, 1966. — Прим. ред.

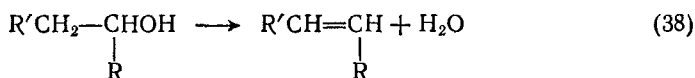
Микрометод был разработан Гриффицем и Стокком<sup>128</sup>, которые окисляли образец действием 5 мл 0,02 н. раствора бихромата калия с последующим электрометрическим титрованием избытка реактива раствором соли Мора.

б. *Косвенное хелатометрическое определение.* Арикава и Като<sup>129</sup> описали следующий микрометод определения спиртов в количестве нескольких миллиграммов в водных растворах. Окиссоединение сначала переводят в соответствующий водорастворимый ксантогенат:



Затем, добавив раствор ацетата никеля, осаждают никелевую соль, отфильтровывают ее и промывают. Далее осадок растворяют в разбавленной гидроокиси аммония и определяют количество никеля титрованием 0,01 н. раствором ЭДТА, пользуясь мурексидом в качестве индикатора. Следует иметь в виду, что только первичные и вторичные спирты дают устойчивые ксантогенаты<sup>130, 131</sup> и что анализ зависит от полноты осаждения и отделения осадка. Тем не менее этот метод полезен для определения известных соединений. Как и бихроматное окисление, этот метод имеет то преимущество перед ацилированием и определением активного водорода, что им можно пользоваться для количественного анализа гидроксильной функции в образцах, содержащих воду.

в. *Определение дегидратацией.* Башкировым, Лодзиком и Камзолкиным<sup>132</sup> был разработан макрометод определения гидроксильной функции, основанной на каталитической дегидратации:



Образец (3 г) кипятят 3 ч в 50 мл ксилола с микросферическим алюмосиликатным катализатором и определяют количество выделившейся воды. Эти авторы сообщают о количественных выходах для высших алифатических вторичных спиртов, тогда как первичные спирты в этих условиях не реагируют. Перевод этого метода в микромасштаб затруднителен.

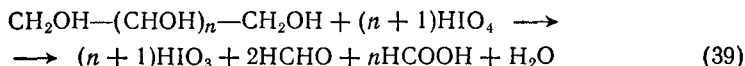
г. *Определение действием молекулярного соединения трехоксида серы с диоксаном.* Терентьев и Куплетская<sup>133</sup> предложили новый реагент для определения моно- и полиоксисоединений. Реагент готовят из трехоксида серы и диоксана; он имеет состав  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ . Анализируемый образец (20—50 мг), растворенный в диоксане, обрабатывают этим реагентом в течение 2—3 мин, затем добавляют воду и определяют увеличение кислотности титрованием раствором карбоната натрия с метилоранжевым в качестве индикатора. Метод можно использовать для определения

гидроксильной функции первичных, вторичных и третичных алифатических спиртов, а также многоатомных спиртов и сахаров. Им нельзя пользоваться для фенолов и в присутствии фенолов.

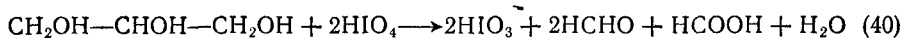
## В. Методы определения нескольких одновременно присутствующих в молекуле гидроксильных групп

**1. Методы, основанные на периодатном окислении соседних гидроксильных групп.** В 1928 г. Малапраде<sup>134</sup> обнаружил селективную окислительную способность периодата. Этот реагент легко атакует соседние гидроксильные функции в слабокислых, нейтральных или слабощелочных растворах при комнатной температуре, но он не действует на монооксисоединения, а также полиоксисоединения, в которых гидроксильные группы разделены одним или более углеродными атомами. Специфическая реакция периодата широко применяется в качественном и количественном анализе и при установлении строения оксисоединений и углеводов (см. раздел VII-Б в гл. 6). Обзор применения периодатного окисления в органических анализах был подготовлен Кольтгоффом и Белчером<sup>135</sup>.

При одновременном определении нескольких гидроксильных функций в одной молекуле с помощью периодата следует помнить, что каждое «соседство», а не каждая пара гидроксильных групп потребляет 1 моль периодата:



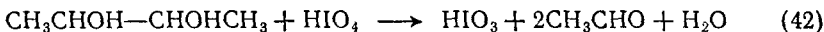
Следует также иметь в виду, что муравьиная кислота образуется, только если в молекуле имеется более двух соседних гидроксильных функций. Так, глицерин дает один эквивалент муравьиной кислоты:



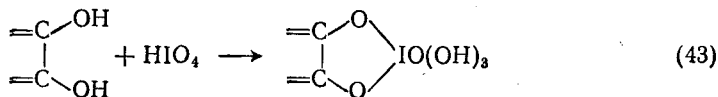
тогда как этиленгликоль дает только формальдегид:



Если атом водорода, связанный с углеродом, замещен радикалом, то образуется другой альдегид. Например, из 2,3-диоксибутана образуется ацетальдегид:



Характерной особенностью периодатного окисления является расщепление углерод-углеродной связи в довольно мягких условиях. Согласно механизму, который предложил Криги<sup>136</sup>, в качестве промежуточного продукта образуется циклический сложный эфир:

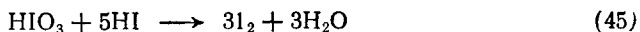
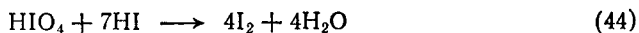


Прайс с сотр.<sup>137</sup> наблюдал, что *цис*-циклогександиол окисляется периодатом легче, чем *транс*-изомер, и постулировал, что реакция следует механизму бимолекулярной инверсии. Разница в скоростях реакции периодатного окисления циклических гликолей, согласно Хонимену и Шоу<sup>138</sup>, приписывается влиянию конформаций циклических структур. Эти же авторы сообщили, что скорость реакции в спиртовой среде меньше, чем в водной.

При рассмотрении уравнений (39)—(42) становится ясно, что определение полиоксисоединений периодатным окислением можно осуществлять, измеряя количество либо поглощенного периодата, либо одного из образовавшихся продуктов реакции (иодата, муравьиной кислоты, альдегида). Альдегид или муравьиную кислоту определяют обычными методами анализа этих соединений или их смесей. Измерение количества поглощенного реагента или образовавшегося иодата имеет общее применение и является обязательной операцией при установлении числа соседних гидроксильных групп в новом соединении. При этом определение количества образующегося иодата было бы идеальным методом. К сожалению, нет точного метода определения иодата в присутствии периодата.

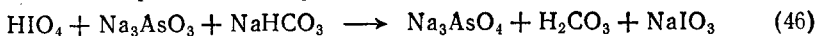
Гесс, Иордан и Росс<sup>139</sup> предложили методику определения этиленгликоля в воде, основанную на образовании нерастворимого иодата серебра. В строго заданных условиях анализа время, прошедшее до появления осадка, пропорционально концентрации диола. Этот метод, очевидно, неприменим к анализу неизвестных соединений. Флери с сотр.<sup>140</sup> исследовали различные возможности определения количества поглощенного периодата и предложили три макрометода.

*а. Иодид-тиосульфатный метод.* На образец действуют известным количеством периодата. Когда реакция закончится, добавляют иодид калия и серную кислоту. Как из избытка иодной, так и из образующейся иодноватой кислоты выделяется иод:



Количество выделяющегося иода определяют титрованием тиосульфатом натрия. Следовательно, этот метод основывается на небольшом различии в количествах иода, выделяющегося соответственно из иодной и иодноватой кислот.

*б. Арсенитный метод.* В этом методе остаток иодной кислоты восстанавливают в иодат арсенитом натрия, взятым в избытке, в присутствии бикарбоната натрия:



Избыток арсенита затем определяют обратным титрованием раствором иода.

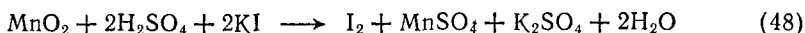
*в. Определение с сульфатом марганца(II).* Этот метод основывается на реакции между сульфатом марганца(II) и избытком иодной кислоты в присутствии карбоната натрия. В результате



этой реакции образуется двуокись марганца и иодноватая кислота:

$$\text{HIO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}_2 + \text{HIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3 \quad (47)$$

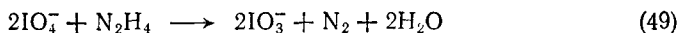
Двуокись марганца отделяют, растворяют в серной кислоте и добавляют иодид калия:



Выделившийся иод определяют титрованием раствором тиосульфата натрия.

При попытке приспособить описанные выше три метода к микромасштабу оказалось, что арсенитный метод дает лучшие результаты<sup>41</sup> (см. пример 11 в гл. 12).

Реддауэй<sup>142</sup> определял гликоль в спиртовом растворе. На окисление требуется 70 мин. Применялись навески, соответствующие приблизительно 0,1 мг-экв, а избыток иодной кислоты определяли с 0,1 н. раствором арсенита натрия. Берка и Зыка<sup>143</sup> предложили определять избыток иодной кислоты потенциометрическим титрованием раствором гидразинсульфата:



**2. Другие оксидиметрические методы.** Так как полиоксисоединения легко окисляются, был предложен ряд оксидиметрических методов. Берка и Зыка<sup>144</sup> исследовали количественное окисление маннита, винной и глюконовой кислот тетраацетатом свинца, но оказалось, что этот реагент хуже периодата, поскольку он частично окисляет образующуюся муравьиную кислоту.

Шарма и Меротра<sup>145</sup> описали макрометодику определения глицерина и гликолей окислением 0,1 н. раствором сульфата церия(IV) в серной кислоте с последующим обратным титрованием сульфатом железа(II). Чтобы перевести этот метод в микромасштаб, надо подобрать соответствующие условия, так как Джексон и Рамамурти<sup>146</sup> сообщили, что глицерин не окисляется 0,01 н. раствором сульфата церия при 100°C.

Уест и Скоог<sup>147</sup> предложили микрометод определения глицерина с использованием соединений вадания(V). После количественного окисления образца до муравьиной кислоты избыток окислителя обратно оттитровывают сульфатом железа(II) с N-фенилантрапиновой кислотой в качестве индикатора. Этим методом можно определять также этиленгликоль и триметиленгликоль. Однако его нельзя использовать для любых полиоксисоединений, например окисление пропиленгликоля проходит нестехиометрически<sup>148</sup>.

Для определения полиоксисоединений можно применять также окисление бихроматом калия. После завершения реакции избыток бихромат-ионов можно определить титриметрическим методом — титрованием иодидом калия и тиосульфатом натрия<sup>149</sup> — или спектрофотометрически<sup>150</sup>.

Методы, которые обсуждались в этом разделе, применяются для определения известных соединений в разбавленных водных рас-

творях и не могут служить для определения полиоксифункций в неизвестных веществах.

**3. Колориметрические методы.** Согласно Джоунсу и Риддику<sup>151</sup> пропандиол-1,2 дегидратируется серной кислотой в аллиловый спирт и енольную форму пропионового альдегида. Последнее соединение в сернокислотной среде дает с нингидрином фиолетовый комплекс, который определяют колориметрически\*. 2-Этилгександиол-1,3 определяют колориметрическим методом, основанным на реакции этого соединения с *n*-диметиламинобензальдегидом в концентрированной серной кислоте<sup>152</sup>. Этиленгликоль определяют косвенным колориметрическим методом следующим образом<sup>153</sup>. Образец нагревают с 2,3-диаминофеназином в 15 н. серной кислоте. Избыток реагента диазотируют и полученную тетразониевую соль восстанавливают фосфорноватистой кислотой. Интенсивность окрашивания продуктов восстановления оценивают по калибровочному графику. Авторы не указывают, являются ли описанные выше методы селективными для 1,2- и 1,3-диолов.

### Г. Специальные методы определения некоторых оксисоединений

**1. Определение фенольной группы.** Если гидроксильная функция присоединена к бензольному кольцу, то ее называют фенольной группой. Как указывалось выше, фенолы можно ацетилировать и определять избыток уксусного ангидрида обратным титрованием. Однако скорость этерификации фенольной группы значительно ниже, чем гидроксильной группы нормальных спиртов. Методы, основанные на окислении или дегидратации, неприменимы для анализа фенолов. С другой стороны, поскольку гидроксильная функция активирует бензольное ядро, имеется много специальных методов определения фенолов, которые основываются на реакциях в бензойной системе. Они рассмотрены в другом разделе (см. раздел V гл. 11).

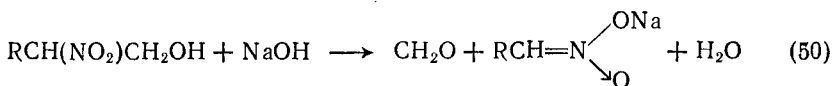
**2. Определение оксиалкильной группы.** Оксиалкильная группа является концевой функцией, содержащей группу  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , известную как метилольная, или оксиметильная, группа. Хотя все алифатические первичные спирты также содержат концевую группу  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , следует иметь в виду, что методы, описанные ниже, непригодны для этих спиртов.

*а. Определение через формальдегид.* Оксиметильная группа в гликолях, многоатомных спиртах и углеводах превращается в формальдегид при окислении иодной кислотой (см. раздел VII-Б-1 гл. 6). Микрометод, описанный Спекком и Фростом<sup>154</sup>, включает удаление избытка иодной кислоты вместе с образующейся иодноватой кислотой и последующее колориметрическое определение формальдегида с хромотроповой кислотой (см. пример 9 в гл. 12).

---

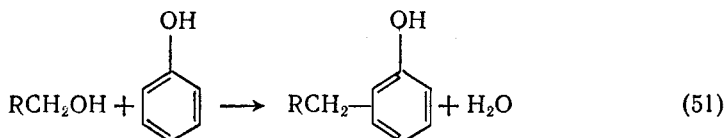
\* Содержание исходного диола находят по калибровочному графику. — *Прим. ред.*

Оксиметильная группа в нитроспиртах превращается в формальдегид при действии гидроокиси натрия:



Это положено в основу метода <sup>155</sup>, в котором формальдегид также определяли с хромотроповой кислотой.

*б. Акваметрическое определение.* Стенмарк и Вайсс <sup>156</sup> определяли метилольную группу в фенольных смолах, конденсируя ее с фенолом в присутствии трифторида бора:

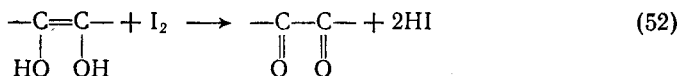


Количество образующейся воды определяли реактивом Фишера. Анализ мешают альдегиды, не мешают кетоны и спирты.

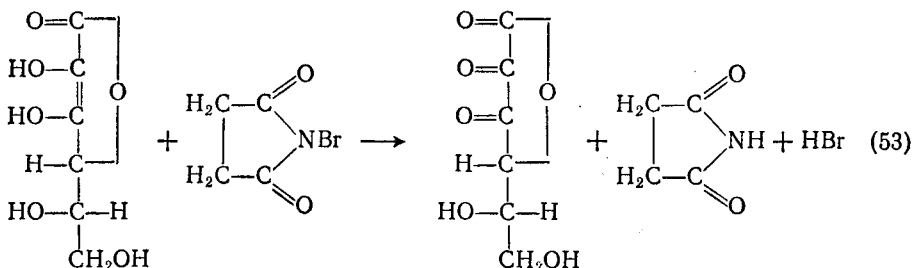
*в. Определение через этилиодид и этилен.* Согласно Лорцу <sup>157</sup>, оксиалкильные группы в малозамещенных простых эфирах крахмала переводятся в этилиодид и этилен при нагревании образца с постояннокипящей иодистоводородной кислотой. Этилиодид поглощают раствором нитрата серебра, а этилен — раствором брома, а затем определяют их отдельно титриметрическими методами.

**3. Определение эндиольной функции.** Эндиольная функция

$\begin{array}{c} \text{—C=C—} \\ | \quad | \\ \text{OH OH} \end{array}$  легко окисляется в дикетон. Поэтому общим методом определения эндиола является окисление иодом <sup>158</sup>:



В качестве окислителя для микроопределения эндиольной группы в аскорбиновой кислоте был предложен N-бромсукцинимид <sup>159</sup>:



Конечную точку титрования находят с помощью иодокрахмальной смеси. Небольшой избыток N-бромсукцинимида выделяет иод из иодида калия, окрашивая крахмал в синий цвет.

**4. Определение низкомолекулярных спиртов.** *а. Колориметрический метод с использованием церий-аммоний нитрата.* Спирты дают интенсивное красное окрашивание<sup>160</sup> при действии раствора церий-аммоний нитрата  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ . Реакция была приспособлена для количественного анализа низкомолекулярных спиртов Рейдом и сотр.<sup>161</sup>. Методика эффективна, если в анализируемом образце содержится не более 0,1% спирта. При более высоких концентрациях получают менее удовлетворительные результаты.

*б. Определение этанола.* Небольшие количества этанола в водном растворе, например спирт в крови или моче, обычно определяют разбавлением его известным количеством титрованного раствора бихромата калия в разбавленной серной кислоте. Избыток бихромата обратно оттитровывают иодометрически<sup>162</sup>. Геттлер, Нидерль и Бенедетти-Пихлер<sup>163</sup> пропускали пары этанола в видоизмененный прибор для определения алкоксильных групп и измеряли количество образующегося этилиодида весовым методом в виде иодида серебра.

Другие исследователи переводили этанол в этилнитрит действием азотистой кислоты. Нитрит отделяли перегонкой и определяли иодометрически<sup>164</sup> или колориметрически<sup>165</sup>. Этанол в тканевых жидкостях определяют цветной реакцией с 4-нитробензальдегидом в разбавленном растворе гидроокиси натрия<sup>166</sup> или окислением до ацетальдегида<sup>167</sup> и измерением интенсивности поглощения его тио-семикарбазона при 261 *нм*. Спирт в выдыхаемом воздухе определяют по изменению интенсивности окраски перманганатного или бихроматного раствора при пробулькивании через него выдыхаемого воздуха<sup>168</sup>.

*в. Определение метанола.* Метанол можно анализировать в присутствии других спиртов в очень разбавленных растворах окислением перманганатом калия в фосфорнокислом растворе<sup>169</sup>. Метанол превращается в формальдегид, который удобно определять с хромотроповой кислотой. В методике, описанной Ямамурой и Мацуокой<sup>170</sup>, используют образцы порядка 1 *мл*, содержащие до 20 *мкг* метанола, но метод непригоден для растворов, содержащих более чем 1,5 *мг* метанола на 1 *мл* раствора. Кубис<sup>171</sup> окислял метанол хроматом свинца при 600 °С и определял формальдегид с реактивом Шиффа.

**5. Определение спиртов с длинными цепями.** Бликенстаф, Шаффер и Катман<sup>172</sup> разработали полумикрометод определения спиртов с длинными цепями. Образец сульфатируют хлорсульфоновой кислотой и алкилсульфат натрия после нейтрализации реакционной смеси титруют бромистым цетилтриметиламмонием.

## Д. Физические методы

**1. Инфракрасная спектрометрия.** Гидроксильная функция сильно поглощает в инфракрасной области спектра. Крислер и Баррилл<sup>173</sup> определяли гидроксильные числа алифатических первичных

спиртов по полосе валентных колебаний группы ОН при 1,4 мк. Бернс и Мурака<sup>174</sup> определяли полипропиленгликоли при 2,84 мк. Хилтон<sup>175</sup> определял гидроксильные числа полиэфиров — простых и сложных — пользуясь поглощением в области 2,0—3,2 мк, а остаточные гидроксильные группы в ацетилцеллюлозе Митчелл, Бокмен и Ли<sup>176</sup> определяли в области 0,7—2,7 мк.

Годду<sup>177</sup> сообщает об определении сорока фенолов по поглощению в области 2,7—3,0 мк. Образование внутримолекулярной водородной связи вызывает смещение в полосе поглощения гидроксильной группы. Эти смещения можно использовать для определения некоторых смесей оксисоединений<sup>177</sup>. Кабасакалян, Таунли и Юдис<sup>178</sup> заметили, что поглощение гидроксильной функции в стероидах вблизи 3,05 мк линейно изменяется с концентрацией и в основном не зависит от типа гидроксильной группы. Эти исследователи пользовались навесками 0,1—0,4 мг-экв, применяя пиридин в качестве растворителя для расщепления водородных связей.

**2. Полярография.** Гидроксильная функция не восстанавливается на капельном ртутном электроде. Однако полярография была использована для определения оксисоединений косвенными методами. Так, Кубис<sup>171</sup> окислял метанол в формальдегид и определял последний полярографически, пользуясь 0,1 н. раствором гидроокиси лития в качестве индифферентного электролита. Монье<sup>179</sup> определял этанол в крови, окисляя дистиллат смесью азотной кислоты и бихромата калия и определяя избыток бихромата полярографически. Зуман и Крупичка<sup>180</sup> разработали метод определения диолов с соседними гидроксильными группами, основанный на полярографии иодат- и периодат-ионов.

**3. Изотопный метод.** Анбар и сотр.<sup>181</sup> определяли гидроксильную функцию методом изотопного обмена. Оксисоединения нагревали с  $C^{18}O_2$  в присутствии следов серной кислоты в запаянной трубке при 150—230 °С. Затем трубку перенесли в систему напуска масс-спектрометра и определяли содержание  $^{18}O$  в двуокиси углерода. Концентрацию оксисоединения находили по калибровочному графику. Следует иметь в виду, что обмен проходит не только в гидроксильной функции. Другие кислородные функции, например карбонильная и сложноефирная, также обмениваются с  $C^{18}O_2$ .

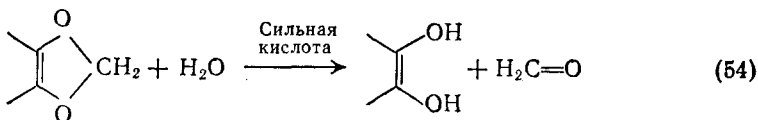
## V. МЕТИЛЕНДИОКСИ-ФУНКЦИЯ

### A. Общие сведения

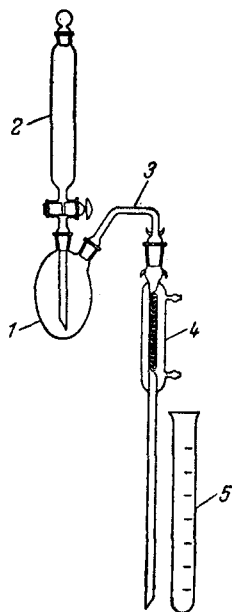
Метилендиокси-функция  $-O-CH_2-O-$  содержит группу  $CH_2$ , связанную с двумя кислородными атомами, присоединенными к соседним углеродным атомам в бензольной или иной циклической структуре. Эта функция встречается во многих природных веществах, таких, как алкалоиды и флавоны.

Характерной особенностью соединений, содержащих метилендиокси-функцию, является их способность выделять формальдегид

при нагревании с серной (1 : 1), 80%-ной фосфорной или 6 н. соляной кислотами:



Реакция, представленная уравнением (54), является основой всех химических методов определения метилendioкси-функции. Прибор для выделения формальдегида<sup>182</sup> показан на рис. 7.3. Образец помещают в колбу 1, а кислоту прибавляют из воронки 2. Образующийся формальдегид отгоняется через отводную трубку, конденсируется в холодильнике и собирается в длинной пробирке.



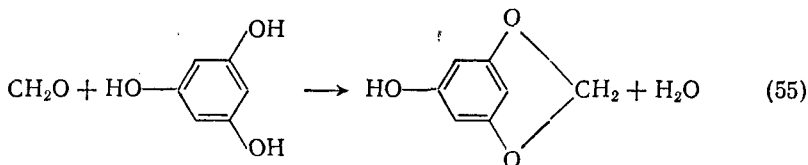
### Б. Весовые методы

Полумикровесовой метод определения метилendioкси-функции, описанный Гадамером и сотр.<sup>183</sup>, был разработан на основе макрометода Клауса и Толленса<sup>184</sup>. На раствор образца в 0,5 мл воды действуют теплым раствором, содержащим 30 мг флороглюцина в 3 мл разбавленной серной кислоты (1 : 1). Когда раствор просветлеет, добавляют 1 мл концен-

Рис. 7.3. Прибор для выделения формальдегида:

1 — реакционная колба; 2 — воронка; 3 — отводная трубка; 4 — холодильник; 5 — приемная пробирка.

трированной серной кислоты и реакцию смесь нагревают до кипения, а затем выдерживают при 70—80°C 3 ч на водяной бане. Реакционный сосуд закрывают пробкой и оставляют на ночь. За это время формальдегид осаждается в виде флороглюцида:



Продукт собирают на фильтре, промывают водой, сушат при 100°C и взвешивают. Для осаждения аналогичного продукта конденсации вместо флороглюцина можно пользоваться резорцином<sup>185</sup>.

Метод, хотя и пригоден для определения в масштабе 0,1 мг-экв, имеет два недостатка: а) возможны потери формальдегида вследствие улетучивания, б) конденсация формальдегида с другими веществами, присутствующими в реакционной смеси.

## В. Колориметрические методы

Некоторые авторы<sup>186—188</sup> для определения метилendioкси-групп рекомендовали хромотроповую кислоту. На образец действуют хромотроповой кислотой (см. пример 9 в гл. 12) и добавляют концентрированную серную кислоту. После смешивания реакционный сосуд выдерживают на водяной бане 10—30 мин. Затем раствор разбавляют водой до желаемого объема, охлаждают до комнатной температуры и измеряют интенсивность окраски при 550—580 нм.

Методики, описанные в литературе, применимы для анализа в микрольном масштабе. Их можно приспособить и к масштабу 0,1 мг-экв. Однако следует иметь в виду, что, поскольку на формальдегид действуют хромотроповой кислотой прямо в исходной реакционной смеси, методику приходится модифицировать, если образец окрашен или содержит вещества, реагирующие с формальдегидом. В таких случаях последний приходится отделять перегонкой, а затем уже проводить колориметрическое определение с хромотроповой кислотой.

Лабат<sup>189</sup> предложил колориметрический метод определения метилendioкси-функции с галловой кислотой. Бовалини и Казини<sup>190</sup> сравнили этот метод с методом, в котором используется хромотроповая кислота, и провели анализ апиола, пипероналя и сафрола. Последний метод оказался более точным.

Паволини и Малатестер<sup>191</sup> пользовались для разложения метилendioкси-группы 80%-ной фосфорной кислотой и определяли выделяющийся формальдегид с помощью реактива Несслера и Толленса.

Описанная Боосом<sup>192</sup> микрометодика определения метилendioкси-функции приведена в примере 10 в гл. 12.

## Г. Физические методы

В литературе<sup>193</sup> описаны инфракрасные спектры некоторых соединений, содержащих метилendioкси-функцию. Эта группа имеет характерный максимум при 1040—1020 и 943—935 см<sup>-1</sup>. Поэтому любая из этих областей может служить для количественного анализа известных соединений.

Лефеор и Норзкольт<sup>194</sup> использовали для определения метилendioкси-группы дипольные моменты. Хромофорная группа —O—C—O— исследована Бернетом<sup>195</sup>.



## VI. ПЕРОКСИ-ФУНКЦИЯ

### А. Общие сведения

Перокси-функция характеризуется двумя атомами кислорода —O : O—, один из которых связан с углеродным атомом, а другой либо с углеродным, либо с водородным атомом. Имеется большое число разных типов органических соединений, содержащих перокси-группу<sup>196</sup>. Классификация и типичные пероксисоединения приведены в табл. 7.2.

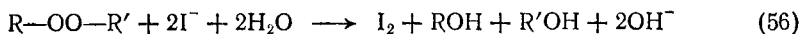
Пероксисоединения родственны соответствующим соединениям с кислородными функциями (спиртам, простым и сложным эфирам, кислотам, ангидридам) и могут быть получены внедрением еще одного кислородного атома либо образуются при присоединении озона к этиленовой функции.

Общим свойством всех перекисных соединений является их термическая неустойчивость. Поэтому их температуры кипения или плавления редко могут служить критерием чистоты получаемого вещества. Обычным способом количественного анализа этих соединений является определение «активного кислорода», основанное на восстановлении перекисной функции. Окислительная способность различных типов перекисей уменьшается в следующем порядке: надкислоты, гидроперекиси, оксидилкилперекиси, перекиси сложных эфиров, ацилперекиси, перекиси бис- $\alpha$ -оксиалкилов, диалкилперекиси, полимерные перекиси. Эти сведения могут быть полезны при подборе оптимальных условий для определения того или иного перекисного соединения.

Следует иметь в виду, что перекиси взрывчаты. Поэтому микрометоды имеют определенное преимущество, так как взрыв даже дециграммовых количеств этих веществ может нанести серьезный ущерб.

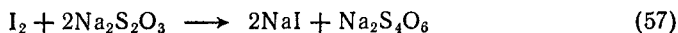
### Б. Иодометрические методы

**1. Принципы.** Самый обычный метод определения органических перекисей основывается на их реакции с иодид-ионами:



где R и R' — алкильные, ацильные группы или атомы водорода.

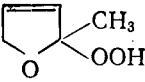
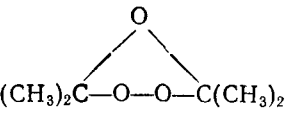
Каждый эквивалент перекисной функции вытесняет 1 моль иода, который определяют титрованием раствором тиосульфата натрия:



Молекулы воды показаны в уравнении (56) только для того, чтобы представить органические вещества в виде нейтральных соединений, а не ионов. На самом деле, многие органические перекиси нерастворимы в воде, и эту реакцию редко проводят в водной среде. В качестве растворителя обычно используют хлороформ или ледяную уксусную кислоту. Первый растворитель имеет то преимуще-



Таблица 7.2. Некоторые перекиси, гидроперекиси и перэферы

Классификация	Типичные соединения		Температуры кип. и пл., °С	
	название	формула		
Гидроперекиси алкилов первичные	Гидроперекись этила	$C_2H_5OOH$	Т. кип. 41 (550 мм рт. ст.)	
	вторичные	Гидроперекись изопропила	$(CH_3)_2CHOOH$	Т. кип. 107
	третичные	Гидроперекись трет-бутила	$(CH_3)_3COOH$	Т. пл. 2
Гидроперекиси ацетиленов	2-Метил-2-гидропероксибутин-3	$  \begin{array}{c}  OOH \\    \\  CH \equiv C - C(CH_3)_2  \end{array}  $	Т. кип. 42 (170 мм рт. ст.)	
Гидроперекиси $\alpha$ -оксиалкилов	2-Оксипропил-2-гидроперекись	$(CH_3)_2C(OH)OOH$	—	
$\alpha$ -Гидроперекиси простых эфиров	2-Метил-2,5-дигидрофурил-2-гидроперекись		—	
$\alpha$ -Гидроперекиси кетонов	$\alpha$ -Гидропероксидиэтилкетон	$  \begin{array}{c}  CH_3 - CH - C - C_2H_5 \\    \quad \quad \quad    \\  HOO \quad \quad \quad O  \end{array}  $	—	
Перекиси алкилов	Перекись этила	$C_2H_5 - OO - C_2H_5$	Т. кип. 64	
Перекиси бис- $\alpha$ -оксиалкилов	$\alpha$ -Перекись оксиизопропила	$  \begin{array}{c}  (CH_3)_2C - OO - C(CH_3)_2 \\    \quad \quad \quad   \\  OH \quad \quad \quad OH  \end{array}  $	—	
Перекиси оксиалкилов (озониды)	Циклическая перекись		—	
Гидроперекиси ацилов (надкислоты)	Надуксусная кислота	$  \begin{array}{c}  O \\     \\  CH_3COOH  \end{array}  $	Т. пл. 0,1	
Перекиси ацилов	Перекись <i>n</i> -нитробензоила	$(n-O_2NC_6H_4CO)_2O_2$	Т. пл. 158	
Эфиры надкислот	Диметилперфталат	$  \begin{array}{c}  n-C_6H_4(COOCH_3)_2 \\     \\  O  \end{array}  $	Т. пл. 125	
Полимерные перекиси	$-[CR_2-CH_2-OO]_x$		—	

ство, что при работе с ним хорошо видна интенсивная пурпурная окраска иода, но он неудобен тем, что приходится иметь дело с двухфазным титрованием, поскольку в качестве титранта применяют водный раствор тиосульфата натрия. Некоторые авторы<sup>197</sup> рекомендуют в качестве растворителя изопропиловый спирт и уксусный ангидрид.

В качестве источника иодид-ионов можно использовать иодид калия. Однако иодид натрия является лучшим реагентом, так как он более растворим в реакционной смеси и, следовательно, создает более высокую концентрацию иодид-ионов<sup>198</sup>. Для количественного восстановления некоторых перекисей требуется постоянно кипящая иодистоводородная кислота<sup>198</sup> (см. пример 19 в гл. 12).

В литературе появились многочисленные макрометодики определения органических перекисей с использованием 0,1 н. раствора тиосульфата натрия в качестве титранта<sup>199</sup>. Мэтьюз и Патчан<sup>200</sup> описали устройство для автоматического титрования, в котором образующийся иод непрерывно восстанавливается тиосульфатом натрия в автоматическом потенциометрическом титраторе. Однако было предложено лишь несколько микрометодов с визуальным титрованием 0,01 н. раствором тиосульфата натрия<sup>198, 201</sup>. Определение в микромольном масштабе было описано Абрахамсоном и Линшитцем<sup>202</sup>, которые пользовались 0,001 н. раствором титранта и биамперометрическим титрованием.

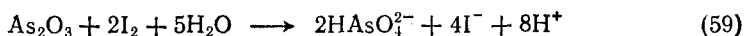
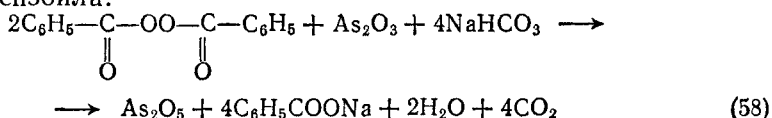
**2. Меры для удаления воздуха из реакционной системы.** Из реакционного сосуда, содержащего органическую перекись и иодид, необходимо удалить воздух. Обычным способом является продувание системы током азота<sup>198, 203–205</sup>. Лохауз<sup>206</sup> для вытеснения воздуха добавлял в реакционную смесь твердую двуокись углерода, которую можно также генерировать прямо в реакционной смеси из бикарбоната натрия, если в качестве растворителя применять уксусную кислоту<sup>207</sup>. Сарри<sup>208</sup> утверждает, что смешивание всех реагентов в кипящем растворе уксусной кислоты и хлороформа устраняет необходимость пользоваться дополнительными реагентами для удаления воздуха и работы в инертной атмосфере. Проведение анализа при кипении не рекомендуется для микроопределения в связи с возможным разложением образца и потерей образующегося иода.

**3. Применение катализаторов.** Хотя органические перекиси неустойчивы, их реакция с иодид-ионами не мгновенна. В микрометоде, описанном Ротом и Шустером<sup>201</sup>, реакционную смесь оставляют на ночь перед титрованием 0,01 н. раствором тиосульфата натрия. В этих условиях трудно избежать окисления воздухом. Скукла и Раманджениулу<sup>209</sup> нашли, что реакция между перекисями и иодидом катализируется вольфрамат- и ванадат-ионами, а также ионами железа(II) и (III). Зильберт и Сверн<sup>210</sup> сообщают, что добавление следов хлорида железа(III) в ледяной уксусной кислоте чрезвычайно ускоряет выделение иода при макроопределении сложных эфиров надкислот. Хок и Кропф<sup>211</sup>

указывают, что при добавлении гранулы хлорида меди (I) реакция между гидроперекисью кумила и иодидом калия в микромасштабе завершилась за 5 мин. Поэтому при иодометрическом определении перекисной функции, если это возможно, следует пользоваться катализатором.

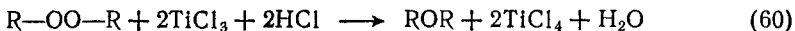
## В. Определение с другими восстановителями

**1. Восстановление мышьяковистым ангидридом.** Метод, в котором в качестве восстановителя используется мышьяковистый ангидрид, предложил Сиггия<sup>212</sup>. На перекись действуют известным количеством 0,1 н. раствора мышьяковистого ангидрида, содержащего бикарбонат натрия. Если образец нерастворим в воде, добавляют этанол и затем раствор концентрируют упариванием до полного удаления органического растворителя. После подкисления серной кислотой избыток реагента определяют титрованием 0,05—0,1 н. раствором иода. Реакции определения показаны ниже на примере перекиси бензоила:



Этот метод пригоден только для наиболее реакционноспособных перекисей. Он неприемлем для микроопределений, так как конечная точка титрования (исчезновение желтой окраски иода) трудно различима в разбавленном растворе и 0,01 н. раствор иода малоустойчив.

**2. Восстановление хлоридом титана (III).** Хлорид титана (III) был предложен несколькими исследователями<sup>213</sup> как реагент для макроопределения органических перекисей, и этот метод назван одним из его авторов наиболее чувствительным<sup>214</sup>. Метод был приспособлен для анализа в микромасштабе, однако не дал никаких преимуществ по сравнению с иодометрическим, а результаты оказались менее точными<sup>197</sup>. Реакция между хлоридом титана (III) и перекисью может быть представлена следующим уравнением:



Избыток хлорида титана (III) определяют титрованием железоаммонийными квасцами со смесью роданида аммония и нейтрального красного в качестве индикатора.

**3. Восстановление хлоридом олова (II).** Хлорид олова (II) давно уже применяется для определения перекисей<sup>215</sup>. Его вновь исследовали Бернارد и Харгрейв<sup>216</sup> и Эгертон с сотр.<sup>217</sup>. Образец (1 мг-экв) растворяют в 20 мл 30%-ного раствора гидрокиси натрия в длинногорлой колбе емкостью 250 мл. Колбу эвакуируют и заполняют азотом. Добавляют 15 мл 0,1 н. раствора хлорида олова (II) и колбу снова эвакуируют и заполняют азотом. Через некоторое время к реакционной смеси добавляют 25 мл 7,5 н. серной

кислоты. Избыток хлорида олова(II) титруют в токе азота 0,05 н. раствором иода. Хранить 0,1 н. раствор хлорида олова(II) необходимо в атмосфере водорода. Очевидно, этот метод нельзя приспособить для анализа в микромасштабе.

**4. Восстановление ионами железа(II).** Чувствительное качественное определение перекиси основывается на появлении интенсивного красного окрашивания при добавлении к исследуемому раствору железа(II). Эта реакция была использована для количественного анализа Юлом и Вильсоном<sup>218</sup>. Анализируемый образец вносят в колбу, добавляют известное количество роданида железа(II), закрывают колбу пробкой и энергично встряхивают. Затем реакцию смесь титруют раствором сульфата титана(III) до исчезновения красного окрашивания. Вагнер, Смит и Питерс<sup>219</sup> сообщают, что получаемые этим методом результаты всегда были заниженными и что продолжительность встряхивания и навеска образца оказывали существенное влияние на результаты анализа. Поэтому применение такого метода для анализа в микромасштабе не рекомендуется.

Кольтгофф и Медалиа<sup>220</sup> описали метод, в котором перекись обрабатывают избытком ионов железа(II) с последующим амперометрическим титрованием избытка реагента раствором бихромата. Точные результаты получаются лишь при полном отсутствии кислорода. В качестве растворителя используют ацетон, но его надо предварительно покипятить для удаления кислорода.

**5. Восстановление хлоридом марганца(II).** В микрометоде, описанном Маттнером и Маттнером<sup>204</sup>, перекись растворяют в водном растворе гидроокиси натрия, добавляют 20 мл 20%-ного раствора хлорида марганца(II), закрывают колбу пробкой и встряхивают. Затем вводят 10 мл 10%-ного раствора иодида калия и 25 мл концентрированной соляной кислоты. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. Хотя эти авторы рассматривали хлорид марганца в качестве катализатора реакции, применяемые количества и техника работы показывают, что перекись полностью восстанавливается до добавления иодид-ионов.

## Г. Разные химические методы

Существуют химические методы определения органических перекисей, не основанные на восстановлении перекисной функции. Все описанные в литературе методики такого рода относятся к макромасштабу. Часть из них можно приспособить и для микроопределения.

Некоторые перекисные соединения гидролизуются в присутствии неорганических кислот до перекиси водорода, которую можно определять титриметрическими методами, окисляя щелочным раствором перманганата калия<sup>221</sup>, гипохлоритом натрия<sup>222</sup> или феррицианидом калия<sup>223</sup>. Окисление ионами марганца(III) непригодно для количественного определения перекиси<sup>224</sup>.

Хигучи и Зук<sup>225</sup> исследовали потенциметрическое титрование гидроперекисей алюмогидридом лития. Мартин<sup>226</sup> определял надкислоты, а также первичные и вторичные алкилгидроперекиси, титруя их как слабые кислоты в присутствии этилендиамина 0,25 н. раствором аминоэтилата натрия. Перевод этих методов в микромасштаб затруднителен.

Хорнер и Юргенс<sup>227</sup> наблюдали, что дифенилсульфид и трифениларсин реагируют специфически с некоторыми группами перекисных соединений. Комбинируя эти реакции со стандартными иодометрической и ацидиметрической методиками, можно определять смеси, содержащие диалкилперекиси, надкислоты и диацилперекиси.

#### Д. Колориметрические методы

Существует несколько колориметрических методов определения перекисных соединений. Эти методы рекомендуются для определений в микромольном масштабе.

Перекиси дают синее окрашивание с бензоильным производным лейкооснования метиленового синего, растворенным в смеси бензола с трихлоруксусной кислотой<sup>228</sup>. Для ускорения разложения перекисной функции добавляют нафтенат циркония. Окраска устойчива в течение нескольких дней, если хранить смесь в темноте при температуре  $24 \pm 1$  °С. Этот метод чрезвычайно чувствителен. Его использовали<sup>229</sup> для определения 0,03 мкг активного кислорода, измеряя интенсивность окраски исследуемого раствора при 645 нм.

Красный комплекс железа(III)-аммонийный роданид, образующийся в результате реакции между органической перекисью и роданидом железа(II), был использован для количественного анализа. В одной из методик<sup>230</sup> предложено визуально сравнивать его окраску со стандартными растворами, содержащими перманганат и бихромат калия. Другие исследователи пользовались фотоэлектрическим колориметром<sup>231</sup>, при этом точность анализа составляла 5—10%.

Иод, выделяющийся при реакции перекисных соединений с иодидом калия, Сиддиги и Таппель<sup>232</sup> определяли колориметрически. Дюбулоз с сотр.<sup>233</sup> модифицировали этот метод, фиксируя выделяющийся иод тиофлуоресцеином.

Надтитановый комплекс желтого цвета, образующийся при действии перекиси на сульфат титана, был использован двумя группами исследователей<sup>234</sup> для колориметрического анализа. Этот метод менее чувствителен, чем методы, основанные на появлении красного или синего окрашивания с другими реагентами. В качестве реагентов для колориметрических определений перекисных соединений были предложены ванилин<sup>235</sup> и люминол<sup>236</sup>. Косвенный колориметрический метод был разработан Лайтиненом и Нельсоном<sup>237</sup> для определения гидроперекисей в резине и синтетических полимерах. На образец действуют ионами железа(II) в бензольно-метанольном растворе. Титрованный 0,002 н. раствор соли Мора

приходится готовить ежедневно из 0,05 н. раствора. Избыток ионов железа (II) определяют спектрофотометрически с *о*-фенантролином.

## Е. Физические методы

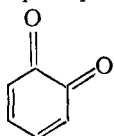
**1. Полярография.** Поскольку перекисная функция способна восстанавливаться, некоторые исследователи<sup>238–240</sup> для определения перекисных соединений применяли полярографический анализ. Кута и Квакенбуш<sup>241</sup> проводили определения в неводных растворах электролитов. Они сообщают, что перекиси *трет*-бутила и 1-фенилэтил-*трет*-бутила не восстанавливались в интервале напряжений 0,00—2,00 в. Сопоставляя иодометрический метод с восстановлением хлоридом олова (II) и полярографическим методом, Ричиути, Кольман и Виллиц<sup>242</sup> пришли к выводу, что последний метод дает более надежные результаты при анализе загрязненных образцов, так как он более специфичен. Полярографическим методом были осуществлены детальные анализы смесей перекисей<sup>243</sup>, а также определены перекиси бензоила в полимерах<sup>244</sup>.

**2. Инфракрасная спектроскопия.** Инфракрасные спектры были сняты для алифатических надкислот в паровой фазе<sup>245</sup>. Основные полосы поглощения лежат при 3,05, 6,9 и 8,5 мк. Надмасляная кислота разлагается слишком быстро и не может быть определена. Холмен с сотр. изучал спектры поглощения гидроперекисей<sup>246</sup>. Эти соединения имеют максимумы поглощения в области 1,46—2,07 мк, отсутствующие у перекисей алкилов и озонированных ненасыщенных соединений. Интенсивность поглощения пропорциональна содержанию перекиси в образце. Однако определение группы—ООН невозможно, если содержание перекисной функции меньше 0,5 мг-экв в 1 г вещества.

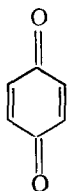
## VII. ХИНОННАЯ ФУНКЦИЯ

### А. Общие сведения

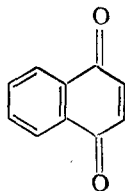
Хинонная функция состоит из двух карбонильных групп в ароматическом ядре. Она может быть представлена формулой  $O=C(A)C=O$  (где А — часть ароматического ядра). У большинства хинонов обе группы  $C=O$  расположены в одном ароматическом ядре в орто- или пара-положениях. Однако встречаются в природе и были синтезированы такие хиноны, у которых группы  $C=O$  расположены в разных кольцах. *м*-Хиноны (две  $C=O$  группы в мета-положении) неизвестны. Названия и строение наиболее распространенных хинонов приведены ниже:



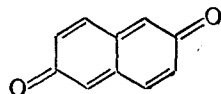
*о*-бензохинон



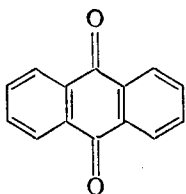
*п*-бензохинон



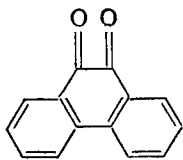
*п*-нафтохинон



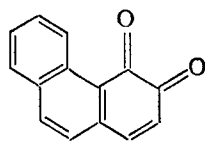
*амфи*-нафтохинон



антрахинон



9,10-фенантрехинон



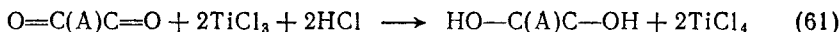
3,4-фенантрехинон

Хинонная функция присутствует в важном классе синтетических красителей, известных под названием хиноновых. Интересно, что она входит также как главный структурный элемент во многие окрашенные природные вещества, хотя эти соединения в биологических системах служат в качестве катализаторов, а не для создания окраски. Очень хорошо известна важная роль хинонной структуры в витамине К. Некоторые хиноны используются в фармацевтической промышленности в качестве фунгицидов и при дублении кожи. Было описано более 150 природных хинонов<sup>247</sup>.

Хотя хиноны содержат две карбонильные группы, следует иметь в виду, что методы определения карбонильной функции непригодны для хинонной функции. Например, образование оксима при реакции между гидроксиламином и хиноном проходит незначительно. Фенилгидразин вместо того, чтобы давать соответствующий фенилгидразон, действует на хинонную функцию как восстановитель.

## Б. Титриметрические методы

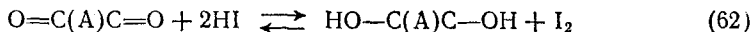
**1. Восстановление хлоридом титана(III).** Хлорид титана(III) можно использовать для определения строения хинона:



Гибберт и Суида<sup>248</sup> предложили макрометод, в котором образец растворяют в уксусной кислоте и добавляют 30 мл 0,2 н. раствора хлорида титана(III). Реакционную смесь кипятят 2 мин, охлаждают, а затем избыток ионов титана оттитровывают 0,2 н. раствором сульфата железа(III). Разработана микрометодика<sup>249</sup>, описанная в примере 49 (гл. 13).

Вейбель<sup>250</sup> утверждает, что восстановление хинона можно проводить в кислом растворе при комнатной температуре, не создавая над реакционной смесью инертной атмосферы. Он сообщает,<sup>251</sup> что хиноны, нерастворимые в холодном этаноле или ацетоне, растворяли в кипящем растворителе, добавляли хлорид титана и кипятили с обратным холодильником в течение 15—20 мин в токе двуокиси углерода. Следует заметить, что хиноны существенно различаются по своим потенциалам восстановления. Так как хлорид титана(III) восстанавливает быстрее при высоких значениях pH, лучше использовать забуференный раствор. Нагревание способствует восстановлению, но вызывает разные осложнения и делает анализ менее точным<sup>249</sup>. Некоторые хиноны устойчивы к хлориду титана даже при температурах кипения раствора.

**2. Иодометрические методы.** Для макроопределения хинонной функции было предложено несколько иодометрических методик. Они основываются на следующей реакции:



В одной из методик<sup>252</sup> образец растворяют в спирте и добавляют иодид калия, растворенный в соляной кислоте. Образующийся иод определяют титрованием 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Поскольку в растворе содержится очень много спирта, нельзя пользоваться крахмалом в качестве индикатора<sup>250</sup>. Поэтому конечную точку титрования устанавливают по исчезновению желтой окраски иода. По другой методике<sup>253</sup> в реакционную смесь вводят диэтиловый эфир. После обесцвечивания иода при добавлении отмеренного количества 0,1 н. раствора тиосульфата натрия водный слой отделяют и избыток тиосульфата натрия определяют титрованием 0,1 н. раствором иода с крахмалом в качестве индикатора. Еще по одной методике<sup>253</sup> хинон сначала восстанавливают гранулированным цинком в кислом растворе в соответствующий гидрохинон. Раствор фильтруют, нейтрализуют бикарбонатом натрия и определяют гидрохинон<sup>254</sup> титрованием 0,1 н. раствором иода, используя обратную реакцию по уравнению (62).

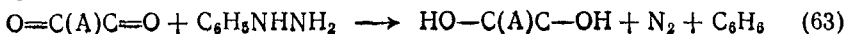
Для перевода в микромасштаб с использованием 0,1 н. растворов титрантов вышеупомянутые методики, очевидно, необходимо модифицировать. Родопуло<sup>255</sup> определял небольшие количества хинонов в вине следующим образом. К 50 мл образца добавляют по 10 мл 0,1 М растворов иодида калия и соляной кислоты. После выдерживания раствора в темноте в течение 10 мин добавляют 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала и выделяющийся иод титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия. От этого метода трудно ожидать большой точности.

**3. Другие титриметрические методы.** Шулек и Рожа<sup>256</sup> предложили микрометодику, основанную на цериметрии. Хинон растворяют в этаноле и восстанавливают хлоридом олова (II) в соляной кислоте. Образующийся гидрохинон экстрагируют хлороформом, добавляют бикарбонат калия и безводный сульфат натрия для удаления соляной кислоты и воды и раствор фильтруют. Аликвотную часть фильтрата смешивают с этанолом и серной кислотой, а затем титруют 0,005 н. раствором сульфата церия (IV) с *o*-этоксихризоидином в качестве индикатора. Эта методика довольно сложна.

*n*-Нафтохинон определяли амперометрическим титрованием<sup>257</sup>. Матрка и Сагнер<sup>258</sup> определяли антрахинон потенциометрическим титрованием сульфатом ванадия (III).

## В. Газометрические методы

Хинонную функцию можно восстанавливать фенилгидразином до гидрохинона с выделением газообразного азота:





Вильштеттер и Крамер<sup>259</sup> использовали эту реакцию для определения хинона в макромасштабе. Выделяющийся газообразный азот собирали в азотомере и измеряли его объем.

Линдберг и Паю<sup>260</sup> описали микрометод, основанный на восстановлении хинонной функции борогидридом натрия. Образец смешивают со спиртовым раствором борной кислоты, добавляют 3 мл 0,13 М раствора борогидрида натрия в растворе гидроокиси натрия. После завершения реакции избыток борогидрида натрия разлагают серной кислотой и измеряют объем выделяющегося водорода.

## Г. Колориметрические и физические методы

Хиноны реагируют с аминсоединениями с образованием окрашенных веществ. Некоторые из этих цветных реакций были использованы для количественного анализа. Лакост с сотр.<sup>261</sup> применили *n*-бутиламин как реагент для спектрофотометрического определения бензохинона. Согласно Кариусу и Мэпстону<sup>262</sup>, образование окрашенных веществ при взаимодействии с этилендиамином специфично для хинонов и хинонообразующих веществ за исключением антрахинона. Однако антрахинон и его производные дают окрашенные комплексы с борной кислотой<sup>263</sup>. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации комплекса.

Колориметрический метод, который описали Балкаронна и Борковский<sup>264</sup> для определения тимохинона, основан на образовании продуктов синего цвета при действии на образец этилцианацетата.

Полярграфию хинонов в неводных средах исследовали Ишидате с сотр.<sup>265</sup>. Они сообщают, что легкость восстановления на капельном ртутном электроде уменьшается в следующем порядке: *n*-бензохинон, *n*-нафтохинон, 1,2,5,6-добензантрахинон, 1,2-бензантрахинон, антрахинон.

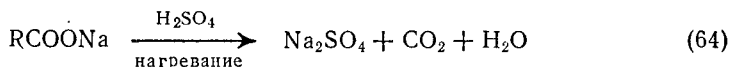
## VIII. СОЛИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

### А. Общие сведения

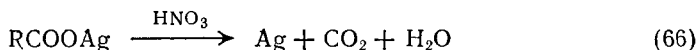
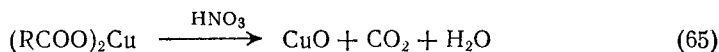
Соли органических кислот можно разделить на две группы: 1) соли металлов, получаемые замещением атома водорода ионом металла в кислотной группе органических кислот (карбоновых, сульфоновых, фосфоновых и т. п.); 2) соли аминов, образующиеся при соединении органической кислоты с органическим основанием. В этом разделе рассматриваются только соли металлов с карбоновыми кислотами, называемые карбоксилатами  $\text{RCOO-M}^+$ , хотя методы, приводимые ниже, с разумной осторожностью можно применять и для анализа солей металлов с органическими кислотами других типов. Соли аминов отнесены к числу азотсодержащих функций.

## Б. Методы, основанные на озолении

При нагревании карбоксилатов металлов с концентрированной серной или азотной кислотами органический остаток разрушается до двуокиси углерода и воды, а металл остается в виде соли неорганической кислоты. Такие определения в масштабе 0,1 мг-экв удобно проводить в микротигле. Серная кислота применяется, если металл (например, щелочной или щелочноземельный) образует устойчивый сульфат:



Азотной кислотой пользуются в том случае, когда металл не образует устойчивого сульфата, но дает стабильный окисел (например, медь, железо, алюминий) или свободный металл (например, серебро, золото, платина):

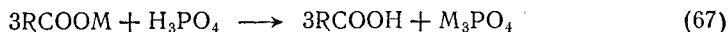


Методы, основанные на озолении, применимы для определения солей металлов с органическими кислотами любого типа. Конечно, этот метод нельзя использовать для определения солей ртути. Последние можно анализировать, нагревая образец в трубке для сжигания, содержащей окись кальция, и пропуская пары ртути в трубку, заполненную измельченным золотом. Затем образующую амальгаму взвешивают<sup>266</sup>.

Соли некоторых металлов, например никеля и кобальта, дают окислы переменного состава. В таких случаях рекомендуется восстанавливать окисел нагреванием его в токе водорода и взвешивать продукт восстановления — свободный металл.

## В. Методы, основанные на выделении органической кислоты

**1. Выделение кислоты перегонкой с паром.** Соли металлов с карбоновыми кислотами легко разлагаются сильными кислотами в водных растворах с выделением свободной органической кислоты:



Если анализируемая соль образована карбоновой кислотой, которая может перегоняться с паром, например уксусной, стеариновой или бензойной, то карбоксилаты разлагают нелетучими сильными кислотами, такими, как фосфорная или толуолсульфокислота. Выделившую органическую кислоту отгоняют и титруют раствором щелочи.

Серную кислоту не рекомендуют для этой цели, так как она может действовать как окислитель, а также образовывать двуокись серы, загрязняющую дистиллат.

**2. Ионообменный метод выделения кислоты.** Принцип, используемый для выделения органической кислоты с помощью ионообменных смол, аналогичен обсуждавшемуся [уравнение (67)] с тем лишь исключением, что сильной кислотой здесь является нерастворимая смола, содержащая свободные сульфо-группы. Согласно макрометодикам, описанным в нескольких статьях<sup>267—269</sup>, раствор соли пропускают через колонку с катионитом, а элюат титруют 0,1 н. раствором щелочи.

Ван-Эттен и Виле<sup>270</sup> предложили следующий микрометод для определения 0,03—0,08 мг-экв органических солей. Водный раствор

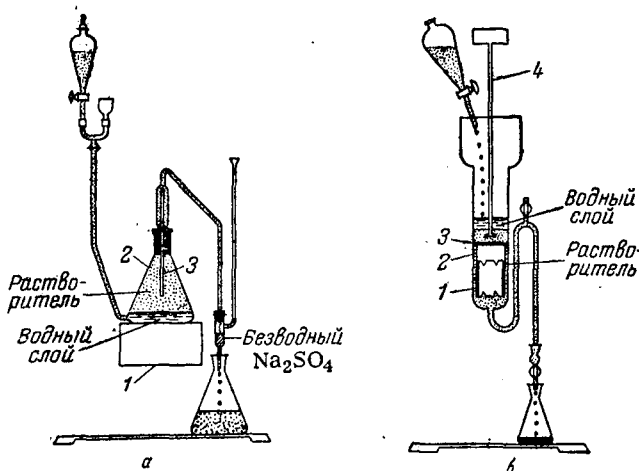


Рис. 7.4. Прибор для экстракции:

а — растворителями легче воды; 1 — магнитная мешалка; 2 — реакционная колба; 3 — отбойная пластинка, предотвращающая попадание капель воды в отводную трубку; б — растворителями тяжелее воды; 1 — массивный стеклянный блок; 2 — стеклянное кольцо; 3 — перегородка из проволочной сетки (10 мм); 4 — мешалка.

соли пропускают через колонку, заполненную смолой Дауэкс-50 (Н-форма), и трижды промывают колонку водой. Элюат собирают и титруют 0,01 н. раствором гидроокиси натрия в атмосфере, свободной от двуокиси углерода. В качестве индикатора используют смесь крезолового красного и тимолового синего (интервал перехода окраски при рН 8,2—8,7). Применяемая смола имеет зерна 20—40 меш и содержит 9—16% сшивающих связей. При этом удается выделить более 99% органической кислоты.

Техника ионообменной хроматографии имеет то преимущество, что она применима к любым типам карбоновых кислот независимо от их летучести. Несколько видоизменяя эту технику, можно приспособить ее для анализа солей других органических кислот как более слабых, так и более сильных, чем карбоновые. Так, можно определять фенолят натрия в неводной среде, например в диоксане,

титруя элюат раствором метилата натрия (см. раздел I в гл. 11).

3. **Выделение кислоты экстракцией.** Шмаль, Пифер, Уоллиш<sup>271</sup> разработали метод, в котором свободную органическую кислоту после выделения [уравнение (67)] экстрагируют подходящим растворителем. Экстракторы, показанные на рис. 7.4 (а и б) просты в сборке и работе. Экстрагированную кислоту определяют титрованием в неводной среде. Интересно отметить, что такой обычный растворитель, как диэтиловый эфир, оказался непригодным при титровании.

### Г. Ацидиметрические методы

Если соль металла с органической кислотой не загрязнена другими щелочными веществами, то ее удобно определять прямой ацидиметрией. Как правило, анализы проводят в неводной среде, хотя для некоторых солей можно пользоваться и водной титриметрией.

В качестве титранта для бензоата и салицилата натрия Хайт<sup>272</sup> предложил раствор *n*-толуолсульфоуксусной кислоты в уксусной кислоте. Обычно в качестве кислотного титранта для неводного титрования оснований используют хлорную кислоту (см. также пример 4 в гл. 12):



Макрометоды определения 1 мг-экв или больших количеств органических солей титрованием 0,1 н. раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте были описаны Маркунасом и Риддиком<sup>273</sup>, определявшими конечную точку потенциометрически, и Беккетом, Кемпом и Мартином<sup>274</sup>, которые рекомендовали в качестве индикатора кристаллический фиолетовый. Пифер с сотр.<sup>275</sup> описал титрование 0,01 н. хлорной кислотой и утверждал, что соли аммония и калия можно отличать от солей натрия и двухвалентных металлов при потенциометрическом определении, поскольку первые два являются более сильными основаниями.

Кейзи и Штарке<sup>276</sup> исследовали ацидиметрическое титрование ацетатов металлов 0,1 н. хлорной кислотой. Было показано, что при определении солей железа(III), алюминия и хрома(III) получаются необычные результаты. Блейк<sup>277</sup> предложил макрометод определения щелочных солей органических кислот обратным неводным титрованием. На образец действуют известным количеством 0,1 н. раствора хлорной кислоты в уксусной кислоте, а избыток кислоты оттитровывают 0,1 н. раствором ацетата натрия в уксусной кислоте либо потенциометрически, либо визуальным с метиловым фиолетовым в качестве индикатора. Авторы утверждают, что эта методика дает лучшие результаты по сравнению с прямым титрованием.

## Д. Специальные методы

**1. Определение формиатов.** Удобным методом определения формиатов является окисление. Формиат-ионы в растворах для никелирования или кобальтирования анализируют, действуя на образец 0,1 н. раствором перманганата калия<sup>278</sup>. Избыток реагента определяют иодометрически. В качестве окислителя применяли<sup>279</sup> хлорид ртути(II). Образующийся хлорид ртути(I) определяли титриметрическим методом с помощью периодата калия.

**2. Определение ацетатов.** Для определения ацетатов было предложено два колориметрических метода. В одном методе<sup>280</sup> измеряли интенсивность красной окраски раствора, возникающей при действии хлорида железа(III). В другом методе<sup>281</sup> основные ацетаты редкоземельных элементов обрабатывали иодом, после чего при добавлении водного аммиака в растворах возникала окраска от желто-зеленой до синевато-зеленой.

**3. Определение оксалатов, цитратов и тартратов.** Оксалаты, цитраты и тартраты обычно определяют оксидиметрически. В качестве окислителей были предложены бихромат калия<sup>282</sup>, перманганат калия<sup>283</sup> и сульфат церия<sup>284, 285</sup>. Сообщалось и об амперометрическом<sup>286</sup> определении оксалатов и тартратов<sup>287</sup>. При этом образец титровали 0,1 н. раствором нитрата свинца с использованием капельного ртутного электрода.

Макрометод анализа цитрата натрия, описанный Жервеном и Купером<sup>288</sup>, включает осаждение цитрата серебра при добавлении известного количества нитрата серебра и определение избытка ионов серебра титрованием роданидом аммония. Эта методика не рекомендуется для перевода в микромасштаб.

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. de B. Barnett, Mechanism of Organic Reactions. New York, 1956, p. 208.
2. J. D. Reid, H. D. Weihe, Anal. Chem., 9, 271 (1937).
3. L. W. Clark, J. Am. Chem. Soc., 77, 6191 (1955).
4. G. Fraenkel, A. L. Belford, P. E. Yankwich, J. Am. Chem. Soc., 76, 15 (1954).
5. R. M. McCready, H. A. Swinson, Anal. Chem., 18, 290 (1946).
6. D. M. W. Anderson, Talanta, 2, 73 (1959); H. Malissa, Z. anal. Chem., 181, 39 (1961).
7. W. A. Schneider, L. E. Streeter, Anal. Chem., 27, 1774 (1955).
8. M. H. Hubacher, Anal. Chem., 21, 945 (1949).
9. T. S. Ma, C. T. Shang, E. Manche, Unpublished work; see C. T. Shang. Master's Thesis. Brooklyn College, 1961.
10. J. Mitchell jr., D. M. Smith, W. M. D. Bryant, J. Am. Chem. Soc., 62, 4 (1940).
11. T. S. Ma, B. L. Hensle. Unpublished work; see B. L. Hensle. Master's Thesis. New York University, 1957.
12. J. S. Wiberley, Anal. Chem., 23, 656 (1951).
13. I. M. Kolthoff, R. Belcher, Volumetric Analysis, Vol. III, New York, 1957.
14. A. Berka, Āeskosl. Farm., 8, 561 (1959).
15. M. Ishibashi, T. Shigematsu, S. Shibata, Japan Analyst, 8, 380 (1959).

16. H. Roth, In Houben-Weyl-Müller. Methoden der organischen Chemie, Bd. 2, Stuttgart, 1953, S. 502.
17. M. Bier, P. Teitelbaum, Ann. N. Y. Acad. Sci., **72**, 641 (1959).
18. N. D. Cheronis, J. B. Entrikin. Semimicro Qualitative Organic Analysis. 2nd ed, New York, 1957, p. 249.
19. S. Natelson, J. P. Pincus, J. K. Lugovoy, J. Biol. Chem., **175**, 745 (1948); E. Beutler, M. K. Y. Yeh, J. Lab. Clin. Med., **54**, 125 (1959).
20. H. Meerwein, In Houben-Weyl, Müller. Methoden der organischen Chemie, Bd. 2, Stuttgart, 1953, S. 433.
21. J. L. Jungnickel, E. D. Peters, A. Polgar, F. T. Weiss. In Organic Analysis. Vol. 1, New York, 1953, p. 127.
22. R. E. Burge jr., B. P. Geyer. In Analytical Chemistry of Polymers. Part I, New York, 1959, p. 123.
23. T. S. Ma, W. G. Zoellner. Unpublished work.
24. J. Zarembo. Private communication.
25. A. J. Durbetaki, Anal. Chem., **28**, 2000 (1956).
26. C. Hennart, E. Merlin, Chim. Anal., **39**, 269 (1957).
27. Prakt. Chem., **8**, 172 (1957).
28. D. Swern, W. Findley, N. B. Geraldine, J. T. Scanlan, Anal. Chem., **19**, 414 (1947).
29. R. T. Keen, Anal. Chem., **29**, 1041 (1957).
30. S. H. Miller, N. E. Williams, Analyst, **76**, 224 (1951).
31. M. Mousseron, J. Jullien, A. Peyron, Parfum Cosmet. Savons, **13**, 3 (1958).
32. L. Krull, Fette, Seifen, Anstrichmittel, **61**, 223 (1959).
33. G. A. Stenmark, Anal. Chem., **29**, 1367 (1957).
34. A. J. Durbetaki, Anal. Chem., **30**, 2024 (1958).
35. M. E. Dullaghan, F. F. Nord, Mikrochim. Acta, **1953**, 17.
36. A. E. K. Shafer, J. Sci. Food Agr., **1**, 71 (1950).
37. J. D. Swain, Anal. Chem., **26**, 878 (1954).
38. C. E. Bricker, J. K. Lee, J. Am. Pharm. Soc., **41**, 346 (1952).
39. F. E. Critchfield, J. B. Johnson, Anal. Chem., **29**, 797 (1957).
40. A. M. Eastman, G. A. Latremanible, Can. J. Res., **28B**, 264 (1950).
41. A. J. Durbetaki, Anal. Chem., **29**, 1666 (1957).
42. H. Etienne, Ind. chim. belge, **22**, 1175, 1281 (1957).
43. N. Schonfeldt, Nature, **172**, 820 (1953).
44. G. Beck, Mikrochem., **38**, 52 (1951).
45. R. F. Goddu, Anal. Chem., **30**, 2013 (1958).
46. J. Bomstein, Anal. Chem., **30**, 544 (1958).
47. R. T. Hall, W. E. Shaffer. In Organic Analysis. Vol. 2, New York, 1954, p. 19.
48. F. A. Lee, J. Ass. Offic. Agr. Chemists, **41**, 899 (1958).
49. E. Chargaff, Z. Physiol. Chem., **199**, 221 (1931).
50. M. Furter, Helv. Chim. Acta, **21**, 601 (1938).
51. G. Gorbach, In Houben-Weyl, Müller, Methoden der organischen Chemie, Bd. 2, Stuttgart, 1953, S. 515.
52. D. M. Smith, J. Mitchell jr., A. Billmeyer, Anal. Chem., **24**, 1847 (1954).
53. C. H. Van Etten, Anal. Chem., **23**, 1697 (1951).
54. T. S. Ma, T. P. Flanagan. Unpublished work.
55. N. Schoorl, Pharm. Weekblad, **78**, 413 (1941).
56. W. E. Shaffer, W. J. Balling, Anal. Chem., **23**, 1126 (1951).
57. A. E. Johnson, R. V. Lawrence, Anal. Chem., **27**, 1345 (1955).
58. J. Mitchell jr., D. M. Smith, Anal. Chem., **22**, 746 (1950).
59. W. Rieman III, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **15**, 325 (1943).
60. K. Marcali, W. Rieman III, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **18**, 144 (1946).
61. D. Ketchum, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **18**, 273 (1946).
62. T. S. Ma, B. Groton, H. Gary. Unpublished work; see H. Gary. Master's Thesis. Brooklyn College, 1959.
63. C. Hennart, E. Merlin, Anal. Chim. Acta, **17**, 534 (1957).

64. A. Soltys, *Mikrochem.*, **20**, 107 (1936).
65. T. Higuchi, C. J. Lintner, R. H. Schleif, *Science*, **111**, 63 (1950); C. J. Lintner, D. A. Zuck, T. Higuchi, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **39**, 418 (1950); C. J. Lintner, R. H. Schleif, T. Higuchi, *Anal. Chem.*, **22**, 534 (1950); T. Higuchi, N. C. Hill, G. E. Corcoran, *Anal. Chem.*, **24**, 491 (1952).
66. H. E. Zaugg, B. W. Horrom, *Anal. Chem.*, **20**, 1026 (1948).
67. U. T. Hill, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 317 (1946).
68. E. Bayer, K. H. Reuther, *Chem. Ber.*, **89**, 2541 (1956).
69. R. F. Goddu, N. F. LeBlanc, C. M. Wright, *Anal. Chem.*, **27**, 1251 (1955).
70. H. A. Schenker, W. Rieman III, *Anal. Chem.*, **25**, 1637 (1953).
71. S. Bose, *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 320 (1958).
72. L. Szekeres, M. Balazsfi, L. G. Molnár, *Mag. Kém. Fol.*, **64**, 96 (1958).
73. H. E. Zaugg, F. C. Garven, *Anal. Chem.*, **30**, 1444 (1958).
74. E. Handschumae, L. Lentarn, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **24**, 143 (1947).
75. L. Hartman, *Analyst*, **81**, 67 (1956).
76. C. M. Dowse, J. A. Sanders, *Biochem. J.*, **62**, 455 (1956).
77. J. O. Watts, H. Stalcup, *Anal. Chem.*, **28**, 975 (1956).
78. P. F. Wiley et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6062 (1957).
79. O. G. Lien, *Anal. Chem.*, **31**, 1363 (1959).
80. H. Roth. In Pregl F., Roth H. *Die Quantitative organische Mikroanalyse*. 7 Aufl., Wien, 1958, S. 272.
81. J. Simeček, *Prumysl.*, **7**, 285 (1957).
82. W. W. Becker, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **5**, 152 (1933).
83. S. Sandi, G. Flanquart, *Chim. anal.*, **39**, 20 (1957).
84. Am. Soc. for Testing Materials. *Standard Specifications and Tests for Soluble Nitrocellulose*. Designation D 301-50, Part 4, Phila, 1952, p. 362.
85. C. Doree. *The Methods of Cellulose Chemistry*. 2nd. ed., London, 1947, p. 245.
86. I. Marxova, J. Zýka, *Ceskosl. Farm.*, **5**, 218 (1956).
87. A. Kellner, C. Szabo, L. Szekeres, *Z. anal. Chem.*, **157**, 13 (1957).
88. J. Buchi, R. Alther, *Pharm. Acta Helv.*, **31**, 121 (1956).
89. A. Steyermark, B. E. McGee, E. A. Bass, R. R. Kaup, *Anal. Chem.*, **30**, 1561 (1958).
90. A. Holler, R. V. Huch, *Anal. Chem.*, **21**, 1385 (1949).
91. M. A. Laccetti, S. Semel, M. Roth, *Anal. Chem.*, **31**, 1049 (1959).
92. N. Radin, T. DeVries, *Anal. Chem.*, **24**, 971 (1952).
93. A. F. Williams, J. Brooks, *J. Polarographic Soc.*, **1**, 5 (1958).
94. T. S. Ma, I. Kaimowitz, A. A. Benedetti-Pichler, *Mikrochim. Acta*, **1954**, 648.
95. H. Wagner, *Mikrochim. Acta*, **1957**, 19.
96. T. S. Ma, J. D. McKinley jr., *Mikrochim. Acta*, **1954**, 4.
97. W. H. Baldwin, C. E. Higgins, *Anal. Chem.*, **30**, 446 (1958).
98. V. C. Mehlenbacher. In *Organic Analysis*. Vol. 1, New York, 1953, p. 1.
99. И. В. Березин, *ДАН СССР*, **99**, 563 (1954).
100. A. Bring, F. Kadlecik, *Plaste Kautschuk*, **5**, 43 (1958).
101. J. S. Fritz, G. H. Schenk, *Anal. Chem.*, **31**, 1808 (1959); G. H. Schenk, J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **32**, 987 (1960).
102. G. H. Schenk, M. Santiago, *Microchem. J.*, **6**, 77 (1962).
103. P. D. Faurote, J. G. O. Rear, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 189 (1957).
104. H. N. Wilson, W. C. Hughes, *J. Soc. Chem. Ind.*, **58**, 74 (1939).
105. E. H. Vogelenzang, D. J. Stöver, *Pharm. Weekblad*, **93**, 550 (1958).
106. C. P. A. Kappelmeier, T. Mostert, *Verifkronick*, **31**, 61 (1958).
107. Y. Lacroix, *Mem. Poudres*, **34**, 413 (1952).
108. R. E. Kepner, A. D. Webb, *Anal. Chem.*, **26**, 925 (1954).
109. J. W. Petersen, K. W. Hedberg, B. E. Christensen, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 225 (1943).

110. T. S. Ma, H. Waldman. Unpublished work; see H. Waldman. Master's Thesis, Brooklyn College, 1960.
111. A. G. Hamlin, Shirley Inst. Mem., **29**, 301 (1956).
112. A. Sezerat, Ann. pharm. France, **13**, 516 (1955).
113. P. J. Elving, B. Warshowsky, Anal. Chem., **19**, 1006 (1947).
114. S. Siggia. Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. 2nd ed., New York, 1954, p. 11.
115. W. M. Bryant, J. Mitchell jr., D. M. Smith, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1 (1940).
116. O. Mlejnek, Chem. Zvesti, **9**, 27 (1955).
117. T. S. Ma, B. L. Hensle. Unpublished work; see B. L. Hensle. Master's Thesis. New York University, 1957.
118. E. Raymond, E. Bouvetier, Compt. rend., **209**, 439 (1939).
119. T. S. Ma, D. G. Shaheen. Unpublished work; see D. G. Shaheen. Master's Thesis. New York University, 1958.
120. S. H. Weinmann, M. F. Jayle, Bull. Soc. chim. biol., **39**, 65 (1957).
121. W. T. Robinson jr., R. H. Cundiff, P. C. Markunas, Anal. Chem., **33**, 1030 (1961).
122. F. Arndt, C. Martius, Liebigs Ann. Chem., **449**, 247 (1932); B. Eister, F. Arndt, L. Loewe, E. Ayca, Chem. Ber., **84**, 156 (1951).
123. R. Roper, T. S. Ma, Microchem. J., **1**, 246 (1957).
124. C. J. Lintner, R. H. Schleif, T. Higuchi, Anal. Chem., **22**, 534 (1950).
125. G. A. Stenmark, F. T. Weiss, Anal. Chem., **28**, 1784 (1956).
126. L. A. Small, Analyst, **84**, 17 (1959).
127. P. Jaulmes, R. Mestres, Chim. anal., **40**, 413 (1958).
128. V. S. Griffiths, D. I. Stock, J. Chem. Soc., **1956**, 1633.
129. Y. Arikawa, T. Kato, Techn. Repts. Tokyo Univ., Japan, **19**, 104 (1954).
130. F. Feigl. Spot Tests in Organic Analysis. 5th ed., Amsterdam, 1956, p. 173.
131. N. D. Cheronis, J. B. Entrikin. Semimicro Qualitative Organic Analysis. 2nd ed., New York, 1957, p. 252.
132. A. H. Башкиров, С. А. Лодзик, В. В. Камзолкин, Труды Института нефти АН СССР, **12**, 297 (1958).
133. А. П. Терентьев, Н. Б. Куплетская, ЖОХ, **26**, 451 (1956).
134. L. Malaprade, Compt. rend., **186**, 382 (1928).
135. I. M. Kolthoff, R. Belcher. Volumetric Analysis. Vol. 3, New York, 1957, p. 475.
136. R. Criegee, Angew. Chem., **50**, 153 (1937).
137. C. C. Price, H. J. Kroll, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2726 (1938); C. C. Price, M. Kneil, *ibid.*, **64**, 552 (1942).
138. J. Honeyman, C. J. G. Shaw, J. Chem. Soc., **1959**, 2454.
139. E. R. Hess, C. B. Jordan, H. K. Ross, Anal. Chem., **28**, 134 (1956).
140. P. Fleury, Chim. anal., **35**, 197 (1935); P. Fleury, J. Courtois, M. Grandchamp, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 188.
141. T. S. Ma, H. Moss. Unpublished work; see H. Moss. Master's Thesis. Brooklyn College, 1958.
142. R. J. B. Reddaway, Analyst, **82**, 506 (1957).
143. A. Berka, J. Zýka, Ceskoslov. Farm., **8**, 136 (1959).
144. A. Berka, J. Zýka, Ceskoslov. Farm., **7**, 141 (1958); Collect. Czechoslov. Chem. Comm., **23**, 2005 (1958); Chem. Listy, **52**, 926 (1958).
145. N. N. Sharma, R. C. Mehrotra, Anal. chim. acta, **13**, 419 (1955).
146. C. P. Jackson, K. Ramamurti, J. Sc. Food Agric., **9**, 787 (1956).
147. D. M. West, D. A. Skoog, Anal. Chem., **31**, 586 (1959).
148. D. M. West, D. A. Skoog, Am. Chem. Soc., Miami Meeting, 1957, Abstracts, p. 23B.
149. М. А. Амлинская, В. Н. Эрих, Труды ВНИИ Химгаз, **6**, 213 (1951).
150. R. Sargent, W. Rieman III, Anal. Chim. Acta, **14**, 381 (1956).
151. L. R. Jones, J. A. Riddick, Anal. Chem., **29**, 1214 (1957).
152. M. C. Bowman, M. Beroza, F. Acree jr., J. Agric. Food Chem., **7**, 259 (1959).
153. J. M. Dechary, E. Kun, H. C. Pitot, Anal. Chem., **26**, 449 (1954)



154. J. A. Speck, A. A. Frost, *Anal. Chem.*, **26**, 1942 (1954).
155. L. R. Jones, J. A. Riddick, *Anal. Chem.*, **28**, 254 (1956).
156. G. A. Stenmark, F. T. Weiss, *Anal. Chem.*, **28**, 260 (1956).
157. H. J. Lortz, *Anal. Chem.*, **28**, 892 (1956).
158. H. v. Euler, H. Hasselquist. *Reductkone*. Stuttgart, 1950.
159. M. Z. Barakat, M. F. A. El-Wahab, M. M. El-Sadr, *Anal. Chem.*, **27**, 536 (1955).
160. F. R. Duke, G. F. Smith, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **12**, 201 (1940).
161. V. W. Reid, R. K. Truelove, *Analyst*, **77**, 325 (1952); V. W. Reid, D. G. Salmon, *ibid.*, **80**, 704 (1955).
162. H. Varley. *Practical Clinical Biochemistry*. New York, 1954, p. 494.
163. A. O. Gettler, J. B. Niederl, A. A. Benedetti-Pichler, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1476 (1932).
164. A. Wacek, F. Zeisler, *Mikrochim. Acta*, **1955**, 29.
165. Н. В. Чалов, Л. П. Вольская, *Зав. лаб.*, **12**, 286 (1946).
166. W. Schwerd, *Deut. Z. Ges. Gerichtl. Med.*, **43**, 221 (1954).
167. O. Schmidt, R. Manz, *Klin. Wochschr.*, **33**, 82 (1955).
168. S. Nishiyama, N. Motohashi, *Sci. Crime Detection*, **7**, 281 (1954).
169. A. P. Mathers, *J. Ass. Offic. Agr. Chemists*, **38**, 753 (1955).
170. S. Yamamura, T. Matsuoka, *J. Soc. Brewing, Japan*, **49**, 111 (1954).
171. J. Kubis, *Časopis Lékarů Českých*, **98**, 851 (1959).
172. R. T. Blickenstaff, J. R. Schaffer, G. G. Kathman, *Anal. Chem.*, **26**, 746 (1954).
173. R. O. Crisler, A. M. Burrill, *Anal. Chem.*, **31**, 2055 (1959).
174. E. A. Burns, R. F. Muraca, *Anal. Chem.*, **31**, 397 (1959).
175. C. L. Hilton, *Anal. Chem.*, **31**, 1610 (1959).
176. J. A. Mitchell, C. D. Bockman jr., A. V. Lee, *Anal. Chem.*, **29**, 499 (1957).
177. R. F. Goddu, *Anal. Chem.*, **30**, 2009 (1958).
178. P. Kabasakalian, E. R. Townley, M. D. Yudis, *Anal. Chem.*, **31**, 375 (1959).
179. D. Monnier, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 402 (1955).
180. P. Zuman, J. Krupička, *Chem. Listy*, **51**, 424 (1957); K. Takiura, K. Koizumi, *J. Pharm. Soc. Japan*, **78**, 961 (1958).
181. M. Anbar, J. Dostrovsky, F. Klein, D. Samuel, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 155.
182. J. Kuck, Private communication.
183. J. Gadamer, M. Theissen, *Archiv. Pharm.*, **262**, 583 (1924); J. Gadamer, K. Winterfield, *ibid.*, p. 601.
184. V. Clowes, B. Tollens, *Ber.*, **32**, 2841 (1899).
185. A. Lobry de Brayen, W. A. van Eckenstein, *Rec. trav. chim.*, **21**, 314 (1902).
186. M. Beroza, *Anal. Chem.*, **26**, 1970 (1954); *J. Agri. Food Chem.*, **4**, 53 (1956).
187. L. A. Lee, *Anal. Chem.*, **28**, 1621 (1956).
188. M. Langejan, *Pharm. Weekblad*, **92**, 693 (1957).
189. J. A. Labat, *Bull. Soc. chim. biol.*, **15**, 1344 (1933).
190. E. Bovalini, A. Casini, *Ann. chim. Roma*, **49**, 1059 (1959).
191. T. Pavolini, A. Malatèster, *Ann. chim. Applicata*, **37**, 495 (1947).
192. R. Boos, Private communication.
193. L. H. Briggs, L. D. Colebrook, H. M. Fales, W. C. Wildman, *Anal. Chem.*, **29**, 904 (1957).
194. R. J. W. LeFeore, J. Northcott, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2374.
195. W. Bernet, *Monatsch.*, **85**, 287 (1954).
196. A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian. *Organic Peroxides*. New York, 1954.
197. C. D. Wagner, R. H. Smith, E. D. Peters, *Anal. Chem.*, **19**, 976 (1947); K. Nozaki, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 583 (1946).
198. T. S. Ma, T. Gerstein, *Microchem. J.*, **5**, 163 (1961).
199. A. J. Martin. In *Organic Analysis*. Vol. 4, New York, 1961, p. 1.

200. J. S. Mathews, J. F. Patchan, *Anal. Chem.*, **31**, 1003 (1959).
201. Н. Дроздов, Л. Старикова, *Мясная промышленность СССР*, **22**, 52 (1951); H. Roth, P. Schuster, *Mikrochim. Acta*, **1957**, 840.
202. E. W. Abrahamson, H. Linschitz, *Anal. Chem.*, **24**, 1355 (1952).
203. J. H. Skellon, M. N. Thurston, *Analyst*, **73**, 97 (1948).
204. J. Mattner, R. Mattner, *Z. anal. Chem.*, **134**, 1 (1951).
205. L. Hartman, M. D. L. White, *Anal. Chem.*, **24**, 527 (1952).
206. G. Lohaus. In Houben-Weyl-Müller. *Methoden der organischen Chemie*. 4 Aufl., Bd. 2, Stuttgart, 1953.
207. J. H. Skellon, E. D. Hills, *Analyst*, **73**, 78 (1948).
208. B. D. Surrey, *Analyst*, **79**, 86 (1954).
209. B. K. Skukla, J. V. S. Ramanjeneyulu, *Z. anal. Chem.*, **151**, 28 (1956); *J. Sci. Ind. Research India*, **15B**, 46 (1956).
210. L. S. Silbert, D. Swern, *Anal. Chem.*, **30**, 385 (1958).
211. H. Hock, H. Kropf, *Chem. Ber.*, **92**, 1115 (1959).
212. S. Siggia, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **19**, 827 (1947).
213. R. Strohecher, R. Vaubel, A. Tenner, *Fette u. Seifen*, **44**, 246 (1937); H. Paget, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 829; W. Kern, H. J. Jokusch, A. Wolfram, *Makromol. Chem.*, **3**, 223 (1949).
214. D. de Dortan-Sontag, *Chim. anal.*, **35**, 157 (1953).
215. H. von Pechmann, L. Vanino, *Ber.*, **27**, 1510 (1894).
216. D. Bernard, K. R. Hargrave, *Anal. Chim. Acta*, **5**, 476 (1951).
217. A. C. Egerton et al., *Anal. Chim. Acta*, **10**, 422 (1954).
218. J. A. C. Yule, C. P. Wilson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **23**, 1254 (1931).
219. C. D. Wagner, R. H. Smith, E. D. Peters, *Anal. Chem.*, **19**, 982 (1947).
220. I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, *J. Polymer Sci.*, **4**, 377 (1949); *Anal. Chem.*, **23**, 595 (1951).
221. B. R. Sant, *Anal. Chim. Acta*, **15**, 413 (1956); I. M. Issa, H. Khalifa, *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 778 (1956).
222. J. Bitskei, *Acta chim. Hungar.*, **8**, 203 (1955); **10**, 327 (1957).
223. J. Vukterin, J. Zýka, *Chem. Listy*, **48**, 619 (1954).
224. R. Belcher, T. S. West, *Anal. Chim. Acta*, **6**, 322 (1952).
225. T. Higuchi, D. A. Zuck, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2676 (1951).
226. A. J. Martin, *Anal. Chem.*, **29**, 79 (1957).
227. L. Horner, E. Jürgens, *Angew. Chem.*, **70**, 266 (1958).
228. M. I. Eiss, P. Giesecke, *Anal. Chem.*, **31**, 1558 (1959).
229. K. Ueberreiter, G. Sorge, *Angew. Chem.*, **68**, 352, 479, 486 (1956).
230. Ministry of Supply, Chemical Inspectorate, U. K., UKAEA Rep. SCSM, Vol. 119, p. 5 (1958).
231. C. D. Wagner, H. L. Clever, E. D. Peters, *Anal. Chem.*, **19**, 980 (1947).
232. A. M. Siddigi, A. L. Tappel, *Chem. Analyst*, **44**, 52 (1955).
233. P. Dubouloz, J. Fondaroi, J. Laurent, R. Marville, *Anal. Chim. Acta*, **15**, 84 (1956).
234. C. Furmanek, K. Monikowski, *Roczn. Panstwego Zakladu Hig.*, **4**, 447 (1953); G. Janiček, J. Pokorný, *Chem. Listy*, **49**, 1315 (1955).
235. A. Arrhenius, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 715 (1955).
236. M. Filomeni, A. J. Siesto, *Bull. Soc. Ital. Biol. Sper.*, **27**, 1096 (1951).
237. H. A. Laitinen, J. S. Nelson, *Anal. Chem.*, **18**, 422 (1946).
238. М. Михайлова, *Зав. лаб.*, **9**, 166 (1940).
239. C. O. Willits, C. Ricciuti, H. B. Knight, D. Swern, *Anal. Chem.*, **24**, 785 (1952).
240. E. R. Roberts, J. S. Muk, *Analyst*, **77**, 43 (1952).
241. E. J. Kuta, F. W. Quackenbush, *Anal. Chem.*, **32**, 1069 (1960).
242. C. Ricciuti, J. E. Coleman, C. O. Willits, *Anal. Chem.*, **27**, 405 (1955).
243. H. Buischweiler, G. J. Minkoff, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 186 (1955).
244. T. Takeuchi, N. Yokouchi, Y. Takayama, *Japan Analyst*, **4**, 234, 290 (1955).

245. E. R. Stephens, P. L. Hanst, R. C. Doerr, *Anal. Chem.*, **29**, 776 (1957).
246. R. T. Holman, C. Nickell, O. S. Privett, P. R. Edmondson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 422 (1958).
247. R. H. Thomson. *Naturally Occurring Quinones*. New York, 1958.
248. E. Hibbert, W. Suida, *Annalen*, **416**, 119 (1918).
249. T. S. Ma, T. Gerstein. Unpublished work; see T. Gerstein. Master's Thesis. Brooklyn College, 1959.
250. S. Veibel. *The Identification of Organic Compounds*. 4th ed., Copenhagen, 1954, p. 137.
251. S. Veibel, *Private communication*.
252. K. Fries, H. Koch, H. Stuckenbrock, *Annalen*, **468**, 179 (1929).
253. Houben-Weyl, Müller. *Methoden der organischen Chemie*. 4 Aufl., Bd. 2, Stuttgart, 1953, S. 481.
254. I. M. Kolthoff, T. S. Lee, *Anal. Chem.*, **18**, 452 (1946); H. Wieland, *Berichte*, **43**, 715 (1910).
255. A. K. Родопуло, *Виноделие и виноградарство СССР*, **13**, 6 (1953).
256. E. Schulek, P. Rozsa, *Mag. Kém. Fol.*, **47**, 75 (1941); *Mikrochem.*, **29**, 178 (1941).
257. M. Kurata, M. Kubota, *Japan Analyst*, **4**, 361 (1955).
258. M. Matrka, Z. Sagner, *Chem. Listy*, **51**, 68 (1957).
259. R. Willstätter, C. Cramer, *Ber.*, **43**, 2979 (1910).
260. B. Lindberg, J. Paju, *Svenck. Kem. Tidskr.*, **65**, 9 (1953).
261. R. T. Lacoste, J. R. Covington, G. J. Frisone, *Anal. Chem.*, **32**, 990 (1960).
262. H. Karius, G. E. Mapstone, *Chem. a. Ind.*, **1956**, 266.
263. E. C. Cogbill, J. H. Yoe, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 455 (1955).
264. E. Balcaronna, B. Borkowski, *Biul. Inst. Roslin Lecznicych*, **5**, 21 (1959).
265. M. Ishidate, T. Ishiki, K. Tada, *Pharm. Bull. Japan*, **3**, 309 (1955).
266. T. S. Ma. *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6th ed., Vol. 2, Princeton, 1963, p. 403.
267. P. H. Головатый, *Укр. хим. ж.*, **17**, 560 (1951).
268. L. Fuchs, *J. Pharm. and Pharmacol.*, **4**, 566 (1952).
269. I. D. Burton, J. C. Bickley, *J. Soc. Leather Trade's Chemists*, **38**, 249 (1954).
270. C. H. Van Etten, M. B. Wiele, *Anal. Chem.*, **25**, 1109 (1953).
271. M. Schmall, C. W. Pifer, E. G. Wollish, *Anal. Chem.*, **24**, 1446 (1952).
272. Г. Ю. Хайт, *Медицинская промышленность СССР*, **1949**, № 4, 35.
273. P. C. Markunas, J. A. Riddick, *Anal. Chem.*, **23**, 337 (1951).
274. A. H. Beckett, R. M. Camp, H. W. Martin, *J. Pharm. and Pharmacol.*, **4**, 399 (1952).
275. C. W. Pifer, E. G. Wollish, M. Schmall, *Anal. Chem.*, **25**, 310 (1953); **26**, 215 (1954).
276. A. T. Casey, K. Starke, *Anal. Chem.*, **31**, 1060 (1959).
277. M. I. Blake, *J. Am. Pharm. Assn.*, **46**, 163 (1957).
278. F. W. Salt, *Selec. Govt. Research Repts. (London)*, **3**, 248 (1951).
279. B. Singh, A. Singh, *Research Bull., East Punjab Univ.*, **17**, 51 (1951).
280. T. Brada, *Chem. Listy*, **37**, 289 (1943).
281. K. Kimura, N. Ikeda, M. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 119 (1953).
282. H. F. Launer, Y. Tomimatsu, *Anal. Chem.*, **25**, 1767 (1953).
283. C. J. L. Baker, *Analyst*, **77**, 340 (1952).
284. H. T. Gordon, *Anal. Chem.*, **23**, 1853 (1951).
285. D. Seligson, H. Seligson, *Anal. Chem.*, **23**, 1877 (1951).
286. M. Ishibashi, T. Fujinaga, *Sbornik mezinarod. polarog. sjezdu Praze, Ist congr. Pt.*, **1**, 115 (1951).
287. R. Kalvoda, J. Zýka, *Českoslov. Farm.*, **2**, 14 (1953).
288. R. J. Jervain, P. Cooper, *Pharm. J.*, **160**, 480 (1951).

## АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Функции, рассматриваемые в этой главе, представляют собой группы, содержащие азот. Большинство химических методов, применяемых для определения этой категории функциональных групп, основано на изменении степени окисления атома азота.

Для удобства обсуждения многочисленные азотсодержащие функции разделены следующим образом:

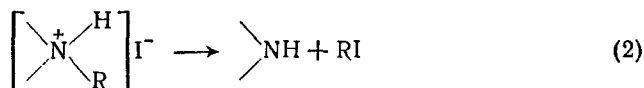
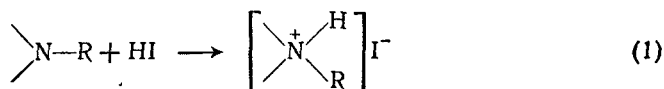
- I. алкилимино-функция;
- II. амино-функция;
- III. функции аммония;
- IV. азидо-, циано- и изоциано-функции;
- V. азо-, азокси-, диазо- и гидразо-функции;
- VI. карбамидная, лактамная и карбимидная функции;
- VII. функции гетероциклического азота;
- VIII. гидразинная, гидразидная и семикарбазидная функции;
- IX. изоцианатная и изотиоцианатная функции;
- X. нитро-, нитрозо- и N-оксидные функции;
- XI. уреидная и уретановая функции.

### I. АЛКИЛИМИНО-ФУНКЦИЯ

#### A. Общие сведения

Алкилимино-функция  $\text{>NR}$  известна также под названиями алкимино-, алкимидо- и N-алкильная. Алкилимино-функцию обычно определяют при установлении строения природных азотсодержащих соединений, например алкалоидов. В этих соединениях алкильная группа связана с атомом азота, входящим в гетероциклическое кольцо. Обсуждаемые методы применимы, однако, и к другим типам соединений азота.

Герциг и Мейер<sup>1</sup> предложили определять алкилимино-функцию, переводя ее в иодид четвертичного аммониевого основания, при пиролизе которого выделяется алкилиодид:



Эти реакции являются основой всех химических методов определения алкилимино-групп. Внешне анализ аналогичен определению алкоксильной функции (см. раздел V в гл. 6), поскольку применяемые реагенты и измеряемый продукт реакции идентичны в обоих случаях. Однако следует иметь в виду два момента: а) алкилиминосоединения не выделяют алкилиодид непосредственно при

кипячении с раствором иодистоводородной кислоты; б) для пиролиза иодида четвертичного аммониевого основания требуется температура 350 °С и эффективная ловушка для удаления больших количеств иода и иодистого водорода.

Кроме иодистоводородной кислоты, Эдльбахер<sup>2</sup> добавлял иодид аммония, чтобы облегчить образование четвертичной соли, и пользовался хлоридом золота в качестве катализатора разложения. Эффект действия последнего реагента не был доказан<sup>3</sup>, хотя этот реагент и предлагается в ряде методик.

В противоположность определению алкоксильных групп однократная разгонка редко дает удовлетворительные результаты при анализе алкилимино-функции.<sup>4</sup> Хаас<sup>5</sup> изучал микроопределение метилимино-групп в различных алкалоидах и сообщил, что анализ одних соединений дает после нескольких перегонок результаты, приближающиеся к теоретическим, тогда как другие вещества в тех же условиях не реагируют до конца.

Францен с сотр.<sup>6</sup> в качестве поглотителей для иода и иодистого водорода предложили растворы виннокислой натрий-сурьмы, гидразина и аскорбиновой кислоты вместо раствора тиосульфата натрия. Более эффективный поглотитель с твердыми реагентами использован в приборе Ма и Шахтера<sup>7</sup> (см. рис. 8.6).

## Б. Приборы для определения алкилимино-функции

В литературе описано много приборов для микроопределения алкилимино-функции<sup>8-15</sup>. В существующих руководствах по количественному органическому микроанализу точки зрения на выбор приборов для определения алкилимино-групп расходятся. Так, Рот<sup>13</sup> предпочитает прибор Сиротенко (рис. 8.1), тогда как Кларк<sup>15</sup> рекомендует устройство Свифта (рис. 8.2).

Стейермарк<sup>12</sup> для определения алкилимино-функций пользуется прибором, предназначенным для анализа алкоксильных групп. Следует отметить, что главной проблемой при разработке приборов для микроопределения алкилимино-групп является улавливание большей части иодистоводородной кислоты, чтобы не дать ей попасть в поглотительный сосуд. Модели, предложенные ранее Преглем и Либом<sup>8</sup>, а также Фуртером<sup>11</sup>, были слишком хрупкими и неудобными в обращении. Прибор, описанный Фридрихом<sup>9</sup>, был популярен в течение многих лет и используется до сих пор. Однако первоначальная конструкция прибора Фридриха (рис. 8.3) имеет два недостатка. Это — трудность прохождения иодистоводородной кислоты и отсутствие приспособлений для подачи свежей иодистоводородной кислоты в конденсатор и из конденсатора в реакционную колбу. Эти недостатки можно устранить<sup>16</sup>, пользуясь широкой трубкой 3 для отвода газа и добавив резервуар 2, как показано на рис. 8.4. Аппарат для микроопределения алкоксильных групп, рекомендованный Комитетом по микрохимической аппаратуре Американского химического общества<sup>17</sup>, может быть

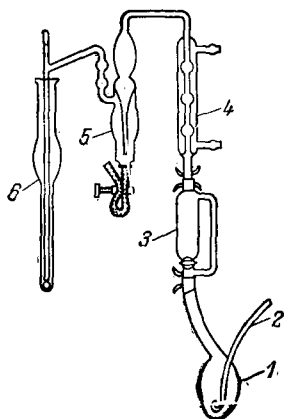


Рис. 8.1. Прибор Сиротенко для определения алкилимино-группы:

- 1 — реакционная колба;  
 2 — трубка для подачи азота;  
 3 — сборник для конденсата;  
 4 — холодильник; 5 — промывной сосуд; 6 — приемник.

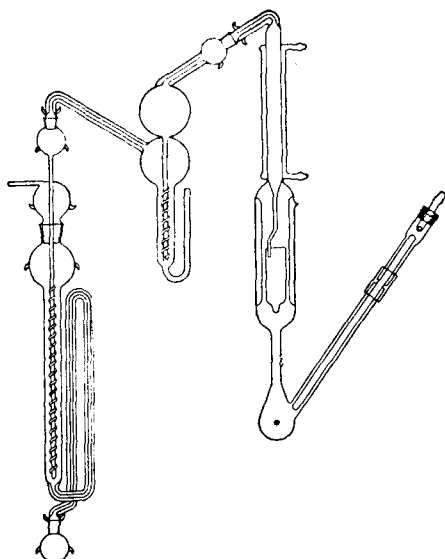


Рис. 8.2. Прибор для определения алкилимино-группы по Свифту.

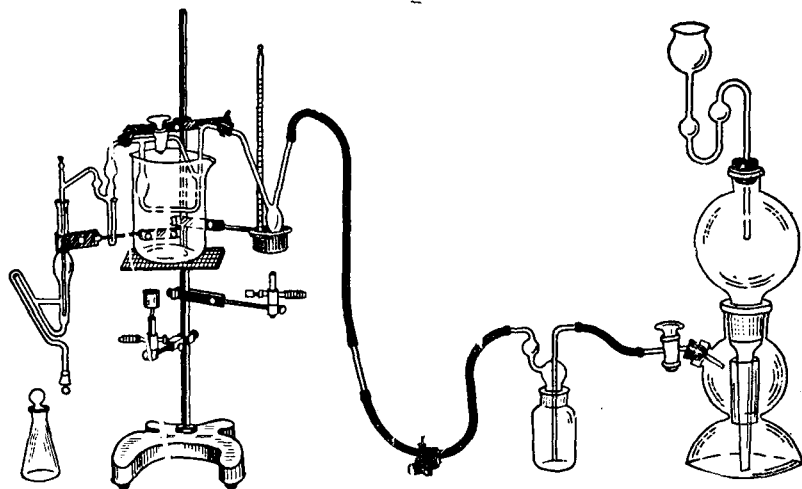


Рис. 8.3. Прибор для определения алкилимино-группы по Фридриху.

приспособлен для анализа алкилимино-групп, если в него включить реакционный сосуд с воронкой, как показано на рис. 8.5. Более

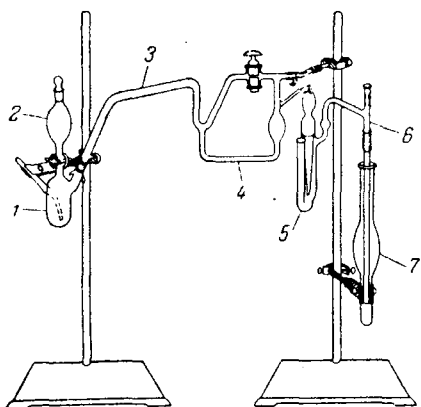


Рис. 8.4. Модифицированный прибор Фридриха: 1

1 — реакционная колба; 2 — резервуар для иодистоводородной кислоты; 3 — трубка для отвода газов; 4 — U-образная часть прибора (конденсатор); 5 — промывной сосуд; 6 — вводная трубка; 7 — приемник.

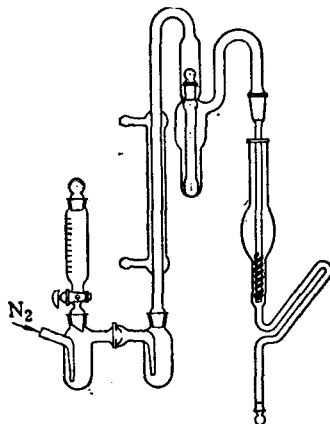
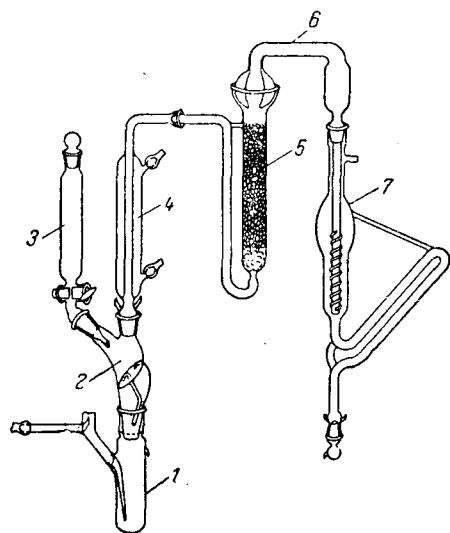


Рис. 8.5. Применение прибора, рекомендованного Американским химическим обществом для определения алкокси-групп, к определению алкилимино-группы.

эффективный прибор<sup>7</sup> представлен на рис. 8.6. В прибор вмонтированы водяной холодильник 4 для улавливания иодистоводородной кислоты и сифон 2 для возвращения ее в реакционный сосуд. Можно добавлять и свежую иодистоводородную кислоту. Поглотительная трубка 5 содержит твердые реагенты. Детальная методика работы с прибором дана в примере 52 в гл. 13.



## В. Определение образовавшегося алкилиодида

Определение алкилиодида, выделяющегося при пиролизе иоди-

Рис. 8.6. Прибор для определения алкилимино-группы по Ма и Шахтеру:

1 — реакционная колба; 2 — сифон; 3 — воронка; 4 — холодильник; 5 — поглотительная трубка; 6 — вводная трубка; 7 — приемная трубка.

да четвертичного аммониевого основания, может быть осуществлено весовым, иодометрическим или газохроматографическим методами. Эти методы обсуждались при рассмотрении алкоксильной

функции (см. раздел V в гл. 6). Следует помнить, что серосодержащие алкилимины нельзя определять весовым методом; это побудило Вибока и Брехера<sup>18</sup> разработать иодометрический метод. Применение газо-жидкостной хроматографии для определения алкилиминофункции основано на улавливании алкилиодида на каждой стадии перегонки и введении объединенного дистиллата в хроматографическую колонку для количественного определения<sup>7</sup>. Францен, Эйзель и Шаль<sup>19</sup> указывают на термическое разложение иодистых метила и этила в качестве источника ошибок при определении алкиминов.

## Г. Раздельное определение алкокси- и алкилимино-функций

Так как алкоксильная функция выделяет алкилиодид при кипячении образца с иодистоводородной кислотой (см. раздел V-Б в гл. 6), а иодид четвертичного аммониевого основания сохраняется при этом неизменным, оказывается возможным одновременно определять алкокси- и алкилимино-функции из одной навески. Реакционную смесь выдерживают при 130°C, пока не соберется весь алкилиодид из алкоксильной группы. Затем приемник заменяют другим и производят пиролиз иодида четвертичного аммониевого основания. Приборы, показанные на рис. 8.4—8.6, пригодны для микроопределений образцов в количестве 0,1 мг-экв.

Белчер, Батти и Уест<sup>20</sup> описали метод одновременного определения алкокси- и алкилимино-функций для навесок порядка 50 мкг и рекомендовали температуру бани 150°C для анализа алкоксильной группы и 360°C для анализа алкилимино-группы. Эти же авторы<sup>21</sup> предложили метод определения одной алкилимино-группы переводом иодида четвертичного аммониевого основания в свободное основание путем анионного обмена с последующим титрованием основания 0,01 н. серной кислотой.

## II. АМИНО-ФУНКЦИЯ

### А. Общие сведения

В число соединений, содержащих амино-функцию  $\rightarrow\text{N}$  и обсуждаемых в этом разделе, входят первичные, вторичные и третичные амины ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ). Производные аминов рассматриваются в других разделах. Так как аминные функции и их производные содержат неподеленную пару электронов на атоме азота, они являются акцепторами протонов. Поэтому общий метод определения этих соединений основан на титровании образца как основания (см. раздел III в гл. 11). Методы определения аминной функции, не основывающиеся на прямом титровании кислотой, даны ниже.



## Б. Методы, основанные на ацелировании

Первичные и вторичные амины реагируют с уксусным ангидридом согласно уравнениям:



Слабое основание — пиридин — используется как растворитель, помогающий довести реакцию до конца. Реакцию лучше проводить в запаянной трубке. Для первичных аминов обычно бывает достаточно выдержать смесь при комнатной температуре 30 мин, для вторичных аминов требуется повышенная температура.

Определение можно проводить разными методами. Простейший метод состоит в титровании выделившейся уксусной кислоты. Описана макрометодика<sup>22</sup>, в которой используется 10 мг-экв амина и 0,5 н. метанольный раствор гидроокиси калия в качестве титранта. Этот метод не был испытан в масштабе 0,1 мг-экв. Митчелл, Хоукинс и Смит<sup>23</sup> разработали метод, основанный на определении избытка уксусного ангидрида. По окончании ацелирования к реакционной смеси добавляют известный объем воды, чтобы гидролизовать уксусный ангидрид, затем избыток воды определяют титрованием реактивом Фишера. Анджелеску и Бурбулеску<sup>24</sup> предложили метод определения метиланилина, основанный на измерении количества тепла, выделяющегося в процессе ацелирования. Эти два метода не годятся для микроопределений.

Так как гидроксильную функцию также определяют ацелированием в пиридине, присутствие гидроксильных групп в образце может мешать определению аминной функции. Однако гидроксильная функция ацелируется медленнее аминной. Например, глюкозамин можно определять ацелированием только амино-группы<sup>25</sup>. Рейнолдс с сотр.<sup>26</sup> описали фотометрическое титрование ароматических аминов в ультрафиолетовой области спектра  $10^{-3}$  М раствором уксусного ангидрида в пиридине и сообщили, что фенолы, спирты и алифатические амины не мешают определению.

В качестве ацелирующего реагента для определения аминов<sup>27</sup> применялся хлористый ацетил. По сравнению с уксусным ангидридом он не имеет преимуществ, а работать с ним сложнее.

## В. Методы, основанные на нитровании

**1. Определение первичной амино-группы.** Определение первичных амино-групп нитрованием основывается на выделении газообразного азота:



*а. Газометрические методы.* Ван-Слайк разработал прибор для использования этой реакции при определении первичной амино-группы в  $\alpha$ -аминокислотах и белках в макромасштабе<sup>28</sup>. Так как азо-

тистая кислота неустойчива, ее готовят *in situ* из нитрита натрия и уксусной кислоты. Вследствие разложения азотистой кислоты образуется некоторое количество окислов азота. Эти окислы поглощают щелочным раствором перманганата калия до того, как азот попадает в азотометр. Воздух вытесняют из системы до анализа продуванием или окисью азота или, как в разработанном позднее методе, двуокисью углерода<sup>29</sup>. В модификации Коха<sup>30</sup>

для микроопределений используется показанный на рис. 8.7 прибор, снабженный газометром емкостью 3 мл. Реакционный сосуд монтируется на устройстве для встряхивания. Вильямс и Лонг<sup>31</sup> приспособили аппарат Ван-Слайка для анализа твердых образцов.

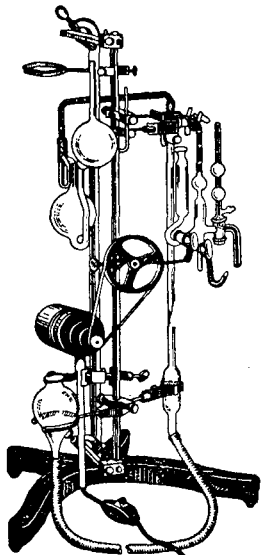


Рис. 8.7. Прибор для определения амино-группы по Ван-Слайку и Коху.

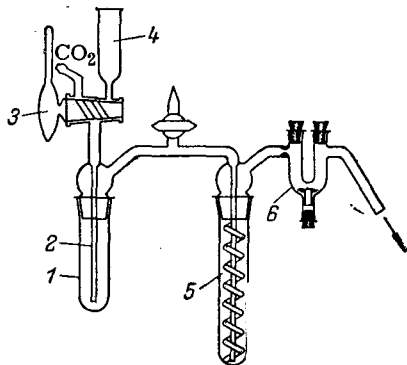


Рис. 8.8. Прибор для определения амино-группы по Кайнцу:

1 — реакционная камера; 2 — вводная трубка; 3 — косяходный кран; 4 — воронка; 5, 6 — система очистки.

Кайнц<sup>32</sup> описал простой прибор для определения первичных амино-групп нитрозированием. Как показано на рис. 8.8, прибор состоит из реакционной камеры, соединенной с поглотительной склянкой, содержащей раствор бромата калия для поглощения окислов азота. Выделяющийся азот выдувают из прибора током двуокиси углерода в микроазотометр. Усовершенствованный, менее жесткий прибор (рис. 8.9) описали Ма, Маурмейер и Монако<sup>33</sup>. Методика использования этого прибора дана в примере 36 в гл. 13.

Видоизмененный метод, который недавно предложили Гоффманн и Лизий<sup>34</sup> позволяет, по сообщению авторов, добиваться большей точности, поскольку в нем устранено большинство источников ошибок (сложная аппаратура, промывные растворы и отделение азота от других газов). В этом методе образец помещают в простую реакционную микроколбу и после продувания системы гелием вводят азотистую кислоту. Выделяющуюся смесь азота и

окислов азота пропускают через хроматографическую колонку и по величине пика хроматограммы, соответствующего азоту, рассчитывают его содержание.

Следует иметь в виду, что для большинства первичных аминов реакция с азотистой кислотой не протекает мгновенно с количественным выходом азота. Амино-группы, расположенные рядом с

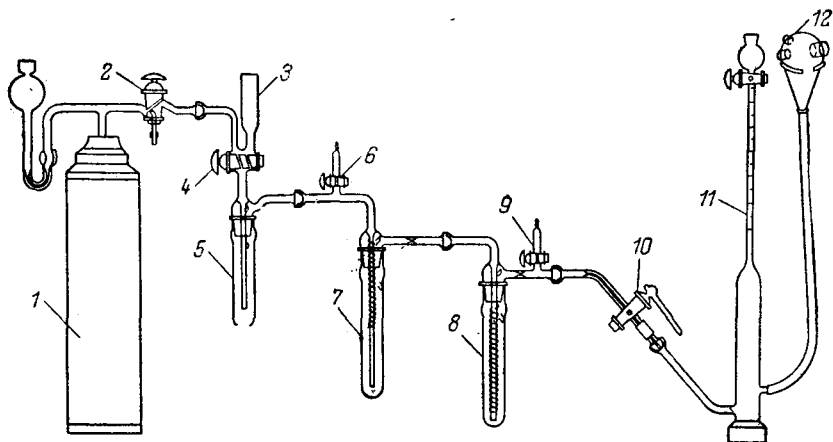


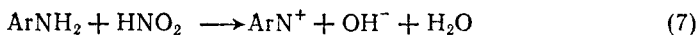
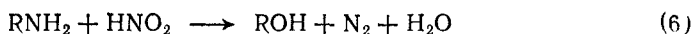
Рис. 8:9. Прибор для определения amino-группы по Ма, Маурмейеру и Монако:

1 — генератор двуокси углерода; 2, 4, 6, 9 и 10 — краны; 3 — воронка; 5 — реакционная пробирка; 7 и 8 — поглотительные сосуды; 11 — полумикроазотометр; 12 — уравнительная груша.

карбонилем, быстро реагируют при комнатной температуре<sup>35</sup>, однако для других первичных аминов может потребоваться повышенная температура. Подробное исследование газометрического определения первичной amino-функции провели Шимое<sup>36</sup> и Кайнц с сотр.<sup>37</sup>. Фенолы, оксимы, а также вещества, содержащие активные метиленовые группы, мешают анализу, так как реагируют с  $\text{HNO}_2$  с образованием закиси азота или азота. Шимое<sup>36</sup> сообщает, что хлорид меди(II) способствует подавлению подобных реакций.

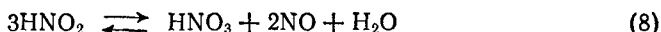
Кендрик и Ханке<sup>38</sup> нашли, что иодид-ионы оказывают на нитрозирование каталитическое действие. Кайнц и Шёллер<sup>39</sup> постулировали, что иодиды восстанавливают всю свободную азотистую кислоту, и рекомендовали пользоваться в качестве реагента разбавленным раствором нитрита. Согласно Кайнцу, Губеру и Каслеру<sup>40</sup>, бромистый нитрозил является лучшим нитрозирующим реагентом, чем водный раствор нитрита. Бромистый нитрозил готовят растворением нитрита натрия в ледяной уксусной кислоте с последующим добавлением брома. Поскольку при этом приходится пользоваться неводной системой, то, чтобы проанализировать водные растворы, например гидролизаты белков, их надо сначала упарить досуха.

**6. Титриметрические методы.** С азотистой кислотой могут реагировать, выделяя азот, как алифатические, так и ароматические аминсоединения [уравнение (5)]. Однако лишь ароматические соединения, содержащие первичные амино-группы, образуют в качестве промежуточных продуктов соли диазония, устойчивые при низких температурах:



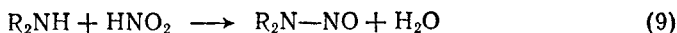
Было предложено несколько способов использования этой реакции [уравнение (7)] для определения ароматических аминов титриметрическими методами. Обычно образец растворяют в соляной кислоте и титруют раствором нитрита натрия на холоду. Матрка<sup>41</sup> подготовил обзор по применению нитрита натрия в качестве титранта. Большинство методик разработано для анализа в макро-масштабе. Определение конечной точки титрования потенциометрическим методом рекомендуется большинством авторов<sup>42-44</sup>. Этим методом можно определять также ароматические диамины<sup>45</sup>. Дуэни<sup>46</sup> описал методику, основанную на использовании дифениламина в качестве внутреннего индикатора для титрования диазотированием. Такой способ дает лучшие результаты, чем установление конечной точки нанесением капель реакционной смеси на иодокрахмальную бумагу, служащую внешним индикатором<sup>45</sup>.

Так как многие первичные ароматические амины диазотируются медленно, было предложено проводить анализ обратным титрованием<sup>42</sup>. На образец действуют известным количеством раствора нитрита натрия в течение определенного времени, а затем избыток реагента обратно оттитровывают раствором *n*-нитроанилина, мгновенно реагирующего с азотистой кислотой. Чтобы предотвратить потери азотистой кислоты, тотчас же после введения нитрита натрия добавляют концентрированную азотную кислоту, смещая равновесие реакции влево:



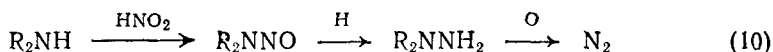
Литвиненко и Греков<sup>47</sup> предложили микрометодику, в которой бромид калия служит катализатором. Амин растворяют в 20 мл 10%-ной соляной кислоты, добавляют достаточное количество бромида калия, чтобы получился 0,3—0,4 М раствор, и титруют при энергичном размешивании 0,01 н. раствором нитрита натрия потенциометрически с помощью платино-хлоридных электродов.

**2. Определение вторичной амино-группы.** Вторичная амино-группа реагирует с азотистой кислотой, образуя N-нитрозо-группу:



Гассмманн<sup>48</sup> описал макрометод, в котором образец растворяют в соляной кислоте и титруют раствором нитрита натрия в присутствии бромида калия. Конечную точку титрования определяют по иодокрахмальной бумаге.

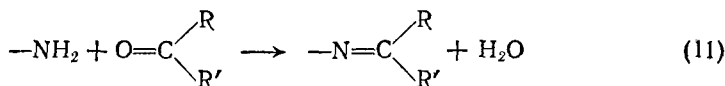
Йокоо<sup>49</sup> предложил косвенный газометрический метод. Вторичный амин растворяют в разбавленной уксусной кислоте и нитрируют раствором нитрита калия. Реакционную смесь обрабатывают сульфаминовой кислотой и цинковой пылью, а затем концентрированной соляной кислотой и сплавом Дебарда. После фильтрования раствор разбавляют до объема 50 мл, берут 1 мл раствора, вводят в реакцию с феррицианидом калия и измеряют выделившийся азот. Последовательность реакций можно изобразить следующим образом:



Для определений в масштабе 0,1 мг-экв указывается точность  $\pm 1\%$ , хотя анализ включает несколько стадий, в ходе которых возможны большие ошибки.

### Г. Методы, основанные на образовании оснований Шиффа

Первичная амино-группа может конденсироваться с карбонильной группой, давая азометин, обычно называемый основанием Шиффа:



Хоукинс, Смит и Митчелл<sup>50</sup> пользовались в качестве реагента раствором бензальдегида в пиридине, а после завершения реакции и удаления избытка альдегида с помощью цианистого водорода определяли количество образовавшейся воды титрованием реактивом Фишера. Этим методом были определены алифатические, алициклические и ароматические первичные амины.

Джонсон<sup>51</sup> разработал метод, в котором в качестве реагента используют раствор салицилового альдегида в пиридине. Реакцию проводят при комнатной температуре в склянках для работы под давлением, а избыток альдегида определяют титрованием 0,1 н. раствором метилата натрия в пиридине. В качестве индикатора используют фенолфталеин или тимолфталеин, по отношению к которым азометин нейтрален. Этим методом нельзя определять ароматические первичные амины, так как реакция не доходит до конца. Однако Цукамото и Йюхи<sup>52</sup> сообщают, что первичные ароматические амины дают количественные выходы оснований Шиффа при нагревании в течение 10—30 мин с хлор- или бромсалициловым альдегидом, тогда как аналогичные реакции с алкиламинами не доходят до конца даже при нагревании в течение 2—3 ч.

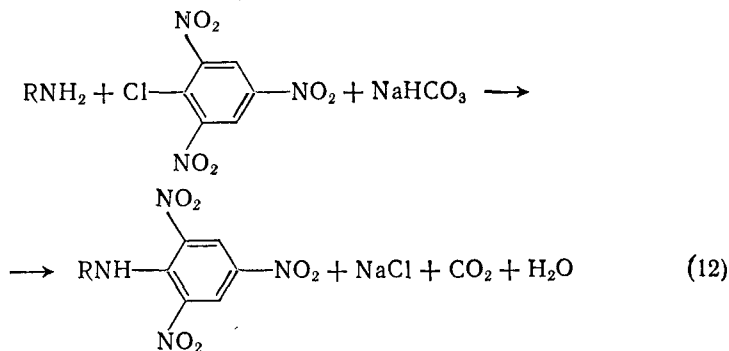
Аналогичная методика неводного титрования была предложена Кричфилдом и Джонсоном<sup>53</sup>. В качестве реагента для алифатических аминов, этилендиаминов, аминоспиртов и аминокислот используется 2,4-пентандион.

Все упомянутые выше методы разработаны для анализа в макромасштабе. Перевод акваметрической методики в микромасштаб затруднителен.\* Для приспособления неводной алкалиметрической методики к микромасштабу может понадобиться аппаратура для потенциометрического титрования.

#### Д. Методы осаждения

Для определения вторичных и третичных аминов Иевиньш с сотр. предложили два метода, основанные на образовании нерастворимых солей тетрафенилбората с аминами. В одном из методов<sup>54</sup> аминокоединения растворяют в азотной кислоте и прибавляют известное количество 0,05 н. раствора тетрафенилбората натрия. После отфильтровывания соли тетрафенилбората к фильтрату добавляют известное количество 0,05 н. раствора нитрата серебра и отфильтровывают полученное соединение серебра. Избыток  $\text{Ag}^+$  в фильтрате определяют титрованием 0,5 н. раствором роданида аммония с ионами железа в качестве индикатора. В другом методе<sup>55</sup> соль тетрафенилбората отделяют и обрабатывают хлоридом ртути(II). В результате выделяется соляная кислота, которую определяют алкалиметрическим титрованием. Авторы сообщают, что первичные амины, за исключением *n*-бутиламина, дают растворимые тетрафенилбораты.

Первичные амины реагируют с пикрилхлоридом в этилацетатном растворе в присутствии бикарбоната натрия:



Были опубликованы макрометодики<sup>56, 57</sup>, в которых образующийся хлорид натрия отделяют, а затем хлорид-ион определяют весовым

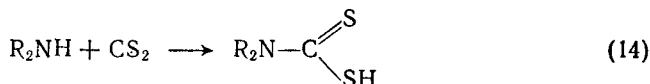
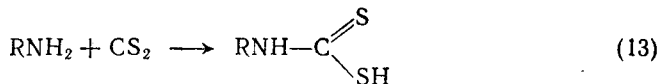
\* В аналитической лаборатории Института органической химии АН СССР показано, что акваметрические микрометоды столь же надежны, как и макрометоды. Стабильность разбавленных растворов реактива Фишера даже выше стабильности концентрированных растворов, по-видимому, из-за более медленного протекания побочных реакций. Изолировать раствор от влаги воздуха легко, поместив прибор для титрования в полиэтиленовый мешок и продувая последний сухим азотом (см. В. А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967. С. 166—195). — *Прим. ред.*

или титриметрическим методом, но приспособлять эти методики для анализа в микромасштабе не рекомендуется.

Некоторые амины дают нерастворимые соли с хлорной, щавелевой, пикриновой и пикролоновой кислотами или осаждают комплексные соединения роданида хрома (так называемые рейнекаты) при обработке солью Рейнеке. В литературе описаны многочисленные весовые методы, основанные на этих реакциях. Так как они используются чаще всего для азотистых гетероциклических соединений, эти методы рассмотрены более подробно в разделе VI-Д этой главы.

## Е. Разные методы

**1. Использование сероуглерода.** Первичные и вторичные аминогруппы реагируют с сероуглеродом, образуя дитиокарбаминовые кислоты:

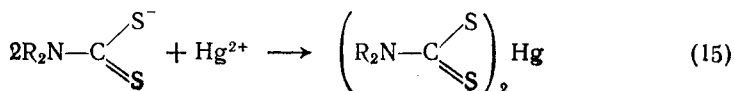


Ясно, что третичные амины реагировать таким образом не могут.

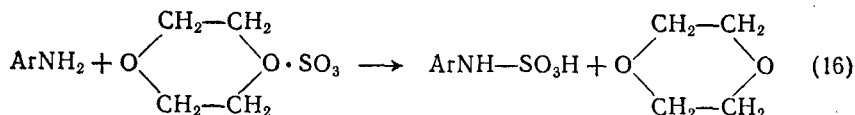
Кричфилд и Джонсон<sup>58</sup> описали макрометоды определения образующейся дитиокарбаминовой кислоты с помощью неводной алкалометрии. Аминосоединение растворяют в пиридине или изопропиловом спирте и обрабатывают сероуглеродом при  $-10^\circ\text{C}$ . Затем реакцию смесь титруют 0,5 н. раствором гидроокиси натрия с фенолфталеином в качестве индикатора. Для охлаждения пользуются баней со льдом и солью; не следует применять сухой лед, так как двуокись углерода мешает титрованию. Этот метод не был приспособлен для анализа в микромасштабе.

Неббия и Герриери<sup>59</sup> нашли, что никелевые производные дитиокарбаминовых кислот, полученных из вторичных аминов, нерастворимы в растворах гидроокиси натрия. Никелевые комплексы после отделения можно разлагать азотной кислотой или вводить в обменную реакцию с серебром, а ионы никеля титровать ЭДТА, пользуясь мурексидом в качестве индикатора.

Кулонометрический микрометод определения вторичной аминогруппы был разработан Пржыбыловичем и Роджерсом<sup>60</sup>, которые титровали дитиокарбаминовую кислоту электролитически генерируемыми ионами ртути в ацетоновом растворе:



**2. Использование трехоксида серы.** Для определения ароматических аминов Терентьевым и сотр.<sup>61</sup> предложен метод, основанный на реакции амина с трехокисью серы в диоксане<sup>62</sup>:



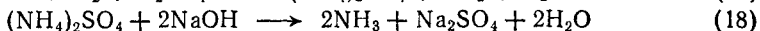
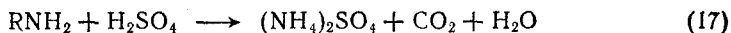
Реагент готовят, пропуская ток воздуха, содержащего пары трехоксида серы, через диоксан.

На образец действуют отмеренным объемом реагента, через 3—5 мин добавляют 10 мл воды и титруют раствором гидроксида натрия с бромфеноловым синим или конго красным в качестве индикатора. Примерно равный объем реагента смешивают с водой и титруют. Навески анализируемых аминов были порядка 0,1 мг-экв, но применяемый титрант имел 0,1 н. концентрацию.

**3. Окислительные методы.** Рейс<sup>63</sup> предложил метод определения amino-групп окислением гипобромитом натрия. При этом образуются бромамины, реагирующие с иодидом калия с выделением иода в количестве, эквивалентном количеству амина. Метод пригоден для анализа первичных, вторичных и третичных аминов, однако точность его невелика.

Састри и Рао<sup>64</sup> определяли *n*-метиламинофенол титрованием 0,01—0,05 н. раствором сульфата церия(IV). Конечную точку титрования можно устанавливать потенциометрически или пользуясь медной солью фталоцианинтетрасульфокислоты в качестве внутреннего индикатора.

**4. Метод Кьельдаля.** Разработанный в 1883 г. Кьельдалем<sup>65</sup> метод определения азота в органических веществах основан на переходе органического азота в сульфат аммония при нагревании вещества с концентрированной серной кислотой с последующим выделением и определением аммиака:



Следует иметь в виду, что метод Кьельдаля неспецифичен для amino-функций; имеются сообщения, что и другие вещества, например оксимы, нитрозо- и *n*-нитро-<sup>66</sup> соединения, дают аммиак при обработке образца в условиях обычной методики Кьельдаля.

Механизм реакции Кьельдаля все еще не выяснен. Шваб с сотр.<sup>67</sup> изучали эту реакцию, пользуясь анилином в качестве модельного вещества. Оказалось, что сначала происходит сульфирование, далее следует окисление и разложение, но путь разрыва связи C—N с образованием связи H—N остается неясным. Поскольку горячая концентрированная серная кислота является сильным окислителем, обработку по методу Кьельдаля называют процессом «мокрого окисления». Однако образование связи H—N не может быть результатом окисления связи C—N. Оно должно быть



результатом гидролитического или восстановительного расщепления. Поэтому при определении аминного азота по Кьельдалю необходимо помешать окислению амино-группы или образующегося иона аммония.

В литературе появилось много статей, посвященных методу Кьельдаля. Исчерпывающие обзоры были опубликованы Брэдстритом<sup>68</sup>. Были предложены различные приборы и многочисленные методики для анализа в макро-, микро- и ультрамикромасштабах. Обычно в реакцию смесь добавляют катализатор, содержащий медь, селен и (или) ртуть, а также сульфат калия для повышения температуры кипения. Можно нагревать образец с концентрированной серной кислотой в запаянной трубке<sup>69</sup> при  $450 \pm 10^\circ\text{C}$ . После нагревания реакцию смесь обрабатывают концентрированным раствором гидроксида натрия, чтобы вытеснить аммиак, который затем определяют титриметрически или колориметрически. Разработан<sup>70</sup> микрометод Кьельдаля, техника выполнения которого следующая. Аминосоединения нагревают с концентрированной серной кислотой, к которой добавлены селен и сульфаты меди и калия. При анализе нециклических азотистых соединений в качестве катализатора ртуть можно и не добавлять. Раствор сульфата аммония переносят в прибор для перегонки с паром (рис. 8.10). После добавления гидроксида натрия аммиак выдувают паром и поглощают 2%-ным раствором борной кислоты. Затем аммиак титруют 0,01 н. раствором соляной кислоты со смесью бромкрезолового зеленого и метилового красного в качестве индикатора. Детальная микрометодика приведена в примере 34 в гл. 13.

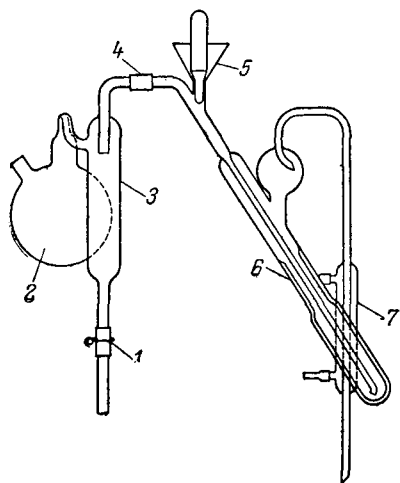


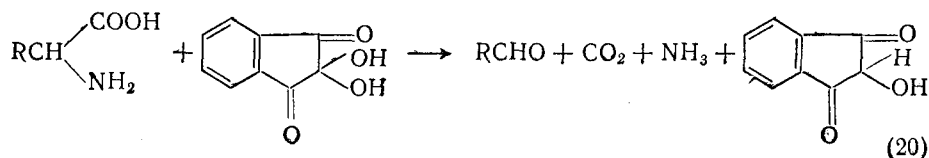
Рис. 8.10. Прибор для перегонки в микрометод Кьельдаля:

- 1 — зажим; 2 — паровик; 3 — ловушка;
- 4 — соединительная резиновая трубка;
- 5 — воронка; 6 — перегонная колба;
- 7 — холодильник;

При анализе нециклических азотистых соединений в качестве катализатора ртуть можно и не добавлять. Раствор сульфата аммония переносят в прибор для перегонки с паром (рис. 8.10). После добавления гидроксида натрия аммиак выдувают паром и поглощают 2%-ным раствором борной кислоты. Затем аммиак титруют 0,01 н. раствором соляной кислоты со смесью бромкрезолового зеленого и метилового красного в качестве индикатора. Детальная микрометодика приведена в примере 34 в гл. 13.

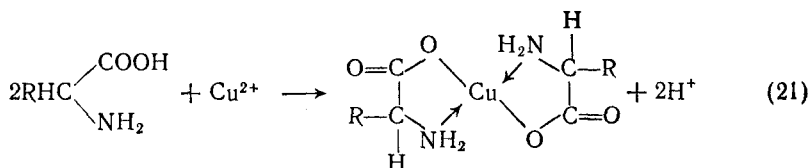
## Ж. Специальные методы определения $\alpha$ -аминокислот

**1. Нингидринный метод.**  $\alpha$ -Аминокислоты реагируют с нингидрином и родственными соединениями с образованием альдегида, двуокиси углерода и аммиака:



Ван-Слайк с сотр. предложили две методики. В одной<sup>71</sup> двуокись углерода собирают и измеряют манометрически, в другой<sup>72</sup> двуокись углерода поглощают отмеренным объемом титрованного раствора гидроокиси бария и избыток щелочи определяют обратным титрованием кислотой. Моубашер с сотр.<sup>73</sup> предложили в качестве реагента *пери*-нафтиндан-2,3,4-трионгидрат, а измеряли либо двуокись углерода, либо аммиак. Двуокись углерода они отгоняли в раствор гидроокиси бария, который затем обратно оттитровывали 0,03 н. соляной кислотой. Аммиак выделяли перегонкой с паром и определяли титриметрически. Линко<sup>74</sup> в качестве реагента пользовался нингидрином и определял двуокись углерода и аммиак одновременно. Газо-жидкостная хроматография была использована для анализа  $\alpha$ -аминокислот Биэром и Тейтельбаумом<sup>75</sup>, которые определяли альдегид, образующийся в нингидринной реакции. Авторы утверждают, что были получены количественные результаты, но этот метод применим только к соединениям, образующим устойчивые летучие альдегиды.

**2. Хелатометрические методы.**  $\alpha$ -Аминокислоты образуют с ионами меди (II) окрашенные комплексы:



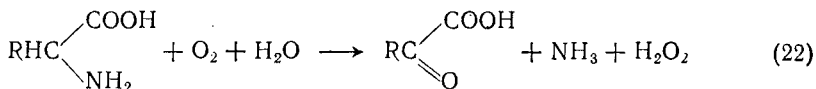
Кобер и Сугиура<sup>76</sup> предложили метод, основанный на реакции аминокислот со свежееосажденной гидроокисью меди. Реакционную смесь фильтруют и фильтрат, содержащий медный комплекс, анализируют на медь иодометрическим методом. Поуп и Стивенс<sup>77</sup> рекомендуют в качестве реагента взвесь фосфата меди в буферном растворе бората щелочного металла. Согласно данным Боттини с сотр.<sup>78</sup>, этот метод дает воспроизводимые результаты, но они получаются более высокими, чем по методу Ван-Слайка, вероятно, в связи с некоторой растворимостью реагента.

**3. Энзиматические методы.** Так как многие  $\alpha$ -аминокислоты биологически активны, существуют различные биологические методы анализа, однако большую часть из них можно использовать для определения только некоторых специфических соединений, но не для анализа какой-либо определенной органической функции<sup>79</sup>. Кроме того, для биоаналитических методов необходимы специальное оборудование и особая техника работы.

Природные аминокислоты можно определять с помощью палочки молочнокислого брожения. Исключив одну из обязательных аминокислот, необходимых для нормального роста определенных микроорганизмов, можно подготовить питательную среду для определения именно этой аминокислоты. Содержание последней в

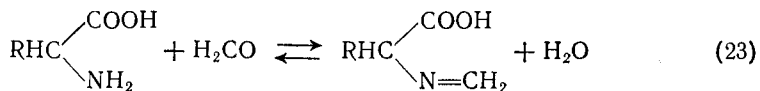
анализируемых образцах находят по количеству образовавшейся молочной кислоты, определяемому титрованием<sup>80</sup>.

Виртанен и Лайне<sup>81</sup> пользовались энзимом, декарбоксилирующим L- $\alpha$ -аминокислоты, и определяли количество аминокислоты, измеряя объем выделившейся двуокиси углерода. Некоторые исследователи определяли D- $\alpha$ -аминокислоты с помощью D-аминокислотной оксидазы. Этот энзим способен окислительно дезаминировать многие  $\alpha$ -аминокислоты, имеющие D-конфигурацию:



Были предложены ультрамикрометоды, основанные на измерении количества поглощенного кислорода<sup>82, 83</sup> или 2,4-динитрофенилгидразона полученной кетокислоты. Ма и Брэйер<sup>84</sup> разработали микрометод, в котором образующийся аммиак выделяют перегонкой с паром из реакционной смеси в раствор буры и карбоната калия (см. пример 47 в гл. 13).

**4. Титрование формалей.** Аминокислоты являются слишком слабыми кислотами, чтобы их можно было определять алкалиметрическим титрованием в водных растворах. Сёренсен<sup>85</sup> разработал метод замены первичной амино-группы нейтральной метилениминой. Водный раствор аминокислоты обрабатывают формальдегидом:



Получаемую кислоту титруют водным раствором щелочи с фенолфталеином или тимоловым синим в качестве индикатора. Следует иметь в виду, что реакция по уравнению (23) обратима и для успешного ее проведения<sup>86</sup> необходимо контролировать рН. Так как аминокислоты можно титровать в неводной среде (см. табл. 11.8), рассмотренный здесь метод титрования формалей рекомендуется только для анализа разбавленных водных растворов, таких, например, как гидролизаты белков.

### 3. Колориметрические методы

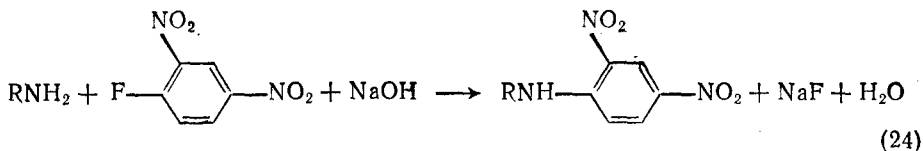
Литература по колориметрическим методам определения аминов очень обширна. Однако каждый метод имеет свои ограничения и не существует метода, применимого ко всем типам аминосоединений.

**1. Определение первичной амино-группы.** Образование основания Шиффа [см. уравнение (11)] является основой большинства колориметрических методов определения первичной амино-группы. Так, Милун<sup>87</sup> применял в качестве реагента салициловый альдегид и измерял интенсивность окраски при 410 *нм*. По сообщению

Дибс<sup>88</sup>, только первичные ароматические амины дают желтое окрашивание с ванилином при  $\text{pH} = 0,5$ . Интенсивность окраски измеряют при 400  $\text{нм}$ . Кричфилд и Джонсон<sup>89</sup> описали методику определения алифатических амино-групп, основанную на образовании оснований Шиффа и хелатов. На образец действуют салициловым альдегидом, хлоридом меди(II) и триэтаноломином. Окрашенный комплекс экстрагируют *n*-гексанолом и количество меди определяют абсорбциометрически с помощью реакции с бис(2-оксиметил) дитиокарбаминовой кислотой. Аминосоединения, в молекулах которых имеется разветвление в положении 2, и ароматические амины реагируют незначительно. Согласно Гершенсону и Юму<sup>90</sup>, некоторые алифатические амины образуют с хлоридом меди(II) в спиртовом растворе окрашенные комплексы, которые можно экстрагировать хлороформом; эти комплексы поглощают в области 750—950  $\text{нм}$ .

Первичные ароматические амины со свободными пара- и орто-положениями можно определять колориметрически, проводя сочетание с солью диазония и измеряя интенсивность полученной окраски. В качестве реагентов были предложены диазотированный *n*-нитроанилин<sup>91</sup> и фтороборат-*n*-азобензолдиазония<sup>92</sup>. Ароматические амины при окислении также дают окрашенные продукты. Так, Ян с сотр.<sup>93</sup> применили в качестве окислителя раствор перекиси свинца в фосфорной кислоте. Ма и Хирш<sup>94</sup> нашли, что ароматические диамины дают окрашенные соединения с ионами различных металлов и неорганическими анионами. Смит и Сванк<sup>95</sup> предложили для определения алифатических диаминов колориметрический метод, основанный на реакции с амидом 3,5-динитро-*o*-толуиловой кислоты. Сообщается, что с помощью этого реагента можно идентифицировать разные диамины.

2,4-Динитрофторбензол часто применяют для определения первичной амино-группы, получая замещенный динитрофениламин:



По окончании реакции избыток реагента гидролизуют в 2,4-динитрофенол. Аминопроизводное отделяют от 2,4-динитрофенолята натрия, экстрагируя его циклогексаном или тетрахлорэтаном. Интенсивность желтой окраски замещенного динитрофениламина определяют на спектрофотометре<sup>96</sup>. Вторичные амины также реагируют с 2,4-динитрофторбензолом, но гораздо медленнее. Дубин<sup>97</sup> сообщает, что отношение экстинкций при 350 и 390  $\text{нм}$  может быть использовано для раздельного определения первичных и вторичных аминов. Для первичных аминов отношение экстинкций при 350 и 390  $\text{нм}$  равно приблизительно 0,4—0,8; для вторичных аминов оно лежит в пределах 2,1—2,4. Вместо экстрагирования замещенного

динитрофениламина из водного раствора можно к реакционной смеси добавить диоксан, чтобы растворить окрашенный продукт, а затем определять экстинкцию.

**2. Определение вторичной амино-группы.** Кларк и Морган<sup>98</sup> описали спектрофотометрический метод определения вторичных аминов, основанный на нитрозировании [см. уравнение (9)]. Окрашивание возникает при нагревании нитрозамина с гидроокисью натрия при 50°C; интенсивность окраски измеряют при 235 *нм*. Если в смеси присутствуют первичные амины, то надо вводить поправочный коэффициент. Вайзер и Цахерль использовали дитиокарбаматную реакцию [см. уравнение (14)] для определения соединений, содержащих вторичную амино-группу. На образец действуют ацетатом меди и сероуглеродом в аммиачном растворе. Окрашенный комплекс экстрагируют хлороформом и определяют спектрофотометрически. Эти авторы утверждают, что окраска раствора устойчива при действии щелочей, тогда как соответствующий продукт реакции с первичными аминами неустойчив. По Умбрайт-ту<sup>100</sup>, первичные амины также вступают в эту реакцию, но дают значительно менее интенсивное окрашивание.

Куллис и Воддингтон<sup>101</sup> сообщили, что только вторичные амины дают фиолетово-синее окрашивание при действии нитропруссиды натрия и ацетальдегида при  $pH = 9,8$ . Интенсивность окраски измеряли при 565 *нм*. Милун и Нельсон<sup>102</sup> пользовались бромкрезоловым зеленым в качестве колориметрического реагента для определения вторичных аминов. Экстинкцию измеряли при 627 *нм*. Если присутствуют первичные амины, то их необходимо превратить в азометины действием салицилового альдегида и удалить из анализируемого образца.

**3. Определение третичной амино-группы.** Сасс с сотр.<sup>103</sup> предложили два колориметрических метода определения третичных аминов. В одном методе реагентом является аконитовый ангидрид, интенсивность окраски измеряют при 500 *нм*, в другом — на образец действуют хлоранилом. Чувствительность второго метода 3 *мкг/мл*, тогда как чувствительность первого метода равна лишь 50 *мкг/мл*. Оба реагента дают окрашенные продукты реакции также и с солями четвертичных аммониевых оснований. Однако авторы утверждают, что эти два типа аминсоединений можно определять раздельно, сочетая оба названных метода.

**4. Определение  $\alpha$ -аминокислот.** 2,4-Динитрофторбензол широко применяют [см. уравнение (24)] для колориметрического определения  $\alpha$ -аминокислот в гидролизатах белков<sup>104</sup>. Интересно отметить, что отношение экстинкций при 350 и 390 *нм* для производных  $\alpha$ -аминокислот равно приблизительно 2,1—2,4 и, следовательно, близко к найденному для вторичных, но не для первичных аминов.

Сине-фиолетовое окрашивание, возникающее при обработке  $\alpha$ -аминокислот нингидрином<sup>105, 106</sup> и родственными соединениями<sup>107</sup>,

часто используют для спектрофотометрического определения аминокислот. Так как окраска неустойчива, определение надо проводить в тех же условиях, что и при построении калибровочного графика.

### III. ФУНКЦИИ АММОНИЯ

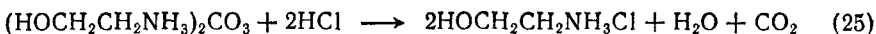
#### А. Общие сведения

Функции органического аммония могут быть представлены катионами  $\text{RNH}_3^+$ ,  $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ ,  $\text{R}_3\text{NH}^+$  и  $\text{R}_4\text{N}^+$ . Первые три катиона присутствуют в солях аминов, тогда как последняя группа характерна для соединений четвертичного аммония. Соли аминов называют также солями алкиламмония. Например, гидрохлорид метиламина  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$  называют хлоридом метиламмония. В этом разделе рассматриваются только соли аминов и четвертичного аммония; свободные амины, которые иногда называют гидроокисями органического аммония, рассматриваются как функции оснований (см. раздел III в гл. 11).

Соли аминов часто используют в исследовательских лабораториях, так как они твердые и с ними легче работать, чем со свободными аминами. Соли четвертичного аммония привлекли в последнее время внимание в связи с их антисептическими, бактерицидными, а также поверхностно-активными свойствами.

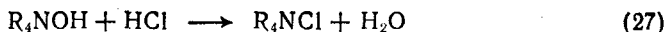
#### Б. Методы ацидиметрического титрования

**1. Водная титриметрия.** Соли аминов со слабыми кислотами можно определять титрованием соляной кислотой в водных растворах. Так, карбонат этаноламина титровали потенциметрически в макромасштабе <sup>108</sup>:



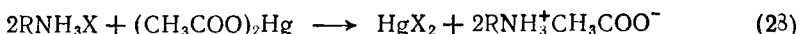
Кислоты умеренной силы, например двуокись серы, мешают анализу.

Кнабе <sup>109</sup> рекомендует метод определения солей четвертичного аммония с помощью ионного обмена. Образец растворяют в 10 мл воды, пропускают через колонку с амберлитом IRA-400 со скоростью 1 мл/мин и промывают 40 мл воды. Элюат титруют 0,1 н. соляной кислотой.



**2. Неводная титриметрия.** Карбоксилаты <sup>110</sup> и пикраты <sup>111, 112</sup> аминов, растворенные в ледяной уксусной кислоте, титровали 0,1 н. раствором хлорной кислоты. Конечную точку титрования определяли потенциметрически или визуально с метиловым фиолетовым или кристаллическим фиолетовым в качестве индикатора. Галогеноводородные соли аминов нельзя прямо титровать стандартным раствором хлорной кислоты. Пифер и Уоллиш <sup>113</sup>

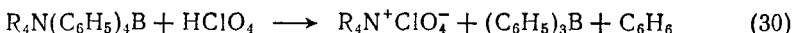
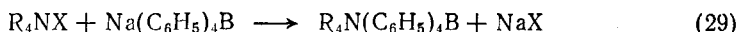
разработали метод, основанный на образовании слабодиссоциирующих галогенидов ртути. Соль амина растворяют в уксусной кислоте и добавляют ацетат ртути:



где X—I, Br, Cl.

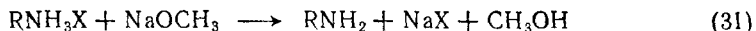
Получающийся ацетат амина оттитровывают затем раствором хлорной кислоты в диоксане. Эта методика была распространена и на анализ катионных мыл<sup>114</sup>. По сообщению Дьенеша<sup>115</sup>, гидрохлориды аминов можно определять в количестве 0,3—5,5 *мг-экв*, пользуясь 0,05 н. раствором хлорной кислоты с кристаллическим фиолетовым или азо красным в качестве индикатора. Потенциометрическое титрование становится необходимым при работе с 0,01 н. раствором титранта<sup>113</sup>.

Метод косвенного ацидиметрического титрования, предложенный Готье с сотр.<sup>116</sup> для определения солей четвертичного аммония в количестве 0,2 *мг-экв*, состоит в следующем. Образец растворяют в воде и обрабатывают тетрафенилборатом натрия при рН 4—5. Чтобы облегчить коагуляцию осадка, добавляют хлорид алюминия. Тетрафенилборат аммония собирают на фильтре, растворяют в ацетоне и титруют 0,04 н. уксуснокислым раствором хлорной кислоты, пользуясь метиловым фиолетовым в качестве индикатора. По сообщению авторов, точность метода  $\pm 1\%$ . Ниже приведены уравнения реакций, на которых основано определение:



## В. Методы алкалиметрического титрования

Соли аминов с сильными кислотами можно определять в макроколичествах титрованием водными растворами щелочи. При макроопределениях с использованием 0,01 н. раствора титранта конечная точка титрования становится трудно различимой. Поэтому лучше пользоваться неводным титрованием. Подходящим методом (см. пример 4 в гл. 12) является растворение образца в метаноле или диметилформамиде и титрование стандартным раствором метилата натрия в метаноле<sup>117</sup>:

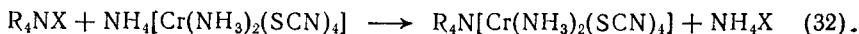


## Г. Весовые методы

Патель и Андерсон<sup>118</sup> описали весовой метод определения солей четвертичного аммония в масштабе 0,1 *мг-экв*, основанный на осаждении производных тетрафенилбората [см. уравнение (29)]. На образец действуют 2,5%-ным раствором тетрафенилбората натрия, оставляют осадок на ночь, затем собирают его на фильтре, сушат при 105°C и взвешивают. В неопубликованной работе

Т. С. Ма и Л. Хандлера показано, что фильтровать можно на фильтре из пористого стекла (см. пример 26 в гл. 12) или с помощью фильтровальной палочки (рис. 5.21).

Соль Рейнеке, приготовленная из бихромата калия и роданида аммония, использовалась в течение длительного времени в качестве реагента для осаждения аминосоединений, Вильсон<sup>119</sup> предложил пользоваться этим реагентом для определения солей четвертичных аммониевых оснований:

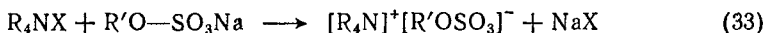


Так как реагент неустойчив, а продукт реакции несколько растворим в воде при комнатной температуре<sup>120</sup>, этот метод не рекомендуется для микроанализа.

Линкольн и Чинник<sup>121</sup> описали весовой микрометод определения поверхностно-активных соединений четвертичного аммония осаждением в виде фосфоровольфраматов. Осажденный комплекс отфильтровывают, сушат при 105 °С и взвешивают. Затем его прокаливают, чтобы превратить в фосфорновольфрамовую кислоту, и снова взвешивают. Баргава с сотр.<sup>122</sup> рекомендует симметрические ди-*m*- и ди-*n*-толилтиовиолуровые кислоты в качестве реагентов для осаждения органических оснований из их солей в ацетонном растворе. Применимость этого метода не была установлена.

## Д. Методы определения соединений четвертичного аммония

**1. Применение органических сульфатов и родственных соединений.** Для определения соединений четвертичного аммония были предложены методы, в которых используются анионные титранты. Так, лаурилсульфат натрия<sup>123, 124</sup> и додецилсульфат натрия<sup>125</sup> были использованы для титрования соединений четвертичного аммония с эозином или диметилловым желтым в качестве индикатора:



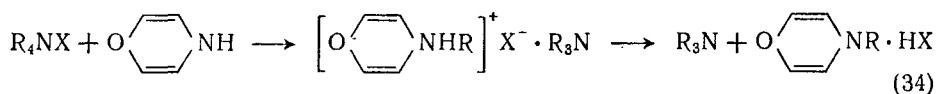
Роуз и Бейли<sup>126</sup> использовали для той же цели сульфосукцинат натрия. Моузли<sup>127</sup> обрабатывал соль четвертичного аммония эозином и получал осадок красного цвета. Реакционную смесь затем титровали анионным реагентом до исчезновения окраски. Фланган с сотр.<sup>128</sup> добавляли к образцу растворы арилсульфонатов натрия до образования максимальной мутности и оценивали результат сопоставлением со стандартными растворами.

**2. Образование комплексов металлов.** Ренар<sup>129</sup> действовал на бромид гексадецилтриметиламмония известным количеством титрованного раствора бихромата калия. После отделения аммониевого комплекса избыток бихромата в фильтрате определяли иодометрически. Будешински и Ваничкова<sup>130</sup> описали метод осаждения солей четвертичного аммония калий-кадмий иодидом с последующим определением избытка кадмия комплексонометрическим титрованием 0,01 *M* раствором ЭДТА.



**3. Образование окрашенных комплексов.** Соли четвертичного аммония дают синее окрашивание при действии бромфенолового синего. Окрашенный комплекс можно экстрагировать хлороформом. Кучи<sup>131</sup> предложил методику, в которой смесь хлороформа и буферного водного раствора бромфенолового синего титруют водным раствором соли четвертичного аммония до обесцвечивания водного слоя. Патель и Андерсон<sup>118</sup> предложили усовершенствованный метод. Четвертичное аммониевое соединение смешивают с раствором бромфенолового синего в хлороформе и водным раствором гидроокиси натрия. Смесь титруют 0,02 М раствором тетрафенилбората натрия при частом встряхивании до тех пор, пока не исчезнет синяя окраска слоя хлороформа.

**4. Выделение третичного амина.** Барбер с сотр.<sup>132</sup> сообщили, что при действии морфолина на четвертичные аммониевые соли выделяется третичный амин:



Третичный амин отделяют фракционированной перегонкой и определяют. Анализ проводят в макромасштабе. Ранее Биккерман<sup>133</sup> описал метод определения сульфата или нитрата тетраметил-аммония двукратным нагреванием с гидроокисью натрия. Выделяющийся триметиламин поглощают титрованным раствором кислоты, которую потом обратно оттитровывают раствором щелочи. Эти методики не приспособивали к микромасштабу.

**5. Титрование неорганического аниона.** Большинство четвертичных аммониевых солей неорганических кислот растворимы в воде и полностью в ней ионизированы. Поэтому для чистой соли четвертичного аммония результаты определения неорганического аниона обычными методами являются мерой содержания аммониевой функции. Это справедливо также и для солей аминов с неорганическими кислотами. Например, сульфаты аминов можно определять в виде сульфатов бария, а галогениды в виде галогенидов серебра весовым методом в микромасштабе. Кайнц и Полун<sup>134</sup> предложили определять гидрохлориды, гидробромиды и иодметилаты органических оснований в этаноле титрованием 0,005—0,01 н. раствором нитрата серебра с дихлорфлуоресцеином в качестве индикатора. Следует отметить, что определять конечную точку титрования в таких разбавленных растворах довольно трудно.

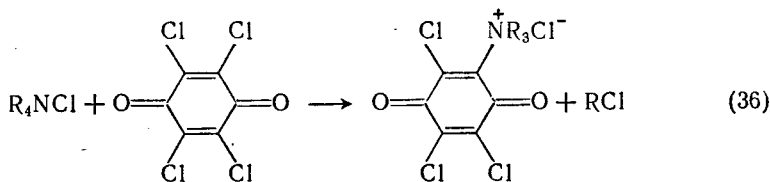
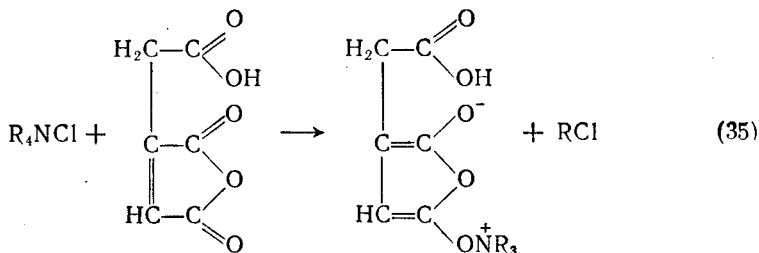
**6. Биологические методы.** Биологическая активность некоторых четвертичных аммониевых соединений дает возможность создать очень чувствительные методы их определения. Так, Сильвермен и Косиковский<sup>135</sup> описали методику определения четвертичных аммониевых солей по их действию на рост организмов, пользуясь техникой анализа в чашках. Барбер<sup>136</sup> определял соединения четвертичного аммония в молоке, добавляя к образцу активную

культуру бактерий молочнокислого брожения. Количество образовавшейся молочной кислоты определяют, сравнивая со стандартом. Эти методы рекомендуются при анализе следовых количеств и для определений в масштабе микрограмм-эквивалентов.

### Е. Колориметрические методы

Ауэрбах<sup>137</sup> сообщает, что соли четвертичных аммониевых оснований бензильного типа образуют окрашенные продукты с такими индикаторами, как бромфеноловый и бромтимоловый синий. Окрашенную соль экстрагируют из водного щелочного раствора бензолом. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию четвертичной аммониевой группы в исходном образце. Эта методика применялась многими исследователями, предложившими ряд видоизменений<sup>138-145</sup>. Фог с сотр.<sup>144</sup> обнаружили, что еще лучше дают синее окрашивание четвертичные аммониевые соединения с бромкрезоловым пурпурным при  $pH = 8,2$ . При концентрации до 25  $мкг/мл$  можно измерять интенсивность окраски при 620  $нм$ . Результаты в известных пределах не зависят от колебаний температуры и от присутствия ионов металлов.

Сасс с сотр.<sup>145</sup> описали два метода определения солей третичного и четвертичного аммония. В первом методе [уравнение (35)] используется аконитовый ангидрид, а во втором — хлоранил [уравнение (36)]:



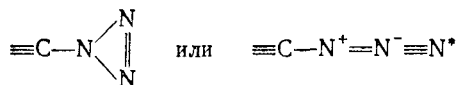
Шилл и Даниельссон<sup>146</sup> предложили гексанитродифениламин в качестве реагента для фотометрического определения солей четвертичного аммония. Измерение проводят при 420  $нм$ . Можно определять даже 0,8  $мкг-экв$  соединения в 2,5  $мл$  раствора. Рейсс<sup>147</sup> предложил следующий косвенный колориметрический метод. Соединение четвертичного аммония превращают в иодид действием иодида калия. Иодид четвертичного аммония экстрагируют хлороформом и окисляют азотной кислотой, выделяющийся свободный

иод определяют колориметрически. Вейнер<sup>148</sup> предложил метод, в котором четвертичную аммониевую соль титруют стандартным раствором пикриновой кислоты приблизительно до точки эквивалентности, затем раствор охлаждают льдом, фильтруют и измеряют интенсивность окраски фильтрата при 430 *нм*. По-видимому, последние методы не имеют никакого преимущества по сравнению с другими, упомянутыми ранее.

#### IV. АЗИДО-, ЦИАНО- И ИЗОЦИАНО-ФУНКЦИИ

##### A. Общие сведения

Азидо-, циано- и изоциано-функции имеют общую характеристику: в этих группах атомы азота не связаны ни с одним атомом водорода. Азидная функция, структуру которой можно изобразить



присутствует в таких соединениях, как азиды кислот  $\text{R}-\text{CO}-\text{N}_3$  и ароматические азиды  $\text{ArN}_3$ . Соединения с циано-группой  $-\text{C}\equiv\text{N}$  известны также под названием нитрилов и их именуют по названию той карбоновой кислоты, в которую они могут быть превращены. Так,  $\text{CH}_3\text{CN}$  называют ацетонитрилом или метилцианидом,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$  — акрилонитрилом или винилцианидом. Недавно открытое соединение тетрацианоэтилен  $(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$  представляет собой органическую молекулу, не содержащую ни атомов водорода, ни атомов галогена. Изоциано-функция (называемая также изонитрильной) изображается в виде



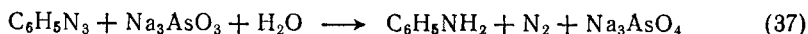
Соединения, содержащие эту функцию, называют органическими изоцианидами; они известны своим неприятным запахом и высокой токсичностью.

Хотя у всех трех функций, рассматриваемых в этом разделе, имеются аналоги в неорганической химии, следует иметь в виду, что аналитические методы, разработанные для неорганических азидов, цианидов и изоцианидов, обычно непригодны для определения органических азидо-, циано- и изоциано-групп. В отличие от органических галогенпроизводных соединений азиды, нитрилы и изонитрилы редко удается количественно превратить в азид-, цианид- или изоцианид-ионы.

\* По современным представлениям, азидная функция имеет строение  $-\text{N}=\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{N}}$ . — Прим. ред.

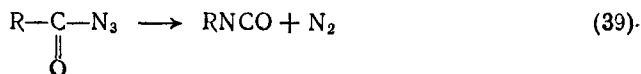
## Б. Определение азидо-функции

1. Методы, основанные на восстановлении. Органические азиды можно восстанавливать арсенит-ионами:

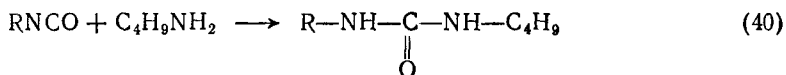


Гутманн<sup>149</sup> описал метод, в котором образец разлагают арсенитом натрия, а получаемый раствор анализируют на арсенат-ион иодометрически. Этот метод можно приспособить для анализа в микромасштабе.

2. Методы, основанные на перегруппировке Курциуса. Азиды кислот могут подвергаться перегруппировке Курциуса<sup>150</sup> с образованием азота и изоцианата:



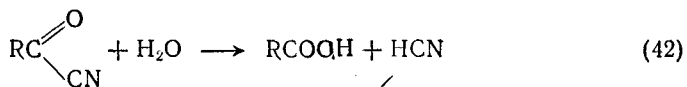
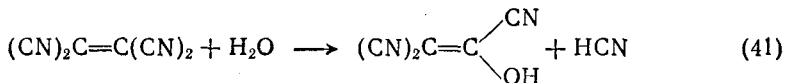
Са и Ма<sup>151</sup> обнаружили, что такие азиды хорошо растворимы в толуоле и ксилоле, а их растворы гладко выделяют азот при незначительном нагревании в присутствии амина. Эту реакцию можно проводить в приборе для микроопределения гидразинов (см. рис. 8.11). Выделяющийся азот собирают в микроазотомере и измеряют его объем. Можно также определять выход изоцианатов из азидов кислот, добавляя известное количество *n*-бутиламина (см. раздел IX-Б этой главы):



Избыток *n*-бутиламина затем оттитровывают кислотой.

## В. Определение циано-функции

1. Методы, основанные на конверсии в цианиды металлов. Органические цианиды, как правило, не гидролизуются до цианистого водорода. Однако имеются исключения. Например, тетрацианэтилен и ацилцианиды реагируют с водой следующим образом:

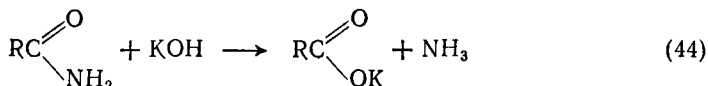
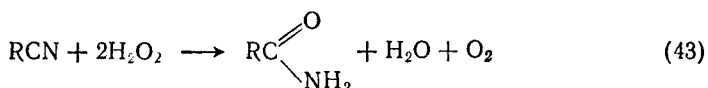


В этом случае цианид в растворе можно определять титрованием раствором нитрата серебра обычным способом<sup>152</sup>. Для других

цианосоединений этот метод приходится видоизменять. Так, Беринзаги<sup>153</sup> для микроопределения циано-групп в ацилированных нитрилах альдоновых кислот рекомендует следующую методику. Образец (15—25 мг) растворяют в 2 мл этанола и добавляют 50 мг нитрата серебра, растворенного в 2 мл концентрированной гидроокиси аммония. Реакционную смесь оставляют на сутки, а затем подкисляют азотной кислотой. Осадок цианида серебра отфильтровывают, промывают этанолом, сушат при 90—100°C и взвешивают.

Бертер с сотр.<sup>154</sup> предложили метод определения циано-групп в циангидринах действием комплексного аниона  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Избыток ионов никеля определяют титрованием 0,1 М раствором ЭДТА с мурексидом в качестве индикатора.

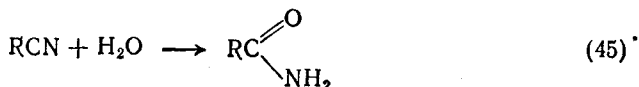
**2. Методы, основанные на ацидиметрии.** Макрометод, предложенный Уайтхерстом и Джонсоном<sup>155</sup> для определения простых алифатических нитрилов, включает реакцию с перекисью щелочного металла. На образец действуют перекисью водорода и известным количеством 1 н. раствора гидроокиси калия. По-видимому, происходят следующие реакции:



Реакционную смесь концентрируют до малого объема отгонкой на ректификационной колонке. Избыток гидроокиси калия определяют титрованием 0,5 н. серной кислотой с фенолфталеином в качестве индикатора. Анализ бензонитрила, акрилонитрила и этиленциангидрина приводит к завышенным результатам. Этот метод непригоден для перевода в микромасштаб.

Терентьев с сотр.<sup>156</sup> предложили микрометод для анализа акрилонитрила, основанный на титровании щелочи, выделяющейся при взаимодействии акрилонитрила с сульфитом натрия. Образец (15—20 мг) взвешивают в запаянной ампуле и помещают в колбу емкостью 100 мл. В колбу добавляют 3 мл диоксана и 5 мл 0,5 н. раствора сульфита натрия и ампулу разбивают под жидкостью. После смешивания раствор титруют 0,05 н. серной кислотой, пользуясь смешанным индикатором, содержащим ализариновый желтый и тимолфталеин.

**3. Акваметрические методы.** Митчелл и Хоукинс<sup>157</sup> описали макрометод определения нитрилов, основанный на измерении количества воды, необходимой для гидролиза циано-группы в амид:



Образец, растворенный в ледяной уксусной кислоте, обрабатывают известным количеством воды и небольшим количеством трехфтористого бора, действующего как катализатор. Для проведения реакции до конца требуется нагревание. Избыток воды определяют титрованием реактивом Фишера (см. раздел XII-B гл. 11).

Как и другие методы, основанные на акваметрии, этот метод трудно приспособить к масштабу 0,1 мг-экв. \* Кроме того, если не строго контролировать условия проведения анализа, то могут возникнуть затруднения, так как образующийся амид может частично гидролизаться, давая соответствующую кислоту.

### Г. Определение изоциано-функции

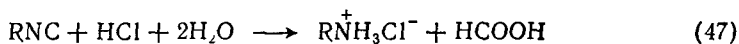
Для определения изоциано-функции не было опубликовано ни одного микрометода. Возможно, для этой цели могут быть использованы три приведенных ниже метода, однако пока таких попыток не делалось.

**1. Применение щавелевой кислоты.** Изонитрилы реагируют с концентрированным раствором щавелевой кислоты на холоду, давая двуокись и окись углерода<sup>158</sup>:



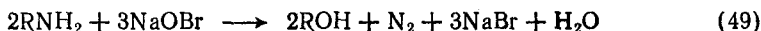
Мерой содержания изоциано-группы может быть количество двуокиси или окиси углерода. Следует иметь в виду, что спонтанное разложение щавелевой кислоты также ведет к образованию этих двух газов.

**2. Гидролитические методы.** На изонитрилы в отличие от нитрилов щелочи не действуют. С другой стороны изонитрилы легко разлагаются неорганическими кислотами, давая амины и муравьиную кислоту<sup>159</sup>:



Следовательно, анализ изонитрилов может быть завершен определением амина (см. раздел II этой главы).

**3. Применение гипобромита.** Согласно Жильмару<sup>160</sup>, алкилизонитрилы разлагаются гипобромитом с выделением двуокиси углерода и азота:

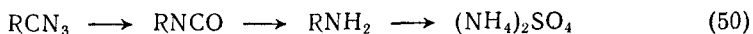


Имеется указание, что определение изоциано-группы можно осуществлять, измеряя либо двуокись углерода, либо азот. Этот метод непригоден для ароматических изонитрилов, так как ароматические амины окисляются гипобромитом в неидентифицируемые вещества.

\* См. примечание на стр. 221. — Прим. ред.

## Д. Разные химические методы определения азидо-, циано- и изоциано-функций

**1. Метод Кьельдаля.** Как указано в разделе II-Е-4 этой главы, метод Кьельдаля используется для определения аминного азота. Этим методом можно пользоваться и для анализа азидов, так как эти соединения способны превращаться в изоцианаты, которые, в свою очередь, гидролизуются в амины:



Следует иметь в виду, что выделение азота возможно при молекулярной перегруппировке азидов [см. уравнение (39)]. Пепковиц<sup>161</sup> сообщает об улавливании одной трети азидного азота при обработке этих соединений тиосульфатом натрия и хлорокисью селена в серной кислоте.

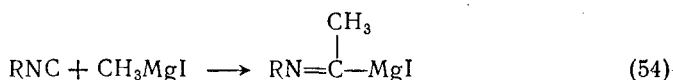
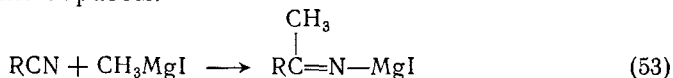
Циано- и изоциано-группы переводят в amino-группы гидролизом [см. уравнение (45) и (47)]; можно также проводить восстановление:



Следовательно, метод Кьельдаля может быть использован при условии, что конверсия проходит количественно. Появилось несколько работ, в которых метод Кьельдаля предложен для определения нитрилов. Ван-Эттен и Виле<sup>162</sup> гидролизovali образец нагреванием с 90%-ной серной кислотой в запаянной трубке до обработки его по методу Кьельдаля. Коновалов<sup>163</sup> разлагал нитрил, обрабатывая его в присутствии окиси ртути, селена и сульфата калия. Хилленбранд и Пенц<sup>164</sup> кипятили образец с концентрированной серной кислотой 30—60 мин, а затем добавляли перекись водорода и продолжали нагревание. Роуз и Жильотто<sup>165</sup> рекомендуют восстановление иодистым водородом до обработки по методу Кьельдаля. Образец нагревают с иодидом калия и концентрированной серной кислотой на водяной бане в течение 45 мин. Затем добавляют сульфат калия, сульфат меди и селен, после чего следует обычная операция Кьельдаля.

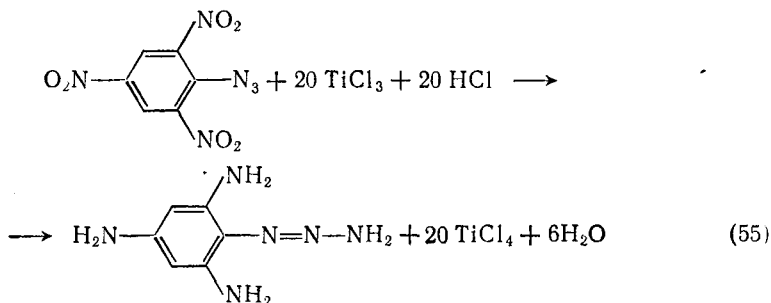
При исследовании цианосоединений разного типа Ма и Арнович<sup>166</sup> нашли, что большинство нитрилов можно анализировать по обычной микрометодике Кьельдаля<sup>167</sup> без всяких видоизменений. Анализ некоторых цианосоединений дает заниженные результаты, и полученные для азота значения не увеличиваются при предварительном восстановлении. Поэтому можно думать, что неполное выделение азота связано с частичным расщеплением групп С—N с образованием цианистого водорода, который и теряется в виде газа. Поэтому, если есть подозрение, что результаты могут быть заниженными, лучше проверить содержание азота в образце по микрометоду Дюма, а не стремиться видоизменять методику Кьельдаля.

2. **Определение циано- и изоциано-групп действием реактива Гриньяра.** Циано- и изоциано-функции реагируют с метилмагний-йодидом следующим образом:



Дж. В. Нидерль и В. Нидерль<sup>168</sup>, а также Стоун<sup>169</sup>, рекомендуют использовать эти реакции для определения нитрилов и изонитрилов. На образец действуют известным количеством реактива Гриньяра. Когда реакция закончится, избыток метилмагниййодида определяют газометрически, добавляя анилин. В литературе не удалось найти никаких указаний на точность этого метода. Реакция Гриньяра обычно проходит не однозначно<sup>170</sup>. Поэтому присоединение реактива Гриньяра к циано- и изоциано-функции может быть и не количественным. Кроме того, реактив Гриньяра чувствителен к кислороду, двуокиси углерода и влаге, и поэтому концентрацию метилмагниййодида в эфирном растворе довольно трудно поддерживать достаточно постоянной для целей микроанализа.

3. **Определение азидов по реакции с хлоридом титана(III).** Ратсбург<sup>171</sup> указывает, что азид пикриновой кислоты восстанавливается хлоридом титана(III):



Следует иметь в виду, что в этой реакции участвуют как нитро-, так и азидо-функции. Является ли присутствие нитро-группы необходимым для применения хлорида титана при определении азидов (как и при определении арилгидразина, см. раздел X-Г этой главы), не было установлено.

Микрометодика восстановления хлоридом титана(III) приведена в примере 37 в гл. 13.

## Е. Колориметрические и физические методы

Для определения азидо-, циано- и изоциано-функций нет общих колориметрических методов. Цервинский<sup>172</sup> описал колориметрический метод определения нитрила изоникотиновой кислоты, дающего



красное окрашивание при действии нитропрусида натрия в растворе гидроксида натрия. Интенсивность окраски раствора измеряют при 480 нм. Нитрил никотиновой кислоты также дает слабое окрашивание.

Соловей и Липшиц<sup>173</sup> предложили колориметрический метод определения нитрилов, основанный на переводе их в гидроксаматные комплексы с ионами железа(III). Этот метод можно использовать для количественного анализа (см. раздел I-E в гл. 7).

Некоторые цианосоединения, например тетрацианэтилен, при реакции с ароматическим ядром<sup>174</sup> дают интенсивное окрашивание. Эту реакцию можно применять для колориметрического определения цианосоединений.

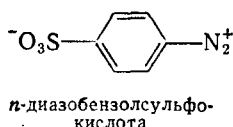
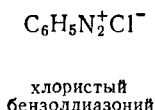
Либер с сотр.<sup>175</sup>, изучая инфракрасные спектры органических азидов, нашли, что колебания группы  $CN_3$  при 2070—2080  $cm^{-1}$  практически не зависят от соседних групп. Эта частота является характеристической и может быть использована при определении азидов с помощью инфракрасной спектроскопии.

Полярграфическое восстановление циано-группы было описано Бобровой и Матвеевой-Кудашевой<sup>176</sup>. Эти авторы утверждают, что значение предельного диффузионного тока прямо пропорционально концентрации нитрила в растворе.

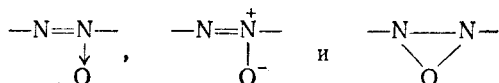
## V. АЗО-, ДИАЗО-, АЗОКСИ- И ГИДРАЗО-ФУНКЦИИ

### A. Общие сведения

Характерным признаком азо-, диазо-, азокси- и гидразо-функций является наличие двух связанных друг с другом атомов азота. В азосоединениях каждый атом азота соединен с каким-либо углеводородным радикалом, как это видно на примере азобензола  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ . В диазосоединениях азотная функция связана только с одной углеродной структурой, как, например, в диазометане, хлористом бензолдиазонии и *n*-диазобензолсульфокислоте:



Азокси-функция имеет атом кислорода, связанный с двумя атомами азота, и ее изображают в виде:



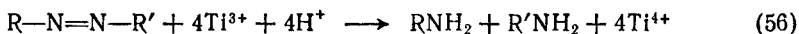
\* В настоящее время приводимая здесь для диазометана формула Курциуса считается совершенно устаревшей. Эта формула отвечает другому соединению, полученному Э. Шмитцем, — циклодиазометану, а собственно диазометан имеет линейное строение, вероятнее всего  $\bar{C}H_2-\overset{+}{N} \equiv N \rightleftharpoons CH_2=\overset{+}{N}=\bar{N}$ . — Прим. ред.

Каждый атом азота в этой функции связан с углеводородными радикалами.

Гидразо-функция состоит из двух атомов азота, каждый из которых соединен с атомом водорода и углеводородным радикалом, как это видно на примере гидразобензола  $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$ .

## Б. Определение азо-функции

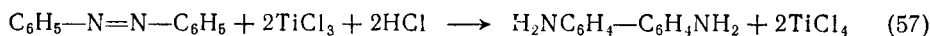
**1. Восстановление ионами титана(III) или хрома(II).** Восстановление хлоридом титана(III) является наиболее обычным методом определения азо-групп. В качестве восстановителя предложен также <sup>177</sup> хлорид хрома(II). В процессе восстановления азо-функция превращается в две amino-группы. Таким образом, на один эквивалент азо-функции, например в азобензоле, необходимо 4 *g*-ион титана(III):



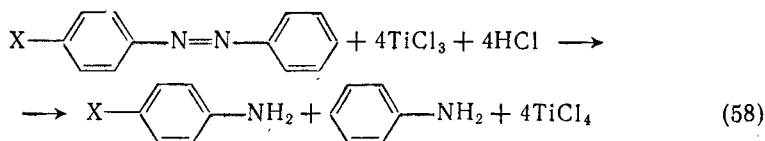
Макрометод определения азо-групп титрованием хлоридом титана(III) был впервые описан Кнехтом и Гиббертом <sup>178</sup>. К образцу, растворенному в воде или спирте, добавляют большой избыток титрованного раствора хлорида титана(III) и реакционную смесь нагревают с соляной кислотой в токе двуокиси углерода. Когда восстановление закончится, избыток ионов титана(III) определяют титрованием раствором железоаммонийных квасцов с роданидом аммония в качестве индикатора. При работе с 5 *mg*-экв вещества Сиггия <sup>179</sup> рекомендовал ледяную уксусную кислоту в качестве растворителя для нерастворимых в воде азосоединений и предлагал вводить в реакционную смесь фтористоводородную кислоту. Ирли и Ма <sup>180</sup> разработали микрометод для определения 0,1 *mg*-экв вещества. Азосоединение растворяют в воде или в 95%-ном этаноле и в качестве буфера добавляют ацетат натрия. Восстановление 0,03 н. раствором хлорида титана(III) проводят в соляной кислоте в атмосфере азота, а избыток реагента определяют титрованием 0,025 н. раствором железоаммонийных квасцов. Детальная микрометодика определения приведена в примере 38 в гл. 13.

Следует заметить, что стехиометрические соотношения, приведенные в уравнении (56), сохраняются только в идеальных случаях. Восстановление азо-функции ионами титана(III) — сложный процесс, который исследовали различные ученые. Файнер с сотр. <sup>181</sup> применяли в качестве восстановителя для хлорированных азобензолов раствор сульфата титана(III) в серной кислоте и нашли, что *o,o'*- и *m,m'*-дихлорсоединения потребляют только 2 *моль* реагента. Выделенные при восстановлении продукты реакции указывают на частичную бензидиновую перегруппировку. В противоположность этому *n,n'*-дихлоразобензол восстанавливается нормально. Согласно Вейбелю <sup>182</sup>, бензидиновая перегруппировка при титровании азобензола хлоридом титана(III) происходит даже в почти нейтральных растворах. Блокирование пара-положений заместителями

предотвращает бензидиновую перегруппировку, но хлорида титана (III) все равно поглощается менее четырех эквивалентов. На количество потребляемого реагента может влиять скорость титрования. Ирли и Ма<sup>180</sup> испытывали микрометодику на примере азобензола и нескольких пара-замещенных азосоединений. Оказалось, что первый потребляет 2 эквивалента хлорида титана (III):



тогда как для последних требуется 4 эквивалента:

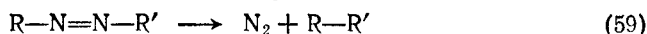


где X — NH<sub>2</sub>; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; OH; NO<sub>2</sub>.

Исследована<sup>183</sup> кинетика восстановления некоторых азосоединений хлоридом титана (III). В водном спирте реакция идет по первому порядку относительно азосоединений и хлорида титана. Влияние заместителей сложно. Для *транс*-азобензола и *транс*-4-аминоазобензола реакция восстановления хлоридом титана (III) идет по второму порядку; соответствующие *цис*-соединения восстанавливаются много быстрее. 4-Аминоазобензол дает анилин и *p*-фенилендиамин. Азобензол дает 16% анилина и 84% бензидина; эти соотношения почти не зависят от концентраций хлорида титана и кислоты. Скорость реакции быстро растет с повышением концентрации кислоты.

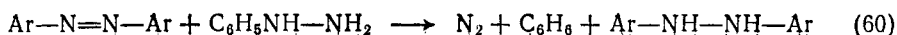
Вывод буферного раствора при определении азо-групп имеет, по-видимому, большое значение. Так, Ивенсон и Нагель<sup>184</sup> указывают, что растворы тартрата натрия, битартрата натрия и соли Рошелля являются наилучшими буферными растворами при восстановлении азокрасителей в макромасштабе. Присутствие тартрата необходимо при прямом титровании хлоридом титана (III) для установления конечной точки по появлению желтой окраски раствора, но недопустимо при работе по методике, требующей избытка реагента с обратным титрованием последнего.

**2. Газометрические методы.** По данным Циглера с сотр.<sup>185</sup> многие алифатические азосоединения при нагревании без растворения или в подходящих растворителях количественно выделяют азот. Вероятно, происходит следующая реакция:



Таким образом, количество азота служит непосредственно мерой содержания азо-функции.

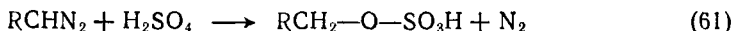
В другом газометрическом методе, который Вильштеттер и Крамер<sup>186</sup> предложили для определения ароматических азосоединений в макромасштабе, азо-группу восстанавливают фенилгидразином:



В данном случае азот выделяется из реагента, а не из азо-группы, а потому не исключены осложнения, если азосоединение неустойчиво или присутствуют другие окислители.

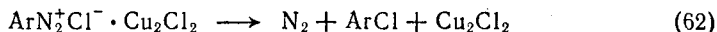
## В. Определение диазо-функции

**1. Газометрические методы.** Так как диазосоединения легко разлагаются с выделением азота, для определения диазо-функции обычно рекомендуются газометрические методы. Алифатические диазосоединения обрабатывают разбавленной серной кислотой, при этом происходит следующая реакция:

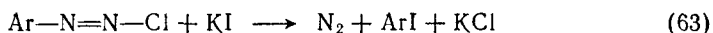


Были описаны<sup>187–189</sup> макрометодики с использованием примерно 1 г образца. Реакцию проводят в атмосфере двуокиси углерода, а выделяющийся азот собирают в азотомер и измеряют объем газа. Такое определение можно приспособить к микромасштабу, пользуясь прибором Ма и Маттеи<sup>190</sup> для определения гидразинной группы (см. рис. 8.11).

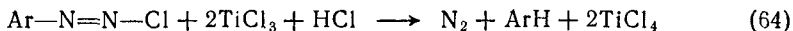
Из ароматических диазосоединений и солей диазония азот количественно вытесняют в присутствии катализатора и восстановителя для предотвращения побочных реакций. Так, в макрометодах, которые предложили Гуль<sup>191</sup> и Сиггия<sup>192</sup>, соль диазония разлагают, нагревая с хлоридом меди(I) в солянокислом растворе. Реакция протекает через образование комплекса:



Гассер<sup>193</sup> в качестве реагента рекомендовал иодид калия:

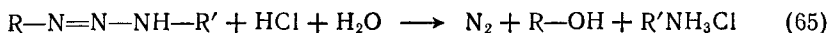


Ратсбург<sup>194</sup>, а также Шэфер и Беккер<sup>195</sup> рекомендуют хлорид титана(III):



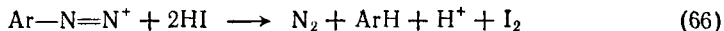
Все эти определения можно проводить в микромасштабе, пользуясь прибором для определения гидразинной группы.

Пиэрс и Райзинг<sup>196</sup> описали микрометод определения диазо-аминосоединений, в котором образец кипятят с соляной кислотой:



Образующийся азот собирают в микроазотомере.

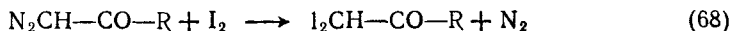
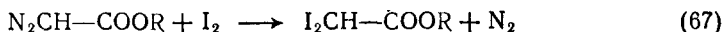
**2. Иодометрические методы.** Альдрованди и де Лоренци<sup>197</sup> предложили иодометрический метод определения диазосоединений, основанный на выделении иода при восстановлении диазо-группы иодистоводородной кислотой:



Образец (20—30 мг) смешивают с 1 мл 57%-ной иодистоводородной кислоты в реакционной трубке, которую затем запаивают и

нагревают в течение определенного времени при 100—300 °С. По охлаждении трубку вскрывают и реакционную смесь разбавляют водой. Выделившийся иод определяют титрованием 0,1 н. раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора.

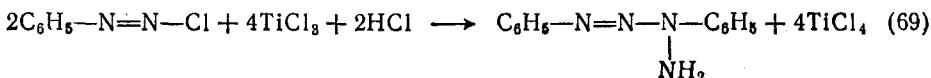
Курциус<sup>198</sup> описал макрометод определения алифатических диазоэфиров и диазокетонов, основанный на реакции с иодом:



В качестве реагента используют эфирный раствор, содержащий известное количество иода, а избыток иода определяют взвешиванием после осторожного упаривания раствора. Этот метод не пригоден для перевода в микромасштаб.

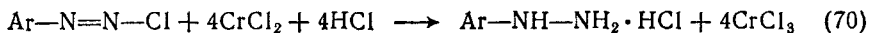
### Г. Специальные методы определения солей арилдиазония

1. Восстановление ионами титана(III) или хрома(II). Кнехт и Томпсон<sup>199</sup> разработали титриметрический макрометод определения хлористого бензолдиазония, основанный на восстановлении хлоридом титана(III). Схема реакции была постулирована так:



Образец титруют раствором хлорида титана(III), пользуясь Н-кислотой в качестве внешнего индикатора. Реакцию необходимо проводить в разбавленной соляной кислоте, так как даже в растворах кислот средней концентрации она вообще не идет. Ирли и Ма<sup>180</sup> разработали макрометод, в котором кислотность реакционной смеси поддерживают постоянной, проводя реакцию в ацетатном буферном растворе. На соль арилдиазония действуют известным количеством 0,03 н. раствора хлорида титана(III) и избыток реагента определяют обратным титрованием раствором железоаммонийных квасцов в присутствии роданида аммония, что освобождает от необходимости пользоваться внешним индикатором (см. пример 38 в гл. 13).

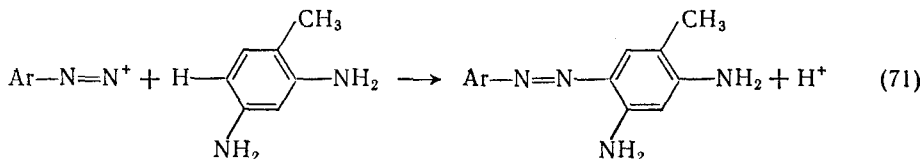
Для анализа соединений арилдиазония Боттеи и Фурман<sup>200</sup> рекомендовали хлорид хрома(II). По их сведениям продуктом реакции является соответствующий арилгидразин:



Образец растворяют в холодной воде или в 0,05 н. соляной кислоте и реакционную колбу помещают в ледяную баню. Раствор продувают двуокисью углерода, добавляют титрованный раствор хлорида хрома(II), а затем избыток ионов хрома обратно оттитровывают потенциометрически раствором железоаммонийных квасцов.

2. Методы, основанные на реакции сочетания. Метод<sup>191, 201</sup> анализа солей арилдиазония, принятый в промышленности, осно-

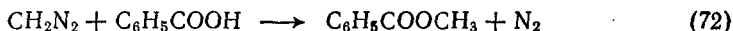
ываается на реакции сочетания с 2,4-толуилендиамином в уксуснокислом растворе:



или с фенолом в щелочной среде. Избыток реагента определяют титрованием раствором хлористого *n*-толуолдиазония<sup>191</sup>. В этих методах требуется 3—5 *мг-экв* диазониевого соединения и они непригодны для перевода в масштаб 0,1 *мг-экв*. Поскольку продукт сочетания сильно окрашен, конечную точку титрования приходится устанавливать с помощью внешнего индикатора. Титрованный раствор хлористого *n*-толуолдиазония очень неустойчив. Так, 0,1 *M* раствор портится в течение нескольких часов.

#### Д. Специальный метод определения диазометана

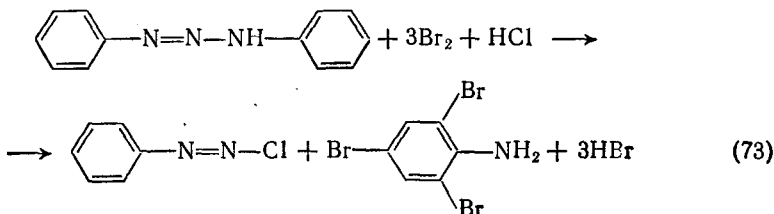
Ропер и Ма<sup>202</sup> описали удобный микрометод определения диазометана. Он основан на алкалометрии. К раствору, содержащему диазометан, добавляют известное количество бензойной кислоты, при этом кислота этерифицируется с выделением азота:



Затем избыток бензойной кислоты определяют титрованием 0,01 *n*. раствором гидроокиси натрия с фенолфталеином в качестве индикатора.

#### Е. Определение ароматических диазосоединений методом бромирования

Гуль<sup>203</sup> предложил макрометод определения некоторых ароматических диазосоединений бромированием. Так, диазоаминобензол потребляет, по его сведениям, 3 *моль* брома (из бромид-броматной смеси):

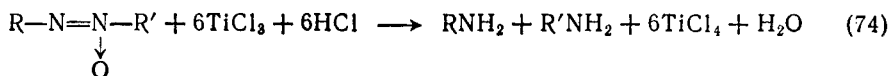


Этот метод можно приспособить для анализа в микромасштабе. Следует, однако, иметь в виду, что стехиометрические соотношения, представленные в уравнении (73), выполняются лишь в том случае, если из диазоаминобензола получается анилин, а из хлористого

бензолдиазония не образуется фенол. Так как соли диазония легко разлагаются до фенола при повышенных температурах, определение необходимо проводить при охлаждении в ледяной бане.

### Ж. Определение азокси-функции

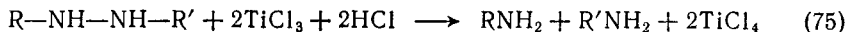
Определение азокси-групп мало исследовано. Гуль<sup>203</sup> предложил макрометод, основанный на восстановлении хлоридом титана (III), и рекомендовал свою методику как для нитро-, так и для азокси-функций. Каждая азокси-группа потребляет 6 моль хлорида титана (III):



Метод можно приспособить и для анализа в микромасштабе (см. раздел X-Б этой главы).

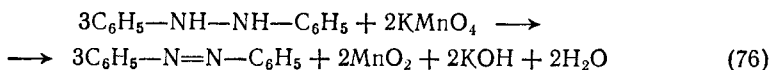
### 3. Определение гидразо-функции

**1. Восстановление хлоридом титана (III).** По данным Гуля<sup>203</sup>, гидразо-группы восстанавливаются хлоридом титана (III) в тех же условиях, что и нитро-группы. На каждую гидразо-группу потребляется 2 моль хлорида титана (III):



С микрометодикой определения читатель может ознакомиться в разделе X-Б этой главы. Следует помнить, что в кислом растворе гидразобензол претерпевает молекулярную перегруппировку в бензидин, не восстанавливающийся хлоридом титана<sup>180</sup>.

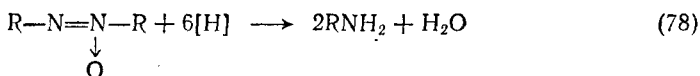
**2. Окисление перманганатом.** Рейсс<sup>204</sup> предложил метод определения гидразо-функции, которому не мешает присутствие таких азотистых функций, как азо-, азокси-, нитрозо-, нитро-, восстанавливаемых титаном (III). На гидразосоединение, растворенное в ксилоле, действуют известным количеством титрованного раствора перманганата калия, к которому добавлена гидроокись натрия. Гидразо-группа окисляется в азо-группу:



После 10 мин размешивания добавляют иодид калия и серную кислоту. Иод, выделенный из иодида калия под действием избытка перманганата, определяют титрованием раствором тиосульфата натрия. Рейсс пользовался образцами, содержащими 0,1 мг-экв гидразо-группы, и 0,1 н. растворами перманганата калия и тиосульфата натрия.

## И. Разные методы определения азо-, диазо-, азокси- и гидразо-функций

**1. Видоизмененный метод Кьельдаля.** Обычным методом Кьельдаля азот из группы N—N нельзя количественно превратить в аммиак (см. раздел II-E-4 этой главы). Однако, поскольку группу N—N можно восстановить до амина, появились многочисленные публикации, предлагающие видоизмененный метод Кьельдаля для определения содержания азота в азо-, диазо-, азокси- и гидразо-функциях. Подробное описание одного из таких микрометодов<sup>205</sup> дано в примере 35 в гл. 13. Образец растворяют в уксусной кислоте и медленно восстанавливают водородом в момент выделения, получаемым действием соляной кислоты на цинковую пыль:



После восстановления образец нагревают с серной кислотой, а затем действуют по обычной технике Кьельдаля. Некоторые исследователи предлагали другие неорганические восстановители, в том числе цинк и соляную кислоту в водном или муравьинокислом растворе<sup>206, 207</sup>, цинк и железо с соляной кислотой<sup>208</sup>, медный порошок и серную кислоту<sup>209</sup>, иодистоводородную кислоту<sup>210</sup>, гидросульфит натрия<sup>211</sup> и хлорид титана(III)<sup>212</sup>. Имеются сообщения, что введение таких углеводов, как декстроза<sup>213</sup> и хлопковая целлюлоза<sup>214</sup>, в концентрированную серную кислоту с добавками, которыми пользуются для обработки образца по методу Кьельдаля, дает неплохие результаты при анализе азосоединений. Однако использование большого количества органического реагента при такой обработке ведет к разбавлению серной кислоты.

Группа N—N при нагревании склонна к разложению с выделением газообразного азота. Так как последний не восстанавливается в условиях опыта, то при определении азота по методу Кьельдаля получаются заниженные результаты. Было установлено<sup>215</sup>, что даже для такого относительно устойчивого соединения, как азобензол, результаты оказываются ненадежными, если восстановление цинком и соляной кислотой в уксуснокислом растворе проводится выше комнатной температуры и недостаточно медленно.

**2. Определение азо- и диазо-функций по реакции с метилфенилпиразолонсульфонокислотой.** Грачев<sup>216</sup> рекомендует метилфенилпиразолонсульфонокислоту в качестве реагента для определения азо- и диазо-групп. Метод основан на взаимодействии этих групп с избытком сульфокислоты, что приводит к образованию нитрозо-группы. Конечная точка реакции определяется либо по



иодокрахмальной бумаге, либо потенциметрически с гладкими платиновыми электродами.

**3. Колориметрические методы.** Колориметрический метод определения азобензола<sup>217</sup> состоит в нитровании этого соединения до 4,4'-динитроазобензола, дающего интенсивное синее окрашивание при действии глюкозы и гидроокиси натрия. При этом цвет возникает за счет нитро-группы, а не азо-функции.

Соли диазония можно определять колориметрически, используя реакции сочетания (см. раздел V-Г-2 этой главы), приводящие к образованию красителя, интенсивность окраски которого изменяется<sup>218</sup>. Некоторые стабилизированные диазосоединения можно определять по поглощению при 380 мμ в водном растворе без предварительной обработки<sup>219</sup>.

При действии 98%-ной серной кислоты азоксисоединения<sup>220</sup> в холодном растворе или при осторожном нагревании дают хиноидные комплексы темной окраски. Эту реакцию не применяли для количественного анализа.

Гидразобензол определяли колориметрически<sup>221</sup> после перегруппировки в бензидин, который при диазотировании в сочетании с N-1-нафтилэтилендиамином дает синий краситель. Эта реакция применима лишь для гидразосоединений, способных к молекулярной перегруппировке.

**4. Физические методы.** Было исследовано полярографическое восстановление азо-<sup>222</sup> и гидразосоединений<sup>223</sup>, но методик для проведения количественных анализов не было предложено.

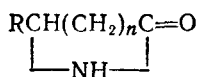
Диазосоединения<sup>224</sup> можно титровать растворами фенолятов, следя за ходом реакции сочетания термометрически или кондуктометрически. Точку эквивалентности находят по графику. Как указывается, результаты, получаемые с диазопроизводными сульфаниловой кислоты, *n*-нитроанилина и бензидина, отклоняются от теоретических до 1%.

## VI. АМИДНАЯ, ЛАКТАМНАЯ И ИМИДНАЯ ФУНКЦИИ

### А. Общие сведения

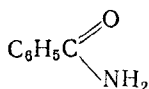
Амидная, лактамная и имидная функции являются производными карбоксильной и аминной (или аммониевой) функций. Амиды карбоновых кислот представлены общей формулой  $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NR'R''$ .

Лактамы представляют собой внутренние амиды

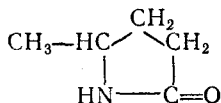


где  $n = 2 + 4$ .

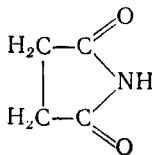
Имиды образуются из дикарбоновых кислот. Ниже даны примеры соединений, содержащих такие функции:



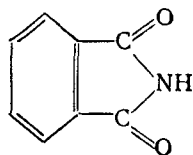
бензамид



γ-валеролактам



сукцинимид



фталимид

Если амид содержит группу  $\text{—NH}_2$ , как, например бензамид, то его называют первичным, или незамещенным, амидом. Амиды, содержащие группы  $\text{—NHR}$ , называют вторичными амидами. Однако такая номенклатура может привести к путанице, поскольку

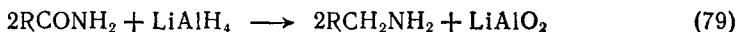
тот же термин был предложен для соединений  $\left( \text{RC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \right)_2 \text{NH}$ , а

вещество  $\left( \text{RC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \right)_3 \text{N}$  известно под названием третичного амида <sup>225</sup>.

## Б. Определение амидной функции карбоновых кислот

### 1. Методы, пригодные для определения всех типов амидов.

*а. Восстановление алюмогидридом лития.* Амиды кислот можно количественно восстанавливать в соответствующие амины действием алюмогидрида лития <sup>226</sup>:

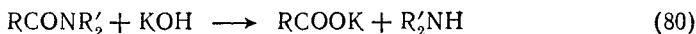


Эта реакция является основой метода, который Сиггия и Шталь <sup>227</sup> разработали для определения амидов карбоновых кислот. Образующиеся амины отгоняют из реакционной смеси с паром в известный объем титрованной кислоты; после чего проводят обратное титрование избытка кислоты. Этот метод можно приспособить для масштаба 0,1 мг-экв, пользуясь в качестве реакционного сосуда колбой емкостью 30 мл для микроопределения по Кьельдалю. После восстановления реакционную смесь переносят в перегонный аппарат Кьельдаля. Алифатический амин отгоняют с паром в 2%-ный раствор борной кислоты и определяют титрованием 0,01 н. соляной кислотой (см. пример 34 в гл. 13).

Другой способ анализа состоит в действии на образец известного количества раствора алюмогидрида лития в тетрагидрофуране. Избыток реагента можно определить измерением объема водорода, получаемого при взаимодействии алюмогидрида лития с *n*-бутиловым спиртом. Анализ удобно проводить в газометрическом приборе Ма и Шейнталя <sup>228</sup> (см. рис. 6.15). Однако следует иметь в виду, что титрованный раствор алюмогидрида лития в тетрагидрофуране

(для микроанализа) хранить очень трудно, и высокое давление пара низших алифатических аминов может вносить ошибки в определения. Поэтому обсуждаемый метод наиболее полезен для анализа арилзамещенных амидов, так как образующиеся ароматические амины нельзя титровать кислотой в водном растворе.

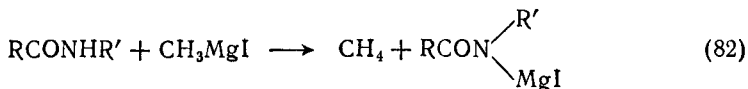
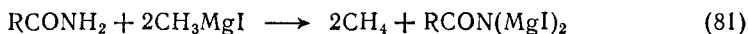
*б. Омыление щелочами.* Амидная функция поглощает при омылении 1 эквивалент щелочи:



Большинство амидов карбоновых кислот гидролизуются с трудом. В макрометодах амид и известное количество 0,5—1 н. раствора гидроксида натрия в этаноле или этиленгликоле кипятят с обратным холодильником в течение нескольких часов. Затем избыток щелочи обратно оттитровывают раствором кислоты. Хилленбранд и Пенц<sup>229</sup> рекомендуют 0,5 н. соляную кислоту в качестве титранта и бромфеноловый синий или тимоловый синий в качестве индикатора, тогда как Иоффе и Сергеева<sup>230</sup> предлагают 0,5 н. раствор уксусной кислоты в этаноле и тимолфталейн. Титрование избытка щелочи слабой кислотой исключает возможность влияния аминов, которые могут присутствовать в реакционной смеси.

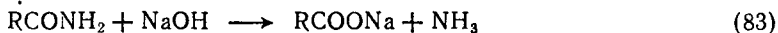
Определение в микромасштабе рекомендуется проводить в запаянных трубках (см. пример 12 в гл. 12). Образец порядка 0,1 мг-экв нагревают с 0,3 мг-экв щелочи, растворенной в изопропиловом спирте, при 150°C в течение 1—2 ч. Избыток щелочи определяют титрованием 0,02 н. раствором уксусной кислоты в диоксане.

**2. Газометрический метод определения первичных и вторичных амидов.** Атом водорода, связанный с амидным азотом, достаточно реакционноспособен, и поэтому при действии на первичные и вторичные амиды метилмагнийиодида выделяется метан<sup>231</sup>:



Анализ можно проводить в масштабе 0,1 мг-экв в приборе для определения активного водорода (см. раздел II-Б-2 в гл. 11). Для завершения реакции обычно требуется повышенная температура.

**3. Методы определения первичных амидов.** *а. Гидролиз до аммиака.* Первичные амиды гидролизуются при нагревании с концентрированным раствором гидроксида натрия с выделением аммиака<sup>232—234</sup>:

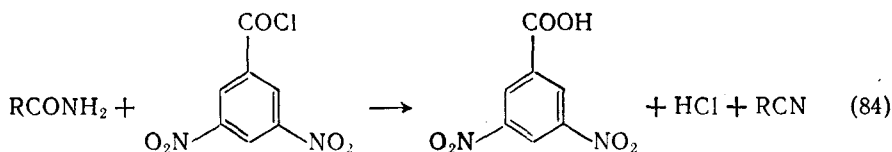


Определение первичных амидов, основанное на гидролизе, проводят следующим образом. Образец помещают в прибор для отгонки аммиака и добавляют 40%-ный раствор гидроксида натрия. Выделяющийся аммиак отгоняют с паром в 2%-ный раствор борной

кислоты и определяют его титрованием 0,01 н. соляной кислотой. Детальная методика приведена в примере 34 в гл. 13.

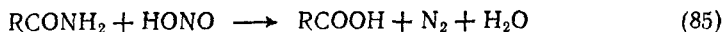
Брейган<sup>235</sup> описал метод определения амидного азота в малых количествах высушенных органических материалов. Образец (< 50 мг) смешивают в железном тигле с 0,7 г гидроокиси натрия и 0,1 г ацетата натрия (тригидрата). Затем тигель помещают в колбу, через которую пропускают ток азота, и колбу нагревают. Выделяющийся аммиак собирают и титруют обычным способом. Для определения амидной функции в масштабе менее 0,1 мг-экв рекомендуется использовать диффузионную технику Конвея<sup>236, 237</sup>.

б. Дегидратация до нитрила. Митчелл и Эшби<sup>238</sup> разработали макрометод, основанный на реакции между первичным амидом и 3,5-динитробензоилхлоридом:



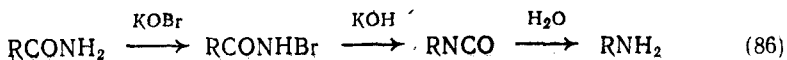
Амид (10 мг-экв) нагревают с 15 мл реагента и 5 мл пиридина в течение 0,5—1 ч. После охлаждения избыток хлорангидрида этерифицируют с помощью 27 мл метанола. Затем 3,5-динитробензойную и соляную кислоты определяют титрованием 0,5 н. раствором метилата натрия с фенолфталеином или этиловым эфиром бис-2,4-динитрофенилуксусной кислоты в качестве индикатора. Эту методику не приспособивали для анализа в микромасштабе. Следует иметь в виду, что надежность этого метода основывается лишь на разнице в скорости этерификации 3,5-динитробензоилхлорида и 3,5-динитробензойной кислоты. При работе с образцом порядка 0,1 мг-экв нецелесообразно уменьшать количество реагента в 100 раз. Так как в смеси присутствует соляная кислота, нельзя пренебрегать возможностью этерификации 3,5-динитробензойной кислоты.

в. Нитрозирование до карбоновой кислоты. Амиды реагируют с азотистой кислотой, выделяя азот и образуя соответствующую карбоновую кислоту:



Эту реакцию можно проводить в масштабе 0,1 мг-экв в аппаратуре для определения первичных амино-групп<sup>239</sup> (см. рис. 8.9). Газообразный азот выдувают в эвдиометр током двуокиси углерода и измеряют его объем.

г. Молекулярная перегруппировка. Высказывались предложения использовать гофмановскую перегруппировку амидов для количественного анализа<sup>240</sup>:





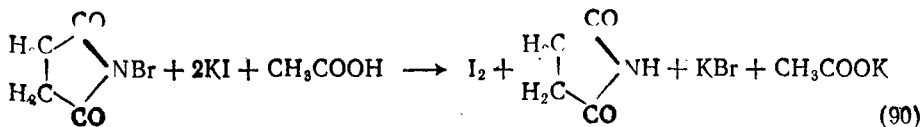
## Д. Разные химические методы определения амидной и имидной функций

**1. Метод Кьельдаля.** Содержание азота в простых амидах и имидах можно определять обычным методом Кьельдаля, так же как и аминный азот (см. пример 34 в гл. 13), без всяких видоизменений. Для получения максимального выхода аммиака из полиамидов — синтетических (пластики) или природных (белки) обычно требуется более жесткая обработка. Такие сильные окислители, как хлорная кислота и перекись водорода, были рекомендованы многими исследователями, но недостатком применения этих реагентов является их взрывоопасность. Нагревание обрабатываемой смеси в запаянной трубке является эффективным методом при анализе в микромасштабе. Чтобы предотвратить окисление аммиака, температуру печи следует поддерживать при 450 °С. Некоторые исследователи рекомендуют гидролизовать полиамиды соляной кислотой<sup>243</sup> еще до обработки их серной кислотой. При анализе азота в белках следует иметь в виду, что для обработки по методу Кьельдаля некоторых аминокислот, содержащих гетероциклические кольца с азотом (см. раздел VII-B этой главы), необходимо применять ртуть в качестве катализатора.

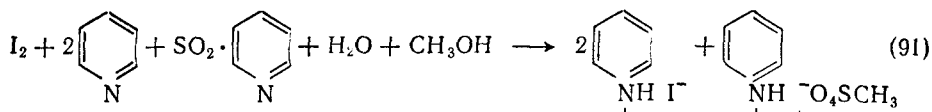
**2. Неводное титрование.** Как было указано ранее, атом водорода в имидной функции кислотен и его можно титровать раствором щелочи предпочтительно в неводной среде. Фриц с сотр.<sup>244</sup> описали макрометод с применением 0,1—0,2 н. раствора метилата натрия в качестве титранта. Детальное рассмотрение микрометодик неводного титрования кислотных функций дано в разделе I в гл. 11.

Водородный атом амидной функции нельзя титровать как кислоту. С другой стороны, амиды могут действовать как акцепторы протонов в неводных растворителях. Уимер<sup>245</sup> сообщил, что амиды, растворенные в уксусном ангидриде, можно титровать хлорной кислотой в уксуснокислом растворе. Это обсуждается в разделе, посвященном основным функциям (см. раздел III в гл. 11).

**3. Определение галогенированных амидов и имидов.** Если водородный атом амидной или имидной функции замещен галогеном, то соединения называют N-галогенамидом и N-галогенимидом соответственно. Поскольку атом галогена в галогенированных амидах и имидах приобретает положительную валентность, эти соединения можно определять с помощью окислительно-восстановительных реакций. Так, Баракат и Эль-Вахаб<sup>246</sup> описали микрометод определения N-галогенированных имидов с помощью иодометрии. На образец действуют иодидом калия в уксуснокислом растворе, при этом выделяется иод. Реакция показана на примере N-бромсукцинимиды:

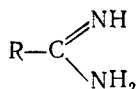


Количество образующегося иода определяют титрованием 0,01 н. раствором тиосульфата натрия. Фридмен<sup>247</sup> предложил макрометод определения N-галогенамидов и N-галогенимидов, в котором выделяющийся иод титруют раствором двуокиси серы в пиридине:

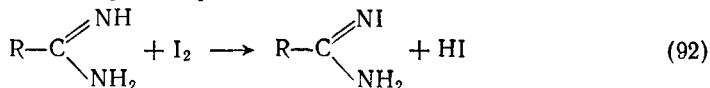


Это — не прямое использование реакции Фишера (см. раздел XII-B в гл. 11) с тем лишь исключением, что здесь присутствие воды не мешает определению. При работе в масштабе 0,1 мг-экв точку эквивалентности приходится устанавливать электрометрически, так как окраска иода не может служить индикатором в очень разбавленном растворе.

#### 4. Определение амидинов. Амидины имеют общую формулу

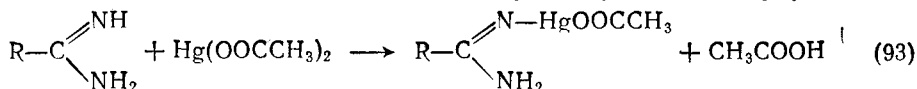


и их можно рассматривать как соединения, содержащие одновременно и амидную и имидную группы. Стефан<sup>248</sup> предложил два основанных на осаждении титриметрических метода определения амидинов. В одном методе для осаждения иодамидина к образцу добавляют 25 мл 0,1 н. раствора иода:



Раствор подщелачивают и твердое вещество отделяют фильтрованием. Количество иода в фильтрате определяют, подкисляя аликвотную часть фильтрата и титруя выделившийся иод 0,05 н. раствором тиосульфата натрия.

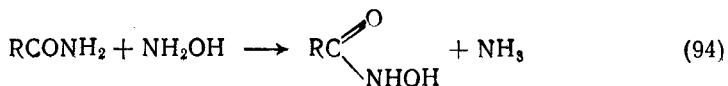
Во втором методе амидин осаждают в виде меркурамидина с помощью 25 мл 0,1 н. забуференного раствора ацетата ртути:



После фильтрования избыток ионов ртути определяют титрованием аликвотной части фильтрата 0,02 н. раствором роданида аммония.

#### Е. Колориметрические и физические методы определения амидов и имидов

Как и сложные эфиры и ангидриды кислот, амиды и имиды при взаимодействии с гидроксиламином превращаются в гидроксамовые кислоты:



Гидроксамовую кислоту затем определяют колориметрически в виде комплекса с железом<sup>249</sup> (см. раздел VI гл. 3). Поля и Тардев<sup>250</sup> сообщили об определении диациламидов  $\text{RCO—NR'—COR}$  с помощью этой реакции.

Оптимальные экспериментальные условия, а также длина волны, при которой происходит максимальное поглощение, очень зависят от природы соединения. Поэтому для каждого исследуемого соединения требуется предварительный поиск.

В литературе имеется очень мало сведений о физических методах определения амидов и имидов. Полярографическое восстановление амидинов исследовал Кане<sup>251</sup>. Ароматические амидины восстанавливаются при потенциалах полуволны 1,45—1,65 в, но для алифатических и арилалифатических амидинов в области 0—1,9 в не наблюдается никакой волны при работе со стандартным каломельным электродом.

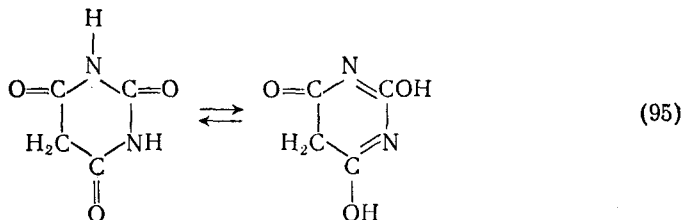
## VII. ФУНКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО АЗОТА

### А. Общие сведения

В число функций гетероциклического азота входят такие органические функции, в которых атом или атомы азота включены в состав кольца. Скелетные структуры некоторых из таких функций сведены в табл. 8.1. Соединения, содержащие эти азотные функции, часто встречаются в природе, например в алкалоидах и пуриновых основаниях. Многие синтетические продукты фармацевтического и промышленного значения (например барбитураты, красители и пластики) также содержат атом азота в кольце.

### Б. Титриметрические методы

1. **Алкалиметрия.** Функции гетероциклического азота, в которых атом азота расположен рядом с карбонильной группой, обычно проявляют кислотные свойства. Это можно объяснить енолизацией, как показано в уравнении для барбитуровой кислоты:









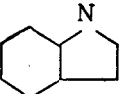
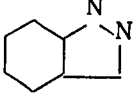
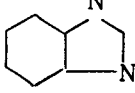


или кислотностью имидной группы (см. раздел VI-Д-2 этой главы). Барбитуровая кислота и ее производные реагируют как одноосновные кислоты и дают только моносодриевые соли.

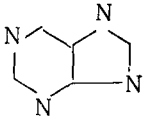
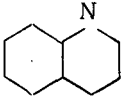
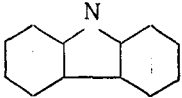
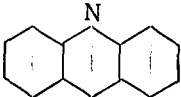
Определение барбитуровой кислоты и ее производных титрованием в водных или разбавленных спиртовых растворах с использованием водных титрованных растворов щелочи было описано для



Таблица 8.1. Функции гетероциклического азота\*  
в органических соединениях

Название соединения	Синоним	Скелет
Пиррол	Азол	
Пиразол	1,2-Диазол	
Озотриазол	1,2,3-Триазол	
Тетразол	1,2,3,4-Тетразол	
Пиридин	Азин	
Пиримидин	1,3-Диазин; миазин	
s-Триазин	1,3,5-Триазин; цианидин	
o-Тетразин	1,2,3,4-Тетразин	
Индол	1-Бензазол; бензпиррол	
Индазол	1,2-Бенздиазол; бензпиразол	
Бензимидазол	1,3-Бенздиазол	

\* Полный список гетероциклических систем и их нумерация см. в книге A. M. Patterson, L. I. Capel, P. F. Walker. The Ring Index, 2nd., American Chemical Society, Washington, 1960.

Название соединения	Синоним	Скелет
Пурин	—	
Хинолин	1-Бензазин	
Карбазол	Дибензпиррол; дифенилен-имид	
Акридин	—	

анализа в макромасштабе<sup>252, 253</sup>. Большинство замещенных барбитуровых кислот является, однако, сравнительно слабыми кислотами, например для барбитола  $K_a = 3,7 \cdot 10^{-8}$ , хотя сама барбитуровая кислота имеет  $K_a = 9,9 \cdot 10^{-5}$ . Поэтому для микроопределений необходимо неводное титрование. Титранты (0,1 н.) — гидроокись калия в метаноле<sup>254</sup>, метилат натрия<sup>255, 256</sup>, метилат лития<sup>257, 258</sup> и гидроокись тетра-*n*-бутиламмония<sup>259</sup> — были описаны как приемлемые для определения производных барбитуровой кислоты в неводных средах. Алкалометрические методы титрования с использованием 0,01 н. растворов в микроанализе и микрометодики определения описаны в разделе II гл. 11 и примере 32 гл. 13.

Большое число алкалометрических методов, предложенных для определения гетероциклических азотистых соединений, основывается не на определении ионизирующегося водорода, связанного с кольцевым атомом азота. Например, Вольф<sup>260</sup> определял морфин потенциометрическим титрованием 0,1 н. раствором гидроокиси калия, при этом титруется гидроксильная группа органической молекулы. Кей<sup>261</sup> предложил для определения гексагидро-1,3,5-тринитро-*s*-триазина метод неводного титрования 0,1 н. раствором метилата натрия. Этот метод основывается на реакции присутствующих в молекуле нитро-групп, а не триазиновой структуры.

**2. Ацидиметрия.** *а. Определение свободного основания.* Практически все гетероциклические азотные функции являются акцепторами протонов, а потому их можно определять как основания (см. раздел III гл. 11).

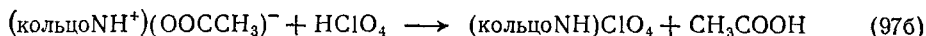
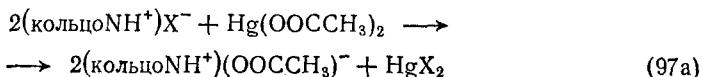
Гундерсон с сотр.<sup>262</sup> предложили метод определения алкалоидов, в котором образец (0,5 мг-экв) растворяют в 70%-ном этаноле и титруют 0,1 н. соляной кислотой. Учитывая малую основ-

ность алкалоидов, эти исследователи устанавливали титр 0,1 н. раствора кислоты титрованием ее по буре в 70%-ном этаноле до конечной точки по бромфеноловому синему. И все же титрование в неводной среде предпочтительнее, и к нему следует обращаться при определениях в масштабе 0,1 мг-экв. Татхилл с сотр.<sup>263</sup> описали методику титрования алкалоидов 0,05 н. раствором хлорной кислоты в уксуснокислом растворе с малахитовым зеленым в качестве индикатора. Изменение окраски в точке эквивалентности определяют визуально или спектрофотометрически. Кондуктометрическое титрование алкалоидов с помощью нафталин-2-сульфокислоты в ацетоне было предложено Удовенко и Введенской<sup>264</sup>, которые указывают, что в этой системе можно осуществлять раздельное титрование. Дьенеш<sup>265</sup> для определения алкалоидов предложил *п*-толуолсульфокислоту в фенол-хлороформенном смешанном растворителе в качестве титранта и диметиламиноазобензол как индикатор. Им описано применение 0,005 н. титрованного раствора и навески образца в 0,5—3 мг. Токар и Шимоньи<sup>266</sup> предложили гидрохлорид диизопропилалюминийхлорида в хлороформе для определения алкалоидов в макромасштабе с этиловым оранжевым или диметиловым желтым в качестве индикатора.

*б. Определение солей.* Так как функции гетероциклического азота являются слабыми основаниями, их соли с органическими кислотами можно титровать хлорной кислотой в уксуснокислом и навески образца в 0,5—3 мг. Токар и Шимоньи<sup>266</sup> предложили метод определения солей алкалоидов спорыньи титрованием 0,05 н. хлорной кислотой. Ниже приведена реакция для эрготаминартрата:

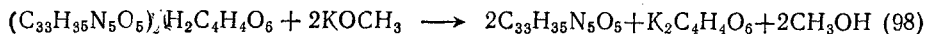
$$(C_{33}H_{35}N_5O_5)_2 \cdot H_2C_4H_4O_6 + 2HClO_4 \longrightarrow 2(C_{33}H_{35}N_5O_5)HClO_4 + H_2C_4H_4O_6 \quad (96)$$

Нитраты, сульфаты и перхлораты алкалоидов нельзя определять реакциями нейтрализации. Однако галогениды можно титровать как основания хлорной кислотой в уксуснокислом растворе, добавив ацетат ртути<sup>268</sup>:



Микрометодика определения приведена в примере 4 в гл. 12.

В неводных средах соли алкалоидов с карбоновыми кислотами также можно определять титрованием как кислоты. Например, упомянутый эрготаминартрат титровали<sup>267</sup> в пиридиновом растворе метилатом калия, растворенным в метаноле:



**3. Аргентометрия.** Существует два макрометода определения барбитуратов, связанные с использованием нитрата серебра. В одном методе<sup>269</sup> образец растворяют в пиридине и обрабатывают нитратом серебра в том же растворителе. Выделяющиеся гидроний-ионы определяют, титруя 0,1 н. этанольным раствором гидроксида

натрия потенциометрически или визуально с тимоловым синим в качестве индикатора. Авторы сообщают, что 1 моль свободной барбитуровой кислоты дает 2 *g*-ион гидроний-ионов, тогда как барбитурат натрия дает лишь 1 *g*-ион гидроний-ионов. В другом методе<sup>270, 271</sup> барбитурат титруют непосредственно 0,1 н. раствором нитрата серебра в присутствии карбоната натрия с серебряной проволокой в качестве электрода. Этот метод основывается на количественной реакции барбитуратов с ионами серебра с образованием слабодиссоциирующей соли, растворимой в растворе карбоната натрия. В точке эквивалентности избыток ионов серебра осаждается в виде карбоната. Таким образом, потенциалом конечной точки является потенциал насыщенного раствора карбоната серебра в присутствии избытка карбонат-ионов. Обе методики можно приспособить для анализа в масштабе 0,1 мг-экв.

**4. Использование осадителей.** *а. Методы прямого титрования.* Многие функции гетероциклического азота образуют нерастворимые комплексы с различными реагентами. Определение прямым титрованием возможно, если осаждение происходит мгновенно и до конца. Так, 0,5 н. кремневольфрамовая кислота была использована для титрования алкалоидов, пиразолонов и пуринов в микромасштабе. Конечную точку титрования можно устанавливать по конго красному и метаниловому желтому<sup>272</sup> или амперометрически<sup>273</sup>. Конопик<sup>274</sup> для амперометрического определения алкалоидов и барбитуратов предложил использовать растворы солей металлов.

Бобтельский и Коген описали микрометоды определения алкалоидов и аминопирина гетерометрическим титрованием. Образец титруют либо 0,001—0,005 М раствором натрия тетрафенилбората<sup>275</sup>, либо 0,005 М раствором нитрата висмута с добавкой иодида калия<sup>276</sup>. Точку эквивалентности обнаруживают по максимуму оптической плотности реакционной смеси. Точность метода, как указывают авторы, составляет  $\pm 2,5\%$  для навесок образцов в 0,5—1 мг.

*б. Методы, основанные на осаждении с последующим титрованием.* Было предложено несколько методов, основанных на осаждении и последующем титровании продукта реакции или реагента. Гедикке<sup>277</sup> определял пиперазин осаждением либо соли тетрафенилбората и argentометрическим титрованием, либо комплексного рейнеката с последующим гидролизом и титрованием по Фольгарду. Краничевич и Брож-Кайганович<sup>278</sup> действовали хлоридом ртути (II) на комплекс тетрафенилбората с гетероциклическим азотистым соединением с последующим титрованием выделившейся соляной кислоты.

Для определения гетероциклических функций азота применяется хелатометрическое титрование. Съэстром и Риттнер<sup>279</sup> определяли соли алкалоидов в водном растворе путем катионного обмена с ионами магния. Последние собирали в элюате и титровали раствором ЭДТА Б с эриохром черным Т в качестве индикатора. Метод позволяет определять образцы в 15—100 мг со средней ошиб-

кой 0,25%. Будешински и Кёрбл<sup>280</sup> действовали комплексоном кадмия на гетероциклическое азотистое основание (20—40 мг) в присутствии иодида калия. Осажденный комплекс N в цикле CdI<sub>4</sub>) отфильтровывали. Фильтрат, содержащий избыток комплексоном, титровали 0,01 M раствором хлорида кальция с метилтимоловым синим в качестве индикатора.

**5. Иодометрия.** Рапапорт<sup>281</sup> определял барбитураты, действуя на них хлористым иодом с последующим добавлением иодата калия и титрованием выделившегося иода тиосульфатом натрия. Генгринович с сотр.<sup>282</sup> определяли антипирин амперометрическим титрованием 0,01 н. или 0,001 н. раствором хлористого иода в 0,4 н. соляной кислоте, пользуясь вращающимся платиновым катодом. Точность анализа указывается 0,1—0,5%. Алкалоиды определяют также с помощью иодида висмута (III)<sup>283</sup> или иодида сурьмы (III)<sup>284</sup> которые образуют комплексы состава MI<sub>3</sub>·N (в цикле)·NI или MI<sub>3</sub>·(N в цикле)<sub>2</sub>·NI. Затем выделяют иод и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия.

## В. Использование метода Кьельдаля

Как указано в разделе II-E-4 этой главы, метод Кьельдаля был первоначально разработан для определения азота в аминосоединениях. С известной осторожностью его можно применять и для анализа некоторых типов функций гетероциклического азота. Барбитураты дают количественный выход азота, если при обработке образца пользоваться селеном в качестве катализатора<sup>285</sup>. Эти соединения, по-видимому, гидролизуются сначала до мочевины, а затем до аммиака. С другой стороны, атомы азота в пиррольном и пиридиновом ядрах не поддаются гидролитическому расщеплению, если в реакционную смесь не добавить ртушь<sup>286</sup>. Предварительное восстановление до обработки по Кьельдалю<sup>287</sup> также способствует количественному выделению азота из таких соединений, как алкалоиды и пиримидины. Бит<sup>288</sup> рекомендует добавлять небольшие количества перманганата калия к серной кислоте, используемой при обработке алкалоидов. С этим сильным окислителем, способствующим разрушению углеродной цепи, но не выделению аммиака, надо обращаться с чрезвычайной осторожностью. Если образуются фиолетовые пары окиси марганца (VII), то обычно происходит взрыв.

Метод Кьельдаля не удавалось использовать для определения циклических систем, содержащих два или более вицинально расположенных атомов азота. Хотя азот в N—N-группах в открытой цепи можно определять по методу Кьельдаля после предварительного восстановления водородом в момент выделения (см. раздел V-II-1 этой главы), этот метод не удается распространить на аналогичные функции гетероциклического азота. Так, фенилгидразин удалось успешно определять видоизмененным методом Кьельдаля, но анализы соответствующих циклических соединений (например, пиразолона и солей тетразолия) давали заниженные и ненадежные

результаты как с предварительной обработкой, так и без нее<sup>289</sup>. По-видимому, эти циклические структуры всегда выделяют при расщеплении некоторое количество газообразного азота.

### Г. Метод, основанный на алкилировании

Саккур<sup>290</sup> разработал следующий микрометод определения циклического азота. Образец нагревают с диметилсульфатом или этилиодидом в течение 2—4 ч. По охлаждению добавляют гидроокись натрия и насыщенный раствор перманганата калия. Образующийся амин отгоняют с паром в определенный объем 0,02 н. серной кислоты. Избыток кислоты обратно оттитровывают в присутствии смешанного индикатора из метилового красного и метиленового синего. Однако для хинолина и его производных результаты получаются не количественные.

### Д. Весовые методы

Осаждение гетероциклических азотистых оснований в виде галогенидов, перхлоратов, оксалатов, пикратов и пикролонатов<sup>291</sup> применяется очень широко. Для получения нерастворимых солей могут быть использованы и другие кислоты. Ваксмут<sup>292</sup> для определения алкалоидов рекомендует флавиановую кислоту. Бонд<sup>293</sup> описал макрометод определения пиперазина путем осаждения его диацетата в ацетонном растворе. Если количественное осаждение используется в микромасштабе, то для каждого исследуемого соединения надо заранее найти оптимальные условия. Гравиметрическая микрометодика определения приведена в примере 25 в гл. 12.

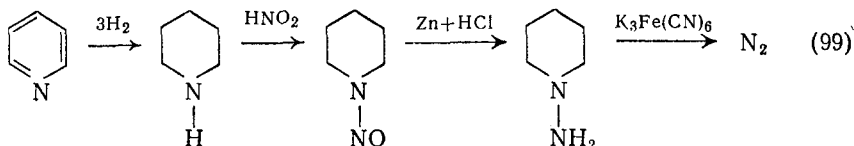
Для количественного анализа в макромасштабе использовались<sup>294—297</sup> координационные соединения, образуемые алкалоидами с солями Рейнеке (см. раздел III-Г этой главы). Однако этот метод не рекомендуется для микроопределений из-за неустойчивости реагентов и продуктов реакции.

В качестве реагента для определения морфина<sup>298</sup> был использован 2,4-динитрофторбензол. Соответствующий динитрофениловый эфир, осаждающийся в ацетонном растворе, содержащем аммиак, собирают на фильтре, сушат при 80°C и взвешивают. Ма и Беккер<sup>299</sup> нашли, что 2,4-динитрофторбензол дает отличные твердые производные с аминами и фенолами даже при навесках образца в несколько миллиграммов, но выходы редко бывают количественными.

Осаждение комплекса состава  $Os(OH)_3(C_8H_4NHN_2)_3$  из 1,2,3-бензтриазола и четырехокси осмия в разбавленном уксуснокислом растворе было использовано в качестве метода микроопределения осмия<sup>300</sup>. Условия анализа не играют критической роли, осадок устойчив при температуре ниже 200°C. Этот метод можно использовать и для анализа гетероциклических азотистых соединений, родственных бензтриазолу. При работе с четырехокисью осмия надо соблюдать известную осторожность.

## Е. Газометрические методы

Йокоо<sup>301</sup> разработал газометрический метод определения пиридина и его производных. Кольцевой азот подвергается гидрированию в присутствии никеля Ренея с образованием группировки вторичного амина, которую нитрозируют нитритом калия и сульфаминовой кислотой. Образующийся нитрозамин восстанавливают цинком и соляной кислотой в аминопиперидин, который выделяет газообразный азот при окислении феррицианидом калия. Последовательность реакций показана следующим уравнением:



При анализе использовались навески в пределах 0,25—0,5 мг-экв. Автор сообщает, что точность метода составляет  $\pm 1,3\%$ , однако этот метод сложен.

## Ж. Колориметрические методы

Существуют многочисленные колориметрические методы определения гетероциклических азотистых соединений. Некоторые примеры определений приведены ниже. Пиридиновые производные можно переводить в окрашенные соединения действием бромистого циана и анилина<sup>302</sup> или хлористого циана и барбитуровой кислоты<sup>303</sup>. Эти методы применялись в микрограммовом масштабе. Пиридиновые производные также дают окрашенные продукты с окисью стирола и метилатом натрия; интенсивность окраски можно измерять при 465 нм<sup>304</sup>. Карбазол определяют, проводя реакцию с ксантгидролом в уксуснокислом растворе и измеряя интенсивность окраски раствора при 525 нм<sup>305</sup>.

Кросс с сотр.<sup>306</sup> определяли алкалоиды, действуя на образец 1%-ным раствором пикрата натрия в хлороформе и измеряя интенсивность окраски при 355 нм. Пём<sup>307</sup> определял алкалоиды тропина по окрашиванию, возникающему при действии *n*-диметиламинобензальдегида. Кемп и Мур<sup>308</sup> использовали реакцию между 2,4-динитрофторбензолом и алкалоидами и измеряли интенсивность окраски продукта реакции при 350 нм. Геззи<sup>309</sup> осаждал алкалоид кремневольфрамовой кислотой, взятой в избытке, и измерял интенсивность окраски оставшегося реагента после восстановления хлоридом олова (II).

Определение барбитуратов проводилось осаждением ртутью и последующим ее колориметрическим определением с дитизоном<sup>310</sup>. Бесцветные соли тетразолия переходят в интенсивно окрашенные формазаны после осторожного восстановления. Однако продукты реакции нерастворимы и быстро осаждаются<sup>311</sup>. Холл<sup>312</sup> опреде-

лял соединения тетразолия, действуя на образец небольшим избытком пикриновой кислоты, отфильтровывая осадок и измеряя интенсивность окраски фильтрата при 430 *нм*.

### 3. Физические методы

Для количественного анализа использовались ультрафиолетовые спектры поглощения пиразолонов, алкалоидов<sup>313</sup>, пуринов<sup>314</sup> и барбитуратов<sup>315-317</sup>. В случае последних сдвиг максимума полос поглощения барбитуратов при разных значениях рН характеристичен для индивидуальных соединений<sup>318-319</sup>. Для определения пиридинов использовалось инфракрасное поглощение при 10—15 *мк*<sup>320</sup>.

Дьенеш и Сас<sup>321</sup> пользовались флуорометрическим определением алкалоидов спорыньи. Некоторые авторы<sup>322, 323</sup> изучали полярографическое поведение алкалоидов. Черонис с сотр.<sup>324</sup> опубликовали спектрофлуорометрический метод микроопределения морфина и кодеина при совместном присутствии. Как морфин, так и кодеин, растворенные в 0,1 н. серной кислоте, дают максимумы флуоресценции при 350 *нм*, однако при рН 10—12 интенсивность флуоресценции морфина становится ничтожной, тогда как у кодеина она сохраняется неизменной. Этот метод применим и к другим алкалоидам.

## VIII. ГИДРАЗИННАЯ, ГИДРАЗИДНАЯ И СЕМИКАРБАЗИДНАЯ ФУНКЦИИ

### A. Общие сведения

Гидразинная, гидразидная и семикарбазидная функции характеризуются наличием группы  $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{—NH}_2$ . Они производятся от неорганического соединения гидразина  $\text{H}_2\text{N—NH}_2$ , в котором один или более атомов водорода в одной из групп  $\text{NH}_2$  замещены органическими радикалами<sup>325</sup>.

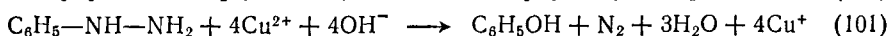
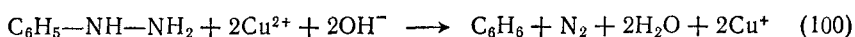
Соединение называют гидразином, если один или два атома водорода в амино-группе замещены углеводородными радикалами, например фенолгидразин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH—NH}_2$ , несимметрический диметилгидразин  $(\text{CH}_3)_2\text{N—NH}_2$  и т. д. Ацильные производные гидразина называют гидразидами кислот или ацилгидразинами (например,

$\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{—CO—NH—NH}_2$  является гидразидом изоникотиновой кислоты или изоникотиноилгидразином). Семикарбазидная функция содержится в семикарбазиде  $\text{H}_2\text{N—CO—NH—NH}_2$ , тиосемикарбазиде  $\text{H}_2\text{N—CS—NH—NH}_2$  и аминокванидине  $\text{H}_2\text{N—C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{NH} \end{array} \text{—NH—NH}_2$ .

Соединения, содержащие группу  $\text{N—NH}_2$  можно анализировать нейтрализацией (см. раздел III гл. 11), а также окислительно-



восстановительными реакциями. Однако специфический метод определения гидразинной, гидразидной и семикарбазидной групп состоит в измерении количества азота, выделяющегося при окислении функции (газометрический метод). Этот метод специфичен в присутствии других окисляющихся и восстанавливающихся веществ, и им можно пользоваться, даже если исследуемое соединение окисляется с трудом. Кроме того, окислительно-восстановительные реакции функций, рассматриваемых в этом разделе, могут осложниться возможностью нескольких направлений реакции, требующих разных мольных соотношений с реагентом. Так, Бриттон и Чиссольд<sup>326</sup> указывают, что при окислении фенилгидразина ионами меди (II) одновременно образуются бензол и фенол:



Поэтому для получения воспроизводимых результатов необходимо строго соблюдать условия эксперимента. С другой стороны, в обоих случаях получается только 1 моль азота, если разложение гидразинной функции доведено до конца.

## Б. Газометрические методы

Как упоминалось выше, газометрические методы определения гидразинов, гидразидов и семикарбазидов основываются на окислительном расщеплении связи N—NH<sub>2</sub> с выделением газообразного азота. Штрахе<sup>327</sup> разработал первую макрометодику определения фенилгидразина путем измерения объема азота, образующегося при окислении образца фелинговой жидкостью. Позднее Датта<sup>328</sup> описал определение семикарбазида окислением галогенами и кислотными галогеновыми кислотами. Мак-Кеннис и сотр.<sup>329</sup> использовали манометрический аппарат Варбурга и разработали технику определения образцов порядка 40 мкмоль (около 1 мл газа).

Прибор<sup>330</sup> для анализа в масштабе 0,1 мг-экв показан на рис. 8.11. Образец помещают в реакционную колбу, собирают прибор и продувают его двуокисью углерода. С помощью шприца через резиновый колпачок вводят окислитель и затем реакционную смесь нагревают. Выделяющийся азот выдувают в азотомер объемом 5 мл. Детальная методика анализа приведена в примере 39 в гл. 13.

Многочисленные исследования<sup>331</sup> разнообразных соединений показали, что успех определения зависит от выбора окислителя, продолжительности реакции и температуры. Хартингом<sup>332</sup> и Виртом<sup>333</sup> был рекомендован для разложения гидразидов кислот феррианид калия. В числе реагентов, предложенных для разложения гидразинов, имеются ионы меди (II) в щелочной<sup>326, 327</sup> и кислой<sup>334</sup> средах, иод<sup>335, 336</sup> и иодат<sup>329</sup>. Последний применялся также и для

определения гидразидов и семикарбазида<sup>329</sup>. Согласно Каваширо и Хосогоаи<sup>337</sup>, гипобромитное окисление дает хорошие результаты с семикарбазидом, но не с тиосемикарбазидом. Для последнего

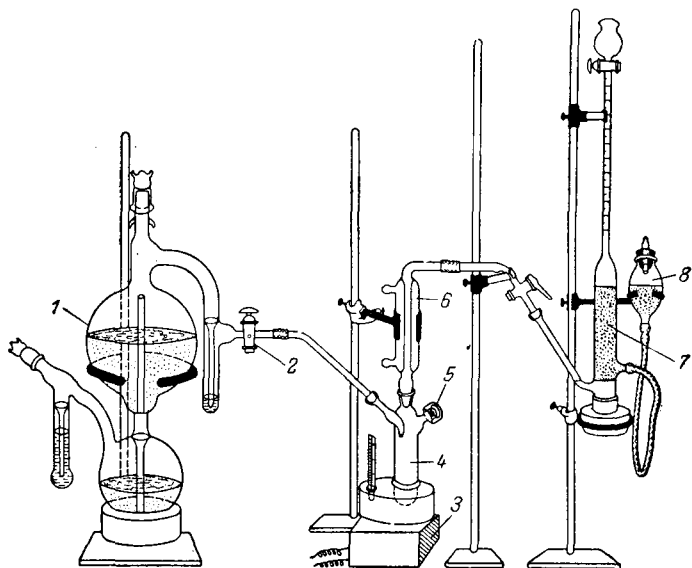


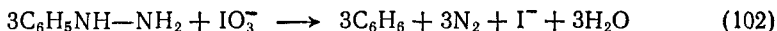
Рис. 8.11. Прибор для определения гидразинной группы:

1 — генератор двуокиси углерода; 2 — кран; 3 — нагревательный блок; 4 — реакционная колба; 5 — отводная трубка с резиновым колпачком; 6 — обратный холодильник; 7 — полумикроазотомер; 8 — уравнивательная груша.

требуется 10%-ный раствор сульфата меди, не пригодный для семикарбазида. Феррицианид калия с обоими соединениями дает заниженные результаты.

## В. Титриметрические окислительные методы

1. Окисление иодатами. Фенилгидразин определяли в макромасштабе титрованием 0,1 н. раствором иодата калия в присутствии соляной кислоты<sup>338, 339</sup>:



В качестве индикатора применяется бриллиантовый Понсо R, обесцвечивающийся под влиянием следов иодат-ионов, но нечувствительный к монохлориду иода. Этот метод не испытывался в микромасштабе.

Тацузава<sup>340</sup> описал методику определения гидразида изоникотиновой кислоты в солянокислом растворе титрованием 0,025 н. раствором иодата калия с индигокармином в качестве индикатора. Говорка<sup>341</sup> и Смит<sup>342</sup> определяли семикарбазид и аминогуанидин действием на образец известным количеством 0,1 н. раствора

иодата калия в присутствии серной кислоты с последующим титрованием избытка иодата раствором тиосульфата натрия.

**2. Окисление элементарным галогеном.** Фон Майер<sup>343</sup> в 1887 г. использовал раствор иода как окислитель для титрования фенолгидразина. Многие исследователи все еще придерживаются этого метода при макроопределении органических гидразинов<sup>344–346</sup>. Однако следует иметь в виду, что титрование проводится в карбонатных<sup>344</sup> или фосфатных<sup>346</sup> буферных растворах, а следовательно, применимо только для водорастворимых алифатических гидразинов. Так как 0,01 н. растворы иода плохо сохраняются, метод не пригоден для перевода в масштаб 0,1 мг-экв.

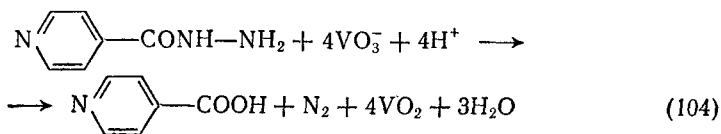
Бромометрическое определение гидразинов, гидразидов и семикарбазида можно проводить в кислых средах. Поэтому методики, использующие смесь бромидов и броматов калия (см., в частности, пример 14 в гл. 12), можно успешно применять для микроопределений. Обычный метод определения избытка брома иодометрическим титрованием тиосульфатом натрия использовали некоторые исследователи<sup>347, 348</sup> для анализа ряда производных гидразина. Узел<sup>349</sup> предложил прямое титрование бромом с коллоидальным 2-нафтофлавоном в качестве индикатора, дающего темно-оранжевое окрашивание в присутствии свободного брома, однако этот метод не рекомендуется для определений в микромасштабе. Олсон<sup>350</sup> предложил метод кулонометрического титрования замещенного гидразина электролитически выделяемым бромом. Однозамещенные гидразины потребляют 2 моль брома:



Несимметрически двузамещенные гидразины  $R_2N-NH_2$  потребляют, как сообщается, 3 моль брома. Продукты окисления не были идентифицированы.

Монохлорид иода был использован Чигаликом и Теребовой<sup>351</sup> для потенциометрического определения фенолгидразина в макромасштабе. Шулек и Бургер<sup>352</sup> рекомендовали раствор монохлорида брома в качестве титранта для фенолгидразина и гидразида изоникотиновой кислоты в полумикромасштабе. Применяемые реагенты имели 0,1 н. концентрацию, но такие растворы хлористого брома не очень устойчивы.

**3. Окисление ванадатом и цератом.** Говда и Рао<sup>353</sup> определяли гидразид изоникотиновой кислоты, окисляя образец (10–15 мг) известным количеством 0,05 н. раствора метаванадата натрия в разбавленной серной кислоте:



Избыток метаванадата натрия обратно оттитровывали железоммонийными квасцами. Синг и Сахота<sup>354</sup> разработали метод пря-

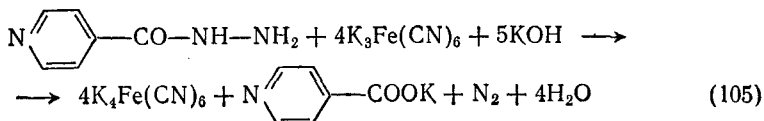
мого титрования семикарбазида, семикарбазонов и амингуанидина 0,1 М раствором метаванадата натрия в соляной кислоте или 0,02 н. раствором диэтилентетрааммонийсульфатоцерата в серной кислоте<sup>355</sup>. Анализ проводится следующим образом. Образец растворяют в 60 мл разбавленной соляной кислоты, добавляют 5 мл хлороформа и 5 мл 0,02 М монохлорида иода, причем последний действует как катализатор (предокислитель) и как внутренний индикатор. Реакционную смесь титруют раствором ванадата или церата. Колбу для титрования энергично встряхивают после каждого добавления титранта. Конечную точку титрования устанавливают по переходу окраски слоя хлороформа из фиолетовой в очень бледно-желтую. Эту методику трудно применить для микроопределений.

**4. Окисление положительным хлором.** Хлорамин Т был использован для определений гидразинов, гидразидов и семикарбазидов<sup>356, 357</sup> в макромасштабе. Образец окисляют в присутствии иодида калия известным объемом окислителя в щелочной среде. По окончании реакции раствор подкисляют и иод, выделившийся при окислении иодида калия избыточным количеством хлорамина Т, определяют титрованием 0,1 н. раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора. Растворы хлорамина Т концентрации 0,1 н. устойчивы при хранении в темных склянках в течение многих месяцев<sup>358</sup>; устойчивость 0,01 н. растворов не изучалась.

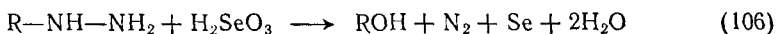
Синг с сотр.<sup>359</sup> предложили 0,1 н. раствор гипохлорита натрия в 2 н. соляной кислоте в качестве реагента для определения органических производных гидразина титриметрическим методом. Конечную точку титрования устанавливают по исчезновению окраски иода из слоя хлороформа. Этот метод неприемлем для микроанализа.

**5. Окисление ионами меди(II) и феррат-ионами.** Фенилгидразин определялся титрованием фелинговой жидкостью<sup>326</sup> в макромасштабе. Терентьев и Забродина<sup>360</sup> использовали в качестве титранта 0,1 н. раствор ацетата меди в водно-пиридиновых растворах. Комплекс пиридина с ацетатом меди имеет синюю окраску, и конечную точку титрования наблюдают по переходу окраски раствора от желтовато-синей в синевато-зеленую. Эти методы не были испытаны в микромасштабе.

Вултерин и Зыка<sup>361</sup> определяли гидразид изоникотиновой кислоты прямым потенциометрическим титрованием 0,1 н. щелочным раствором феррицианида калия. Концентрацию раствора щелочи необходимо контролировать, так как результаты становятся ненадежными при высоких значениях pH. Реакция проходит по уравнению:



**6. Использование других окислителей.** Берка и Зыка предложили тетраацетат свинца<sup>362</sup> и периодат калия<sup>363</sup> в качестве окислителей для микроопределения производных гидразина. Конечная точка устанавливается потенциометрически. Использование щелочного перманганата для окисления гидразина исследовали И. Р. Исса и Р. М. Исса<sup>364</sup>, сообщившие, что стехиометрические соотношения зависят от концентрации щелочи в реакционной смеси. Зуселла<sup>365</sup> предложил 0,1 н. раствор селенистой кислоты в качестве окислителя для гидразинов:

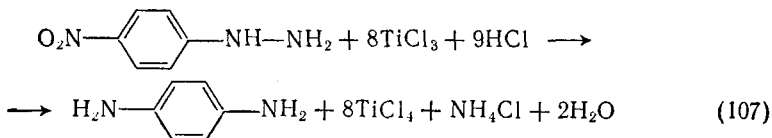


К образцу добавляют известное количество реагента. По окончании реакции избыток селенистой кислоты определяют иодометрически титрованием раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора. Можно также отделять и взвешивать осажденный селен. Эти методы критически не оценивались.

### Г. Титриметрические восстановительные методы

Кнехт и Гибберт<sup>366</sup> использовали восстановление фенилгидразина для количественного анализа. Согласно их методике, к 300 мг фенилгидразина, растворенного в соляной кислоте, добавляют 50 мл титрованного раствора метиленового синего. Реакционную смесь кипятят в токе двуокиси углерода. По охлаждении избыток метиленового синего определяют титрованием 0,1 н. раствором хлорида титана(III). Этот метод не был распространен на другие гидразины.

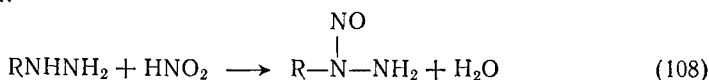
Ранее Робинсон<sup>367</sup> сообщил, что фенилгидразин нельзя количественно восстановить хлоридом титана(III), и это подтвердили Ирли и Ма<sup>368</sup>. Замещение бензольного кольца галогеном повышает устойчивость арилгидразинов к восстановлению хлоридом титана(III); присутствие же нитро-групп способствует восстановлению гидразинной функции. Так, *p*-нитрофенилгидразин можно определять в масштабе 0,1 мг-экв, действуя на образец известным количеством 0,03 н. раствора хлорида титана(III) при комнатной температуре:



Избыток хлорида титана обратно титруют 0,03 н. раствором железоаммонийных квасцов с роданидом аммония в качестве индикатора. Микроопределение нитрофенилгидразина можно осуществлять в присутствии фенилгидразина и (или) галогенированных фенилгидразинов (см. пример 38 в гл. 13).

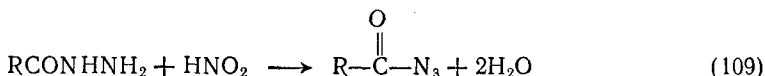
## Д. Разные химические методы

1. Методы, основанные на нитрозировании. Вултерин и Зыка<sup>369</sup> предложили метод определения фенолгидразина, семикарбазида и тиосемикарбазида потенциометрическим титрованием раствором нитрита натрия:

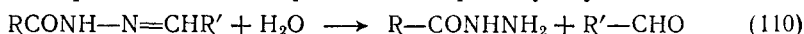


В качестве растворителей были испытаны соляная, серная, фосфорная и хлорная кислоты; раствор нитрита натрия (0,01 M) оказался устойчивым в течение нескольких недель.

Литвиненко с сотр.<sup>370</sup> титровали гидразиды кислот потенциометрически раствором нитрита натрия в кислых средах:

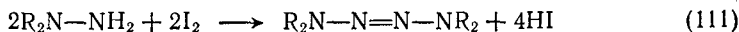


Сообщается, что удовлетворительные результаты были получены также при определении этим методом продуктов конденсации альдегидов с гидразидами, подвергшихся гидролизу в условиях опыта:



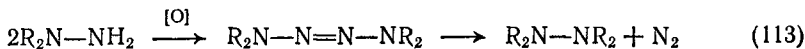
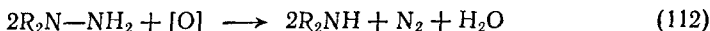
## 2. Определение несимметрических двузамещенных гидразинов.

Определение несимметрических двузамещенных гидразинов требует дальнейших исследований в связи с противоречивыми литературными данными. Например, Роу и Одрит<sup>371</sup> описали макрометод оксидиметрического определения с помощью титрованного раствора иода и предложили следующее уравнение, указывающее на эквимолекулярное соотношение между количествами образца и окислителя:



Ольсон<sup>350</sup> отмечает, что 1 моль несимметрического двузамещенного гидразина потребляет 3 моль брома.

При попытке использовать газометрический метод для анализа несимметрических двузамещенных гидразинов (см. раздел VIII-Б этой главы) выяснилось, что выделяется не весь азот. Побочными продуктами реакции являются вторичные амины<sup>372</sup> [уравнение (112)] и тетразамещенные гидразины<sup>325</sup> [уравнение (113)]:



## Е. Колориметрические методы

Органические гидразины можно определять через окрашенные гидразоны, которые они образуют, присоединяя *n*-диметиламинобензальдегид<sup>373</sup>. Гидразид изоникотиновой кислоты был определен

по продуктам цветной реакции с пентацианоаминоферроатом натрия<sup>374</sup>; измерение интенсивности окраски проводилось при 430 *нм*. Другой метод<sup>375</sup> основан на восстановлении гидразинной группы меркуриодидом калия в растворе гидроокиси натрия. При подкислении раствора оранжевая окраска переходит в зеленовато-желтую, и ее интенсивность измеряют колориметрически или нефелометрически. Нагаи<sup>376</sup> определял гидразид малеиновой кислоты восстановительным расщеплением. Образец нагревают с цинком и серной кислотой, выделяющийся гидразин конденсируют с *n*-диметиламинобензальдегидом и интенсивность окраски измеряют при 300 *нм*.

## Ж. Физические методы

Ультрафиолетовая спектрофотометрия была использована для определения гидразида малеиновой кислоты<sup>377</sup>. Поглощение при 302 *нм* является, по-видимому, характеристическим для гидразидной функции, поскольку ни малеиновая кислота, ни гидразин не поглощают при этой длине волны.

Полярограммы гидразида малеиновой кислоты в буферных растворах с  $\text{pH} = 3$  и  $\text{pH} = 7$  дают ясно выраженную волну однократного восстановления при  $-0,99$  и  $-1,84$  в соответственно<sup>377</sup>. Это свойство гидразида малеиновой кислоты можно использовать для количественного анализа. Коулсоном было описано полярографическое определение семикарбазонов<sup>378</sup>. Следует иметь в виду, что восстановление происходит за счет карбонильных групп, а не семикарбазидной функции.

## IX. ИЗОЦИАНАТНАЯ И ИЗОТИОЦИАНАТНАЯ ФУНКЦИИ

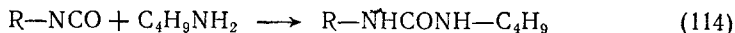
### А. Общие сведения

Органические изоцианаты  $\text{RNCO}$  и изотиоцианаты  $\text{RNCS}$  характеризуются наличием группы  $-\text{NC}-$ , которая способна к реакциям присоединения. Изоцианаты имеют промышленное значение, так как они являются исходными материалами для целого ряда полимеров. Аллилизотиоцианат в течение многих лет был объектом исследований, поскольку он является активным компонентом горчицы и содержится во многих растениях.

### Б. Методы, основанные на присоединении по $-\text{NC}-$ связи

1. Присоединение первичных аминов. Для изоцианатов или изотиоцианатов хорошо известны реакции присоединения аминов и спиртов с образованием соответственно мочевины и уретанов. Механизмы этих реакций еще полностью не выяснены<sup>379</sup>. Однако,

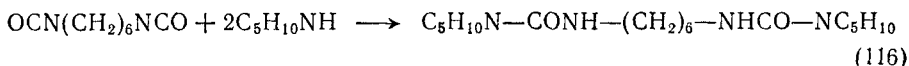
поскольку реакции проходят до конца, они удобны для аналитических целей. Сиггия и Ханна<sup>380</sup> изучали присоединение алифатических и ароматических аминов и рекомендовали раствор *n*-бутиламина в диоксане в качестве реагента для макроопределения изоцианатов и изотиоцианатов. Образец (2 мг-экв) обрабатывают отмеренным объемом титрованного раствора *n*-бутиламина. После выдерживания реакционной смеси в течение заранее установленного времени избыток амина определяют титрованием 0,1 н. серной кислотой с метиловым красным в качестве индикатора. Реакции присоединения выражены соответственно уравнениями (114) и (115):



Этот метод был приспособлен и для анализа в микромасштабе. Рот<sup>381</sup> использовал хлорбензол как растворитель и 0,02 н. соляную кислоту в качестве титранта. Поскольку хлорбензол нерастворим в воде, перед обратным титрованием к смеси прибавляют метанол. Картен и Ма<sup>382</sup> предложили простую микрометодику с использованием диоксана в качестве растворителя (см. пример 28 в гл. 12).

**2. Присоединение вторичных аминов.** В качестве реагента для определения изоцианатов Зифкеном<sup>383</sup> и Вильямсоном<sup>384</sup> был предложен дибутиламин. При этом использовался смешанный растворитель, содержащий хлорбензол и метанол. Избыток реагента определялся титрованием соляной кислотой либо электрометрически<sup>384</sup>, либо с бромфеноловым синим в качестве индикатора<sup>383</sup>.

Стэгг<sup>385</sup> описал следующий метод определения гексаметилендиизоцианата в макромасштабе. Образец растворяют в ацетоне и обрабатывают 30 мин известным количеством пиперидина при охлаждении в ледяной бане. При этом происходит реакция:

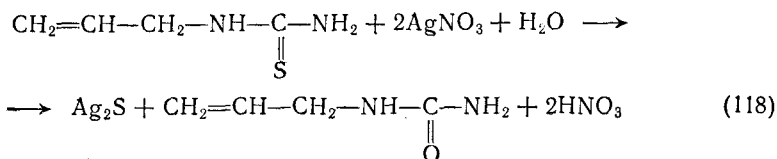
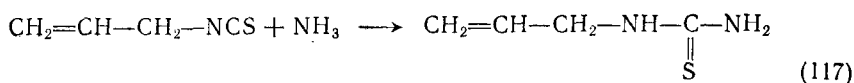


Затем к реакционной смеси добавляют отмеренный объем 0,5 н. соляной кислоты с несколькими каплями метиленового синего, чтобы придать раствору ярко-пурпурную окраску. Избыток кислоты обратно оттитровывают 0,5 н. раствором гидроокиси натрия до появления зеленой окраски. Подобный метод был предложен Навяжской<sup>386</sup> для определения следов изоцианата в полиуретановых смолах. Навяжская пользовалась диэтиламином в циклогексане, 0,01 н. растворами соляной кислоты и гидроокиси натрия. Конечная точка титрования устанавливалась потенциометрически.

**3. Присоединение аммиака.** Этот метод используется только для определения изотиоцианатов<sup>387-390</sup>. Например, для определения аллилизотиоцианата проводят поглощение образца концентрированным аммиаком [уравнение (117)], а затем добавляют известное количество 0,1 н. раствора нитрата серебра для осаждения

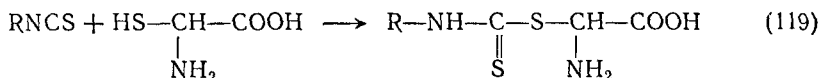


сульфида серебра [уравнение (118)]:



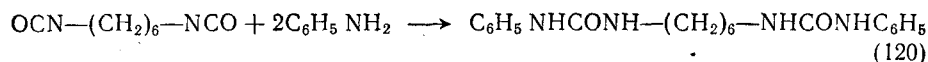
Избыток ионов серебра определяют титрованием 0,1 н. раствором роданида аммония по методу Фольгарда. В других методиках, предложенных для определения аллилизотиоцианата в экстрактах горчицы, образующую замещенную тиомочевину [уравнение (117)] окисляют иодом<sup>391</sup>, смесью бромидов и бромата калия<sup>392</sup> и иодатом калия<sup>393</sup> (см. раздел VI-B гл. 9).

**4. Присоединение цистеина.** Фишер<sup>394</sup> предложил следующий метод определения изотиоцианата. На образец действуют цистеином или денатурированным яичным белком с известным содержанием сульфгидрильной группы. Реакционную смесь выдерживают в термостате при 25°C, чтобы образовался замещенный дитиокарбамат, и определяют избыток сульфгидрильных групп обратным титрованием (см. раздел I гл. 9). Реакция между изотиоцианатом и цистеином выражается уравнением:



## В. Разные химические методы

**1. Весовой метод.** Стэггом<sup>395</sup> был предложен весовой метод определения гексаметилендиизоцианата. Образец (0,5 г) нагревают с анилином на паровой бане, что приводит к образованию дикарбанилида:



Избыток реагента удаляют перегонкой с паром. Остаток отфильтровывают, сушат и взвешивают. Этот метод не годится для определений в микромасштабе.

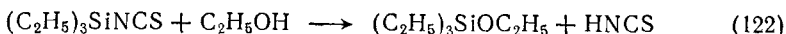
**2. Превращение в тиоцианаты щелочных металлов.** Изотиоцианаты в этанольном растворе переводят в тиоцианат натрия действием насыщенного этанольного раствора сульфида натрия:



Эта реакция была использована для количественного определения изотиоцианатов<sup>396</sup>. Отмеренный объем 0,1 н. раствора нитрата серебра добавляют к образцу для осаждения тиоцианата серебра.

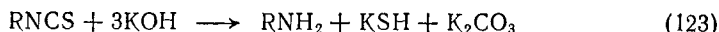
После фильтрования избыток ионов серебра в фильтрате определяют титрованием по Фольгарду.

**3. Выделение изотиоциановой кислоты.** Согласно Андерсону<sup>397</sup>, изотиоцианат триэтилкремния можно анализировать алкоголизом, как показано уравнением:



Выделившуюся изотиоциановую кислоту определяют титрованием раствором гидроокиси натрия с фенолфталеином в качестве индикатора.

**4. Гидролитические методы.** Кемп<sup>398</sup> предложил метод анализа изотиоцианата щелочным гидролизом:



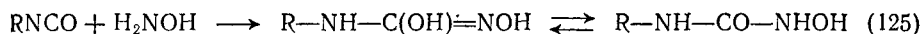
Образующийся первичный амин определяют, как указано в разделе II этой главы. Симет<sup>399</sup> предложил определять органические изоцианаты гидролизом в кислой среде:



с последующим измерением выделяющейся двуокиси углерода. Надежность этих методов не проверялась.

### Г. Колориметрические методы

Изоцианаты реагируют с гидроксиламином, давая гидроксамовые кислоты<sup>400, 401</sup>:



Образующаяся кислота дает окрашенные комплексы с ионами железа(III), которые можно использовать для определения изоцианатов, как указано в разделе VI гл. 3.

В методе, описанном Кубицем<sup>402</sup> для определения следов изоцианата в уретановых полимерах, на образец действуют избытком титрованного раствора *n*-бутиламина в тетрагидрофуране. Избыток реагента определяют колориметрически с помощью малахитового зеленого, с которым он образует бесцветное производное.

Бэнк<sup>403</sup> описал цветную реакцию для определения гексаметилендиизоцианата с помощью нитрита натрия в присутствии ацетона. Функе и Хаманн<sup>404</sup> определяли это же соединение гидролизом в диамин с последующим диазотированием и сочетанием диазотата, приводящим к образованию окрашенных продуктов реакции. Подобный метод был использован для анализа толилендиизоцианата<sup>405</sup>.


### Д. Физические методы

Ультрафиолетовые спектры поглощения метил-, этил- и фенил-изоцианата исследовали Ву и Лю<sup>406</sup>. Обсуждалось отсутствие характеристического поглощения карбонильной группы.

Инфракрасное поглощение изоцианатной функции при 4,5 мк было использовано для ее количественного определения<sup>407</sup>. Лорд<sup>408</sup> изучил инфракрасные спектры поглощения изомерных толиленди-изоцианатов. Либер с сотр.<sup>409</sup> изучали инфракрасные спектры поглощения изотиоцианатов и рекомендовали полосу 2060—2105 см<sup>-1</sup> для идентификации таких соединений. Следовательно, возможно определение известных изотиоцианатов с помощью инфракрасных спектров.

## Х. НИТРО-, НИТРОЗО- И N-ОКИСНЫЕ ФУНКЦИИ

### А. Общие сведения

Нитро- —NO<sub>2</sub>, нитрозо- —NO и N-окисные  N:O функции характеризуются присутствием атома азота, связанного с одним или двумя атомами кислорода. В N-окисях атом азота является частью гетероциклического кольца.

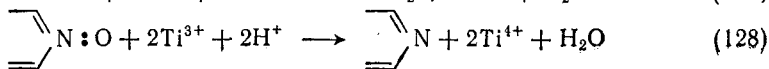
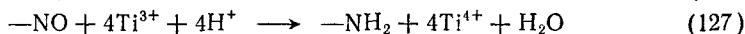
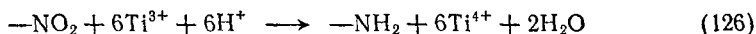
Промышленное значение органических нитросоединений явилось причиной появления большого числа публикаций, касающихся методов определения, в том числе нескольких обзоров<sup>410—413</sup>. Следует иметь в виду, что большая часть информации в литературе посвящена макрометодам и очень мало сведений было опубликовано по микрометодам.

Общие аналитические методы определения нитро-, нитрозо- и N-окисных функций основаны на окислительно-восстановительных реакциях. В настоящем разделе будут рассмотрены все методы, причем особо будут отмечаться те из них, которые были или могут быть приспособлены для анализа в микромасштабе.

### Б. Восстановительные методы

**1. Восстановление ионами титана(III).** Кнехт<sup>414</sup> еще в 1903 г. предложил пользоваться хлоридом титана(III) для определения нитробензола. Позднее он и его сотрудники опубликовали несколько статей и монографию<sup>415</sup> по этому вопросу. Хотя за последние 60 лет было предложено много других восстановителей, хлорид титана(III) продолжает оставаться наиболее часто рекомендуемым реагентом для количественного анализа ароматических нитро- и нитрозосоединений, а также N-окисей.

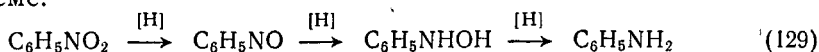
Титан образует соли, в которых его валентность равна 2+, 3+ или 4+. В соединениях, используемых в качестве восстановителей, титан находится в трехвалентном состоянии. Поэтому нитро-функция потребляет 6 моль титановой соли, нитрозо-функция — 4 моль, а N-окись — 2 моль соответственно:



В литературе появилось много работ по технике восстановления хлоридом титана (III). Обычно применяемая техника состоит в обработке образца известным количеством хлорида титана (III), взятом в избытке, с последующим определением избытка реагента обратным титрованием раствором железоаммонийных квасцов. Были описаны определения в разных масштабах — от макро до ультрамикро. Читатель отсылается к Кольтгоффу и Робинсону<sup>416</sup> и Сиггии<sup>417</sup> для ознакомления с методами определений нитро- и нитрозо-групп с использованием 0,1—0,2 н. растворов хлорида титана (III) и к Бруксу и Штернгланду<sup>418</sup> для ознакомления с методами определения N-окисных групп. Маруяма<sup>419</sup> и Лорiente и Нието<sup>420</sup> определяли миллиграммовые количества нитросоединений нагреванием реакционной смеси при 50—60°C. Блом и Карис<sup>421</sup> описали методику определения нитро-групп в образцах порядка 20 мг с помощью 0,003 н. раствора хлорида титана (III). Следует иметь в виду, что соли титана (III) очень чувствительны к окислению. Макрометодики, обеспечивающие достаточную защиту титрованных растворов, обычно оказываются непригодными при переводе их в микромасштаб с использованием растворов концентраций ниже 0,05 н.

Обширные исследования методов определения нитро- и нитрозо-функций хлоридом титана (III) в масштабе 0,1 мг-экв привели к созданию микрометодики, по которой не требуется проводить реакцию при повышенных температурах<sup>422</sup>. Прибор предназначенный для проведения определений хлоридом титана (III), показан на рис. 8.12. Образец помещают в реакционную колбу, которая соединяется с микробюреткой с помощью стеклянного шлифа. Колбу продувают током очищенного азота. Нитро- и нитрозо-группы восстанавливают в ацетатном буферном растворе при комнатной температуре. Нитрозо-группы можно определять в присутствии нитро-групп, заменяя буферный раствор концентрированной соляной кислотой. Детальная методика определения приведена в примере 37 в гл. 13.

Кинетику восстановления ароматических нитросоединений хлоридом титана (III) исследовали Ньютон, Стаббс и Хиншелвуд<sup>423</sup>. Они показали, что реакция с нитробензолом проходит по следующей схеме:



Скорость восстановления пропорциональна отношению  $[\text{Ti}^{3+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]/[\text{H}^+]^2$ . Высказано предположение, что активными

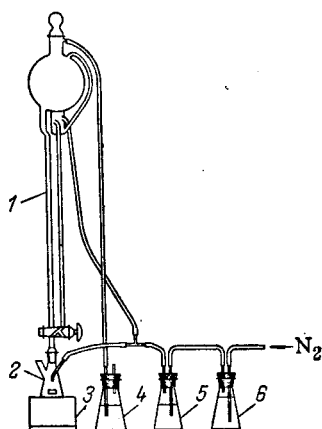
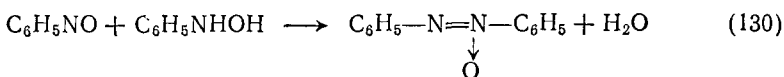


Рис. 8.12. Прибор для определения хлоридом титана (III):

1 — микробюретка 2 — реакционная колба; 3 — магнитная мешалка; 4, 5, 6 — система очистки.

промежуточными соединениями являются  $[C_6H_5-NO_2H^+]$  и гидратированная форма  $Ti^{3+}$ . Нитрозобензол и фенилгидроксиламин восстанавливаются в несколько раз быстрее, чем нитробензол. Однако первые два вещества могут соединяться между собой, образуя азоксибензол:

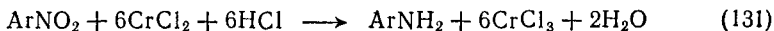


Азоксибензол, в свою очередь, дает анилин, но гораздо медленнее. В теоретическом аспекте восстановление алифатических нитросоединений не было исследовано. Интересно отметить, что аналитические методики, рекомендованные для определения ароматических нитро-групп, не пригодны для нитропарафинов<sup>422</sup>. Для нитроэтана и 2-нитро-2-метилпропанола-1 были получены заниженные и ненадежные результаты. Согласно Фоуту и Роуэкеру<sup>424</sup>, в 2,2-динитропропане хлоридом титана (III) восстанавливается только одна нитро-группа, а у 2,2,2-тринитроэтанола — две нитро-группы.

Чтобы избежать хлорирования бензольного ядра, вместо хлорида титана были предложены другие соли титана (III), а именно сульфат<sup>425, 426</sup> и полифосфат<sup>427</sup>. Однако выяснилось, что в условиях микрометодики с использованием хлорида титана хлорирование не имеет места<sup>422</sup>. Поскольку хлорид титана (III) является продажным реактивом, эту соль следует предпочесть другим реагентам.

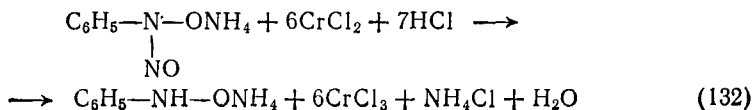
Дахзелъ<sup>428</sup> описал прямое потенциометрическое титрование нитро- и нитрозосоединений раствором хлорида титана (III). Так как окислительно-восстановительная реакция происходит не мгновенно, сомнительно, чтобы этот метод можно было приспособить для анализа в микромасштабе.

**2. Восстановление ионами хрома(II).** Хлорид хрома(II) для определения нитро-групп впервые предложил Сомер<sup>429</sup>. Восстановление нитро-функции хлоридом хрома(II) представлено уравнением:



Для приготовления реагента хлорид хрома(III) восстанавливали амальгамой цинка и соляной кислотой. Амальгаму отфильтровывали, а фильтрат добавляли к раствору нитросоединения. Через 2—5 мин избыток ионов хрома(II) оттитровывали 0,1 н. раствором хлорида железа(III).

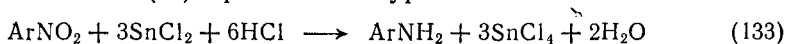
Этот метод вновь исследовали Фурман и Боттеи<sup>430, 431</sup> и распространили на определение нитрозо- и N-нитрозо-групп. N-нитрозо-группы потребляют 6 моль хлорида хрома(II), как это видно на примере купферона:



Применялся 0,1 н. титрованный раствор хлорида хрома(II), а обратное титрование железоаммонийными квасцами проводилось потенциометрически. Джюккер<sup>432</sup> и Тандон<sup>433</sup> рекомендуют в качестве восстановителя сульфат хрома(II).

Ион хрома(II) является более сильным восстановителем, чем ион титана(III), а потому еще более чувствителен к окислению воздухом. Тот факт, что хром способен приобретать валентность выше 3+, может вызвать серьезные осложнения во время анализа. В литературе не упоминалось о применении титрованных растворов соединений хрома(II), имеющих концентрацию ниже 0,1 н., и методы восстановления с использованием ионов хрома(II) не испытывались в микромасштабе.

**3. Восстановление ионами олова(II).** Определения ароматических нитро-групп с помощью хлорида олова(II) проводили в макромасштабе. Образец обрабатывали титрованным раствором хлорида олова(II), взятым в избытке. Восстановление нитро-функции хлоридом олова(II) протекает по уравнению:



Большинство исследователей рекомендовали обратное титрование избытка хлорида олова(II) 0,1 н. раствором иода<sup>434-437</sup>. Однако Флорентен и Ванденберж<sup>438</sup> сообщили, что при титровании хлорида олова(II) иодом в присутствии карбоната натрия или соли Рошелля истинная точка эквивалентности не достигается. Эти авторы предложили методику, согласно которой добавляется избыток титрованного раствора хлорида железа(III) с последующим обратным титрованием 0,1 н. раствором перманганата калия. Необходимо строго контролировать значение рН раствора, чтобы не допустить обратного окисления образующегося ароматического амина. Берри и Колуелл<sup>439</sup> пользовались титрованным раствором сульфата меди в качестве титранта для определения избытка ионов олова(II) в сильноокислых растворах. В присутствии бромидов этот титрант действует также в качестве индикатора, причем в конечной точке титрования коричнево-фиолетовая окраска раствора переходит в желтую. Хлорид ртути(II) также служит индикатором; он перестает давать помутнение, когда достигается точка эквивалентности.

Восстановление нитро-групп хлоридом олова(II) является медленной реакцией, как это видно из макроаналитических методик, рекомендующих нагревание реакционной смеси в запаянной трубке<sup>440-441</sup> или кипячение с обратным холодильником в течение 2 ч<sup>442-443</sup>. Судя по этим данным, метод восстановления хлоридом олова(II) не пригоден для перевода в микромасштаб.

**4. Использование других ионов.** Для восстановления ароматических нитро-групп в макро<sup>444, 445</sup> и микро<sup>446</sup> масштабах был использован сульфат ванадия(II). Гапченко и Шейнцис описали следующий микрометод<sup>446</sup>. Образец растворяют в ацетоне в конической колбе емкостью 25 мл, заполненной двуокисью углерода,

и добавляют двух-трехкратный избыток титрованного раствора сульфата ванадия(II), в результате чего нитро-группа восстанавливается:



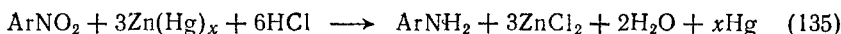
Через 5 мин избыток ионов ванадия(II) оттитровывают раствором железоммонийных квасцов с сафранином в качестве индикатора.

Сульфат ванадия(II) является очень сильным восстановителем; он удаляет кислород из тока газообразного азота даже эффективнее, чем хлорид хрома(II)<sup>447</sup>. Как и для ионов хрома(II), трудность использования ионов ванадия(II) для количественного микроанализа заключается в неустойчивости его 0,01 н. раствора и в существовании нескольких степеней окисления этого реагента.

Гапченко<sup>448</sup> в качестве восстановителя для определения тринитрофенола и нитрозофенилгидроксиламина использовал соли молибдена(III). Молибден(III) окисляется в этой реакции до пятивалентного. Определение проводят следующим образом. К образцу в атмосфере двуокиси углерода добавляют двух-трехкратный избыток реагента. Через 2—3 мин вводят метиленовый синий в качестве индикатора и определяют избыток ионов молибдена(III) титрованием раствором железоммонийных квасцов.

Сульфат железа(II) использовали Митра и Сринивасан<sup>449</sup> для определения тола и тетрила, а Коттрель с сотр.<sup>450</sup> — для определения нитрогуанидина. Образец титруют непосредственно раствором восстановителя. Конечную точку титрования устанавливают либо потенциметрически<sup>450</sup>, либо визуально по появлению окраски комплекса  $\text{FeSO}_4\text{—NO}$ . Так как ион железа(II) является слабым восстановителем, применение этого метода ограничено.

**5. Восстановление металлическим цинком.** Перэ и Лобунец<sup>451, 452</sup> опубликовали ряд статей, посвященных применению жидкой амальгамы цинка для макроопределения ароматических нитросоединений. К помещенному в колбу раствору образца (0,5—1,5 г) в уксусной кислоте добавляют 50 мл 4 н. соляной кислоты и 15—20 мл 2—2,5%-ной амальгамы цинка. Реакционную смесь встряхивают до обесцвечивания раствора. Это указывает на полную восстановления нитро-группы в амино-группу:



Образовавшийся ароматический амин определяют либо нитрозированием (см. раздел II-B-1 этой главы), либо бромированием (см. раздел IV-Г-2 гл. 11). В качестве титранта используют 0,2 н. раствор нитрита натрия или 0,1 н. смесь бромида и бромата калия соответственно. Конечную точку титрования нитритом натрия устанавливают по иодокрахмальной бумаге. Муша<sup>453</sup> пользовался этим методом для анализа нитрозо-групп, а конечную точку титрования устанавливал потенциметрически. Эта техника восстановления не испытывалась в микромасштабе. Сообщается, что полное восстановление образца с помощью жидкой амальгамы цинка происходит за несколько секунд при комнатной температуре.

В противоположность этому Вальтуис с сотр.<sup>454</sup> предложили макрометод определения нитро-групп, по которому образец в количестве порядка 0,5 г кипятят с цинком и соляной кислотой в колбе с обратным холодильником в течение 30 мин. Различия в скорости восстановления согласно двум методам представляются удивительными.

**6. Восстановление кадмием.** Лобунец<sup>455</sup> описал определение ароматических нитросоединений восстановлением их кадмием. Восстановление проводилось в редукторе Джоунса, заполненном электролитически осажденным металлическим кадмием. Образующийся ароматический амин затем бромуют бромид-броматной смесью, а избыток брома обратно оттитровывают тиосульфатом натрия.

Будешински<sup>456</sup> для определения алифатических и ароматических нитро- и нитрозо-групп использовал хелатометрию. Образец (около 1 мг-экв) помещают в реакционную колбу и растворяют в метаноле. Туда же вносят плоские диски из металлического кадмия и соляную кислоту и встряхивают колбу в течение 90 мин. Затем слой жидкости над дисками переносят в колбу для титрования, добавляют буферный раствор аммиака и хлорида аммония и титруют ионы кадмия 0,05 M раствором ЭДТА с эриохром черным Т в качестве индикатора.

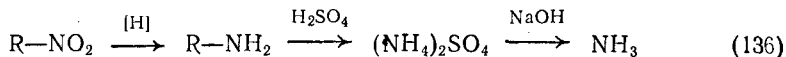
**7. Восстановление никелем.** Руженцева и Горячева<sup>457</sup> использовали никель Ренея для определения ароматических нитро-групп в макромасштабе. Смесь кипятят с 3 г пасты катализатора в 25 мл 0,5 н. этанольного раствора гидроокиси калия в течение 1—2 ч. Раствор фильтруют в 10 мл концентрированной соляной кислоты и катализатор промывают 50 мл этанола. Затем раствор и промывную жидкость соединяют и упаривают, а полученный остаток вновь растворяют в соляной кислоте и титруют 0,1 н. раствором нитрита натрия. По сообщению авторов получены отличные результаты. Однако приспособление этого метода для анализа в микромасштабе затруднительно.

## В. Разные титриметрические методы

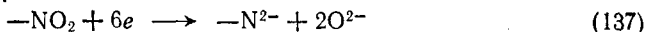
**1. Модифицированный метод Кьельдаля.** Интересно отметить, что определение нитро- и нитрозо-функций в виде аммиака модифицированным методом Кьельдаля легко осуществляется, хотя азот в этих двух функциях находится в более высокой степени окисления, чем в N—N-функции. Имеются указания, что некоторые нитрозо-<sup>458</sup> и нитро-<sup>459, 460</sup> соединения дают количественный выход аммиака и при использовании обычной методики Кьельдаля. Тем не менее рекомендуется проводить предварительное восстановление образца (см. раздел V-И-1 этой главы) до обработки концентрированной серной кислотой. При работе в масштабе 0,1 мг-экв обычно нитро- или нитрозосоединения растворяют в метаноле или уксусной кислоте и обрабатывают цинком и соляной кислотой<sup>461</sup>. Детальная методика приведена в примере 35 в гл. 13.



Последовательность реакций может быть представлена следующим образом:

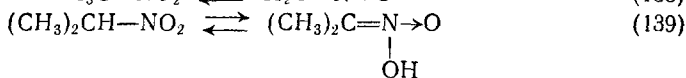
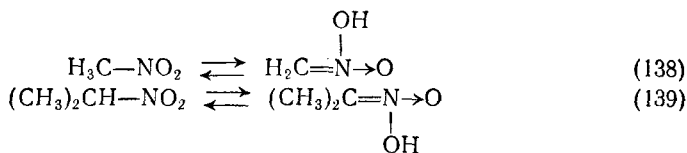


**2. Кулонометрическое восстановление нитро-функции.** Элсер и Сиз<sup>462</sup> и Крузе<sup>463</sup> описали электрометрическое определение нитро-групп. Образец растворяют в метаноле, содержащем хлорид лития или четвертичный хлористый алкиламмоний, и через раствор пропускают электрический ток постоянного напряжения. Мерой содержания нитро-функции является число потребленных кулонов электрического тока:



Техника и оборудование для кулонометрического восстановления при постоянном напряжении более сложны, чем в других редуктометрических методах. Оказалось, что электрометрический метод дает одинаково точные результаты для алифатических и ароматических нитро-групп. Так как параметры электрического тока можно измерять с высокой точностью, этот метод применим для работы с образцами в количествах ниже 0,1 мг-экв. Его использовали также для раздельного определения нитросоединений. Бинарные смеси, компоненты которых имеют волны восстановления с разрешением по крайней мере 0,35 в, удавалось успешно анализировать, проводя последовательный электролиз при разных значениях потенциала катода<sup>462</sup>.

**3. Алкалометрическое определение нитро-функции.** Нитро-функция, связанная с первичным или вторичным атомом углерода, способна к енолизации с образованием аци-форм, как представлено уравнениями (138) и (139) соответственно:

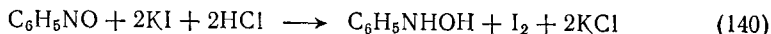


Нитросоединения можно титровать как кислоты в неводных средах<sup>464-467</sup>, но они слишком слабы для титрования в водных растворах. Микрометодика титрования приведена в примере 32 в гл. 13.

Брокманн и Мейер<sup>465</sup> исследовали потенциометрическое титрование тринитрофенола раствором коламината натрия в этилендиаминах. После введения 2 моль основания появляется желтый осадок, но заметное изменение потенциала обнаруживается лишь после добавления 3 моль. Тринитрофенол действует, следовательно, как трехосновная кислота. Сарсон<sup>467</sup> сообщил, что моно-, ди- и тринитротолуол можно определять раздельно титрованием в метилизобутилкетоне и диметилформамиде.

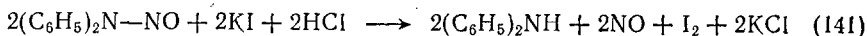
**4. Иодометрические методы. а. Определение нитрозо-групп.** Лоббунец и Гортинская<sup>468</sup> предложили макрометод иодометрического определения нитрозобензола. Образец растворяют в разбавленном

спирте и добавляют 6 н. соляную кислоту и 20%-ный раствор иодида калия. При этом нитрозосоединение восстанавливается до фенилгидроксиламина:



Фенилгидроксиламин в результате молекулярной перегруппировки превращается в *n*-аминофенол. Через несколько минут выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

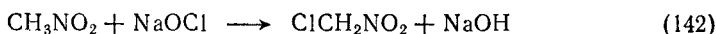
Беккер и Шэфер<sup>413</sup> сообщают об определении дифенилнитро-амина иодидом калия и соляной кислотой. Эти исследователи утверждают, что 1 моль нитрозамина вытесняет 1 эквивалент иода, но не приводят уравнения реакции. Вероятно, она протекает следующим образом:



Иодид-ион не действует на ароматические нитро-группы, хотя концентрированная иодистоводородная кислота восстанавливает последние до амина при повышенных температурах. Следовательно, иодометрическим методом можно определять нитрозо-функции в присутствии ароматических нитро-групп.

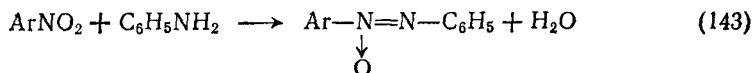
*б. Определение алифатических нитро-групп.* Сакамаки с сотр.<sup>469</sup> определяли тетранитрометан с помощью иодида калия и сульфаминовой кислоты, затем добавляли известное количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия и обратно оттитровывали избыток последнего раствором иода.

Первичные и вторичные нитропарафины можно хлорировать гипохлоритом натрия:



Джонсон и Риддик<sup>470</sup> разработали непрямой иодометрический метод, по которому образец (0,6—1,4 г) обрабатывают известным объемом раствора гипохлорита натрия с последующим определением избытка гипохлорита по выделению иода. Этот метод не был испытан в микромасштабе.

**5. Акватрическое определение.** Два метода определения ароматической нитро-функции, предложенные Кисиним, основываются на измерении количества воды, образующейся в подходящей реакции. В одном из методов<sup>471</sup> нитросоединение конденсируют с ароматическим амином, при этом образуется 1 моль воды:



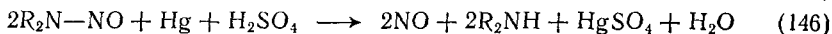
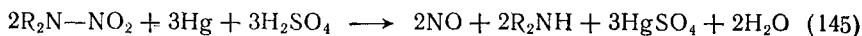
В другом методе<sup>472</sup> нитро-группу восстанавливают цинковой пылью в безводной среде в присутствии гидрохлорида амина, при этом из каждой нитро-группы получаются 2 моль воды:



Ни один из этих методов не годится для перевода в микромасштаб.

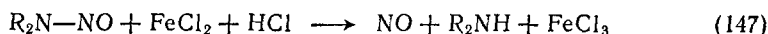
## Г. Газометрические методы

1. Измерение окиси азота. Коуп и Бараб<sup>473</sup> нашли, что нитро- и нитрозо-функции, связанные с аминным азотом (известные под названием N-нитро- и N-нитрозо-групп соответственно) выделяют окись азота при действии ртути и серной кислоты:



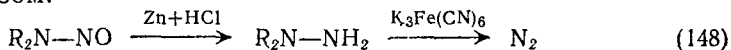
Для измерения газообразной окиси азота была разработана макро- и полумикроаппаратура<sup>474</sup>. Микрометода пока нет. Следует иметь в виду, что окись азота слегка растворима в воде и концентрированной серной кислоте. Общепринятый микроазотомер нельзя использовать для определения окиси азота. Рекомендуется пользоваться газометрической аппаратурой Ма и Шейнталя<sup>475</sup> (см. рис. 6.15).

Лемштедт и Цумштейн<sup>476</sup> рекомендуют в качестве реагента хлорид железа(II) в соляной кислоте:



Эти исследователи указывают, что при применении метода восстановления ртутью и серной кислотой получаются заниженные результаты, так как некоторые N-нитро- и N-нитрозосоединения в концентрированной серной кислоте подвергаются молекулярной перегруппировке с образованием групп C—NO<sub>2</sub> и C—NO. Последние не дают окиси азота при восстановлении. Джоунс и Кеннер<sup>477</sup> описали метод, в котором в качестве восстанавливающего агента используется хлорид меди(I); было показано, что хлорид олова(II) дает неудовлетворительные результаты. Кроме нитрозопроизводных алифатических и ароматических аминов количественно выделяют окись азота также нитрозо-группы, связанные с гетероциклическим атомом азота, например в пиперидине.

2. Измерение азота. N-нитрозо-функцию можно восстановить в гидразин, который при мягком окислении дает газообразный азот<sup>478</sup>. Последовательность превращений можно представить следующим образом:



Азот в этой реакции выделяется и из нитрозо-, и из amino-функций в отличие от окиси азота, выделение которой обсуждалось в предыдущем разделе.

Клаузер<sup>479</sup> определял нитрозоанилин, измеряя объем азота, выделяющегося при действии на это соединение большого избытка фенолгидразина. В этом случае азот выделяется из реагента, а не из нитрозо-функции.

Охаши<sup>480</sup> и Такаги и Хьяши<sup>481</sup> предложили газометрический метод определения ароматических нитро-групп. Нитросоединение восстанавливают в соответствующий амин действием железа и сер-

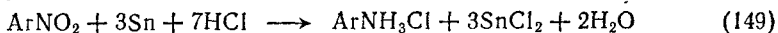
ной кислоты. При окислении амина иодатом калия в фосфорной кислоте при температуре 300 °С образуется газообразный азот, который собирают в азотометре и измеряют. Так как этот метод не позволяет определять отдельно азот из нитро- и амино-групп, он не имеет преимуществ перед модифицированным методом Кьельдаля (см. раздел X-B-1 этой главы).

**3. Измерение водорода.** Гёрманн с сотр.<sup>482</sup> определяли ароматические нитросоединения количественным гидрированием, применяя в качестве катализатора палладий на сульфате бария. Они пользовались аппаратом Варбурга и брали для анализа образцы массой 0,1—0,6 мг. Этот метод можно приспособить к масштабу 0,1 мг-экв, работая с микрогидрогенизационным прибором (см. раздел I-B-2 в гл. 10).

Восстановление нитро-<sup>483</sup>, нитрозо- и N-окисных функций борогидридом натрия может дать удобный газометрический метод анализа. Образец помещают в реакционный сосуд (см. рис. 6.15), добавляют известное количество борогидрида натрия, а по завершении восстановления избыток реагента разлагают разбавленной соляной кислотой. Выделяющийся газообразный водород измеряют в газовой бюретке.

#### Д. Весовые методы

Было предложено два весовых макрометода определения ароматических нитро- и нитрозо-групп. В одном из методов<sup>484</sup> в реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают образец и 10 г олова. Добавляют метанол, 0,25 M раствор соляной кислоты и воду и нагревают смесь в течение 1 ч, продувая через прибор двуокись углерода. Происходит следующая реакция:



Затем избыток олова отфильтровывают, промывают, сушат при 75 °С и взвешивают. В другом методе в качестве реагентов рекомендуются медь и серная кислота<sup>485</sup>. Утверждается, что точность метода составляет  $\pm 0,5\%$ . Однако подобной точности нельзя ожидать при переводе этой методики в микромасштаб.

Эрдей с сотр.<sup>486</sup> определяли нитросоединения, пользуясь видоизмененной техникой обработки по Кьельдалю (см. раздел XI-B-1 этой главы), но они осаждали образующийся ион аммония фенолборатом натрия. Этот метод не имеет преимуществ перед отгонкой аммиака с паром.

#### Е. Колориметрические методы

Для колориметрических определений алифатических нитросоединений были предложены следующие реагенты: резорцин с серной кислотой<sup>487</sup>, сульфат железа(II) с серной кислотой<sup>488</sup> и хлорид железа(III) с соляной кислотой<sup>489</sup>. Первичные нитропарафины

удавалось определять по продуктам сочетания с солями диазона <sup>490, 491</sup>. Нитроспирты <sup>492</sup> гидролизуются щелочами с образованием формальдегида, который определяют с помощью хромотроповой кислоты.

Ароматические динитро- и полинитросоединения определяют по интенсивности окраски, которую они дают в щелочных растворах. Наиболее часто применяемым реагентом служит раствор гидроксида натрия в ацетоне <sup>493-496</sup>. Окраску можно стабилизировать, добавляя аммониевое основание <sup>497, 498</sup>. Было предложено также пользоваться этилатом натрия в бензоле <sup>499</sup>. Нитрофенолы дают окрашивание в растворах гидроксида натрия при добавлении хлорида олова (II) <sup>500</sup> или глюкозы <sup>501</sup>. Нитропроизводные бензола, пиридина и пиримидина дают фиолетовое окрашивание при действии ацетата натрия, цинка и пентацианоаминоферроата натрия, однако нитрофураны и нитропарафины в этих условиях не дают окрашивания <sup>502</sup>. Нитрозосоединения образуют синие хиноидные структуры при действии дифенилбензидина в серной кислоте <sup>503</sup>.

## Ж. Физические методы

Полярографические методы определения нитро- и нитрозосоединений были исследованы многими авторами (см. обзор <sup>504</sup>). Элвинг и Олсон <sup>505</sup> описали полярографическое поведение N-нитрозо-функции. Определение нитропарафинов было описано группой исследователей <sup>506-508</sup>.

Ультрафиолетовые и видимые спектры поглощения нитроалкилбензолов были опубликованы Шрёдером с сотр. <sup>509</sup>. Джоунс и Торн <sup>510</sup> описали спектры ультрафиолетового поглощения алифатических нитроаминов и нитрозоаминов. Нитрохлорбензолы определяли с помощью инфракрасной спектроскопии <sup>511</sup>.

## XI. УРЕИДНАЯ И УРЕТАНОВАЯ ФУНКЦИИ

### А. Общие сведения

Уреидная и уретановая функции производятся из карбаминевой кислоты  $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$ . Ацильные производные амида этой кислоты (мочевины)  $\text{RCO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{OCR}$  называют уреидами, а сложные эфиры  $\text{H}_2\text{NCOOR}$  — уретанами. Мочевина и ее производные (уреиды) являются обычными метаболитами, а целый ряд уретанов находит применение в качестве фармацевтических препаратов. Замещенные мочевины и уретаны часто синтезируют в небольших количествах для идентификации аминов, спиртов и фенолов, пользуясь арилизацианатами <sup>512</sup> или азидами <sup>513</sup> в качестве реагентов для получения таких производных. Кроме определения температуры плавления производного часто бывает желательно установить его молекулярный вес, определив в нем функциональные группы.

## Б. Неводная титриметрия

**1. Титрование хлорной кислотой.** Мочевина и ее замещенные обладают очень слабыми основными свойствами ( $pK_b$  мочевины равно 13,82). Эти соединения нельзя определять как основания, титруя хлорной кислотой в уксуснокислом растворе. Однако, если растворить их в уксусном ангидриде при  $0^\circ\text{C}$  и титровать 0,01 н. раствором  $\text{HClO}_4$  в уксусной кислоте, то точку эквивалентности удастся обнаружить как визуально, так и потенциометрически<sup>514</sup> (см. пример 3 в гл. 12).

В литературе нет сведений о константах ионизации уретанов. Возможность определения уретанов как оснований не была исследована.

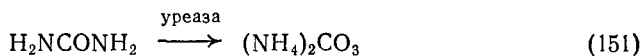
**2. Определение уретанов с помощью метилата натрия.** Церри с сотр.<sup>515</sup> предложили метод определения карбаминоильной группы в уретанах. Образец (1—2 мг-экв) растворяют в пиридине и добавляют известное количество 0,1 н. раствора метилата натрия в бензольно-метанольной смеси. Раствор кипятят с обратным холодильником в отсутствие влаги. Происходит следующая реакция:



По охлаждению избыток метилата натрия обратно оттитровывают 0,1 н. раствором бензойной кислоты с тимоловым синим в качестве индикатора. Этот метод применим только к уретанам с атомом азота, не несущим заместителей. Амиды, мочевины, биурет, тиомочевина и семикарбазоны не мешают определению. Эту методику не переводили в микромасштаб.

## В. Водная титриметрия

**1. Методы, основанные на превращении в аммиак.** Определение мочевины в биологических жидкостях обычно проводят энзиматическим способом<sup>516</sup>. Образец выдерживают в термостате с добавкой уреазы, которая гидролизует мочевины до карбоната аммония:



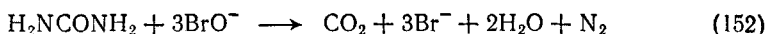
Затем для вытеснения аммиака добавляют концентрированный раствор карбоната калия. Собель с сотр.<sup>517</sup> описали использование метода азрации для выделения аммиака из мочевины в масштабе мг-экв. Для определений в масштабе 0,1 мг-экв рекомендуется прибор для перегонки с паром Ма и Брейера<sup>518</sup> (см. рис. 6.6). Аммиак поглощают 2%-ным раствором борной кислоты и титруют 0,01 н. раствором кислоты со смешанным индикатором — бромкрезоловым зеленым и метиловым красным.

Согласно Сванну и Эспозито<sup>519</sup>, мочевины в мочевино-формальдегидных смолах выделяют аммиак при нагревании с 14%-ным раствором гидроксида калия в этиленгликоле. Аммиак поглощают

0,1 н. серной кислотой, которую обратно оттитровывают 0,1 н. раствором гидроокиси натрия. Этот метод можно перевести в микро-масштаб. Интересно, что меламина в тех же условиях не дает аммиака.

Розенталер<sup>520</sup> сообщил, что уретаны лучше всего определять следующим образом. Образец нагревают с концентрированной серной кислотой до прекращения выделения двуокиси углерода, а затем продолжают нагревание более энергично, пока реакционный раствор не станет темным. По охлаждении добавляют щелочь и выделяют аммиак перегонкой с паром. Тот и Красная<sup>521</sup> рекомендуют определять уретаны, проводя восстановление их методом каталитической гидрогенизации на никеле Ренея с последующей обычной обработкой по методу Кьельдаля (см. раздел II-Е-4 этой главы).

**2. Методы, основанные на окислении.** Мочевина окисляется гипобромит-ионами:



Вёльфель<sup>522</sup> предложил метод, по которому образец нагревают с известным объемом 0,5 н. раствора гипобромита, а избыток реагента определяют иодометрически 0,5 н. раствором тиосульфата натрия. Главный источник ошибок связан с образованием цианата.

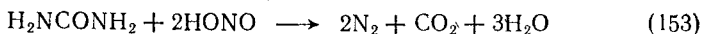
Хлорамин Т был предложен в качестве окислителя для мочевины, которая взаимодействует с 3 моль реагента в присутствии бикарбоната натрия. Прямое титрование 0,1 н. раствором окислителя было описано двумя группами исследователей. Конечную точку титрования определяли либо визуально с индигокармином в качестве индикатора<sup>523</sup>, либо потенциометрически<sup>524</sup> с платиновыми электродами. Эти методы не испытывались в микромасштабе.

## Г. Газометрические методы

**1. Измерение азота.** Появилось несколько статей, в которых описывается использование реакции, приведенной в уравнении (152), с измерением объема образующегося газообразного азота. Согласно Самойлову<sup>525</sup>, гипобромит натрия дает точные результаты, а с гипохлоритом они получаются заниженными. Гласс<sup>526</sup> в качестве окислительной смеси рекомендует бром и гидроокись натрия. Ориоль<sup>527</sup> описал микрогазомер, наполняемый ртутью. Однако гипобромитный метод определения мочевины, по данным некоторых исследователей<sup>528</sup>, приводит к ошибкам, связанным с неполным выделением азота, образованием окислов азота и окиси углерода. Ронзю и Шарра<sup>529</sup> описали метод, по которому образующийся азот пропускают через печку для сжигания типа, предложенного Дюма, а затем собирают в азотомере.

Другим способом выделения азота из уреидной функции является нитрозирование (см. раздел II-В этой главы). Мочевина

реагирует с азотистой кислотой, образуя 2 моль азота<sup>530</sup>:

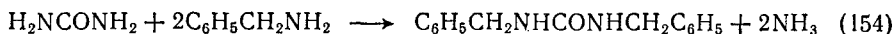


Однозамещенные и несимметрические двузамещенные мочевины дают 1 моль азота, а симметрические двузамещенные мочевины совсем его не выделяют. Эти определения можно проводить в масштабе 0,1 мг-экв в приборе для определения первичной амино-группы (см. рис. 8.9). Нинагава<sup>531</sup> исследовал определение мочевины в мочевино-формальдегидных полимерах и предложил пользоваться в качестве растворителя 30%-ным раствором нитрита натрия в смеси уксусной и серной кислот.

**2. Выделение метана.** Согласно Церевитинову<sup>532</sup>; атомы водорода уреидной функции достаточно подвижны и могут реагировать с метилмагниййодидом. При комнатной температуре выделяется 2 моль метана, а третий образуется при нагревании реакционной смеси. Однако этот результат не получил подтверждения. Определение активного водорода см. в разделе II гл. II.

#### Д. Весовые методы

Весовое определение мочевины было предложено несколькими авторами, однако опубликованные методики трудно приспособить к микромасштабу. При действии бензиламина мочевины образует дибензилмочевину:



Дибензилмочевину отделяют и взвешивают<sup>533-535</sup>. Для выделения мочевины были предложены также и другие реагенты, а именно ксантгидрол<sup>536-538</sup> и глицин<sup>539</sup>.

Церри с сотр.<sup>515</sup> предложили весовой метод определения уреганов, основанный на осаждении цианата натрия при взаимодействии образца с метилатом натрия в безводном пиридине [уравнение (150)]. Цианат натрия отфильтровывают, сушат и взвешивают.

#### Е. Колориметрические методы

Для определения мочевины существуют различные колориметрические методы. Большинство методик основано на реакции конденсации между первичной амино-группой уреидной функции и карбонильным соединением. Были использованы диацетил и ацетилбензоил<sup>540</sup>, диацетилмоноксим<sup>541, 542</sup> и пропиофеноксим<sup>543, 544</sup>. При действии смеси диметилглиоксима и тиосемикарбазида в этанольном растворе соляной кислоты уреиды дают окрашивание от красного до пурпурного<sup>545</sup>. 4-Диметиламинобензальдегид дает с мочевиной синее окрашивание<sup>546, 547</sup>. Тот же реагент дает желтое окрашивание, взаимодействуя с метилмочевиной<sup>548</sup> и уретанами<sup>549</sup>. В качестве колориметрических реагентов для определения мочевины были предложены резорцин в соляной кислоте<sup>550</sup> и ксантгидрол в серной кислоте<sup>551, 552</sup>. В другом методе используется



нитрозирование<sup>553</sup>. На образец действуют известным количеством азотистой кислоты. После разложения мочевины [уравнение (153)] избыток реагента определяют с помощью азокрасителя, образующегося при добавлении сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Herzig, J. Meyer, Ber., 27, 319 (1894).
2. S. Edlbacher, Z. physiol. Chem., 10, 278 (1918).
3. A. Elek, In Organic Analysis. Vol. 1, New York, 1953, p. 67.
4. R. Kuhn, H. Roth, Ber., 67, 1458 (1934).
5. P. Haas, Mikrochem., 7, 69 (1929).
6. T. Franzen, W. Disse, K. Eysell, Mikrochim. Acta, 1953, 44.
7. T. S. Ma, M. M. Schachter. Unpublished work; see M. M. Schachter. Master's Thesis. Brooklyn College of the City University of New York, 1962.
8. F. Pregl. Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin, 1930, S. 210.
9. A. Friedrich, Mikrochem., 1, 195 (1929); Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Wien, 1933, S. 133.
10. K. H. Slotta, G. Haberland, Ber., 65, 127 (1932).
11. M. Furter, Helv. Chim. Acta, 21, 1144 (1938); T. Sudo, D. Shimoe, T. Tsujii, Japan Analyst, 3, 403 (1954).
12. A. Steyermark, Quantitative Organic Microanalysis. Philadelphia, 1951, p. 299.
13. A. A. Sirotenko, Mikrochim. Acta, 1955, 1; H. Roth, In F. Pregl, H. Roth: Quantitative organische Mikroanalyse. 7 Aufl., Wien, 1958, S. 289.
14. F. Frazen; H. Pauli, Mikrochim. Acta, 1955, 845.
15. H. Swift. Unpublished work; see S. J. Clark. Quantitative Methods of Organic Microanalyses. London, 1956, p. 166.
16. T. S. Ma. In Proceedings of the International Symposium on Microchemistry 1958. London, 1959, p. 156.
17. A. Steyermark et al., Anal. Chem., 28, 112 (1956).
18. F. Vieböck, C. Brecher, Ber., 63, 3207 (1930).
19. F. Franzen, K. Eysell, H. Schall, Mikrochim. Acta, 1954, 712.
20. R. Belcher, M. K. Bhatti, T. S. West, J. Chem. Soc., 1958, 2393.
21. R. Belcher, M. K. Bhatti, T. S. West, J. Chem. Soc., 1960, 2473.
22. E. F. Hillenbrand Jr., C. A. Pentz. In Organic Analysis. Vol. 3, New York, 1956, p. 162.
23. J. Mitchell Jr., W. Hawkins, D. M. Smith, J. Am. Chem. Soc., 66, 782 (1947).
24. E. Angelescu, N. Burbulescu, Commun. Acad. Rep. Populaire Roumaine 1, 57 (1956).
25. G. A. Levvy, A. McAllan, Biochem. J., 73, 127 (1959).
26. C. A. Reynolds, F. H. Walker, E. Cochran, Anal. Chem., 32, 983 (1960).
27. V. R. Olson, H. B. Feldman, J. Am. Chem. Soc., 59, 2003 (1937).
28. D. D. van Slyke, J. Biol. Chem., 9, 185 (1910); 12, 275 (1911).
29. A. S. Hussey, J. E. Marker, Anal. Chem., 22, 1642 (1952).
30. F. C. Koch, J. Biol. Chem., 84, 601 (1929).
31. K. T. Williams, M. C. Long, Anal. Chem., 28, 144 (1956).
32. G. Kainz, Mikrochim. Acta, 1953, 347.
33. T. S. Ma, R. K. Maurmeyer, M. Monaco. Unpublished work; see M. Monaco. Master's Thesis. Brooklyn College, 1958.
34. E. R. Hoffman, I. Lysyj, Mikrochem. J., 6, 45 (1962).
35. J. P. Peter, D. D. van Slyke. Quantitative Clinical Chemistry. Baltimore, 1932.
36. D. Shimoe, Japan Analyst, 5, 518, 617 (1956).
37. G. Kainz et al., Mikrochim. Acta, 1959, 51, 337, 563, 875, 883, 891, 903.

38. A. B. Kendrick, M. E. Hanke, *J. Biol. Chem.*, **117**, 161 (1937); **132**, 737 (1940).
39. G. Kainz, F. Schöller, *Naturwis.*, **42**, 209 (1955).
40. G. Kainz, H. Huber, F. Kasler, *Mikrochim. Acta*, **1957**, 744.
41. M. Matrka, *Chemie Prague*, **10**, 635 (1958).
42. F. Wild, *Estimation of Organic Compounds*. Cambridge, 1953, p. 177.
43. M. Matrka, K. Stajner, *Chem. Prumysl*, **6**, 471 (1956).
44. R. S. Soxena, C. S. Bhatnagar, *Naturwis.*, **44**, 583 (1957).
45. M. Matrka, Z. Ságner, *Chem. Prumysl.*, **9**, 288 (1959).
46. T. Duenn, *Acta Pharm. Sinica*, **5**, 97 (1957).
47. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, *ЖАХ*, **10**, 164 (1955).
48. C. Gassmann, *Compt. Rend.*, **123**, 313 (1896).
49. M. Yokoi, *Chem. Pharm. Bull. Japan*, **6**, 64 (1958).
50. W. Hawkins, D. M. Smith, J. Mitchell Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1662 (1944).
51. J. B. Johnson, *Anal. Chem.*, **28**, 1977 (1956).
52. T. Tsukamoto, K. Yuhii, *J. Pharm. Soc. Japan*, **78**, 706 (1958).
53. F. E. Critchfield, J. B. Johnson, *Anal. Chem.*, **29**, 1174 (1957).
54. А. Ф. Иевиньш, Э. Ю. Гудринице, *ЖАХ*, **11**, 735 (1956).
55. Э. Янсон, А. Ф. Иевиньш, Э. Ю. Гудринице, *Уч. зап. Латв. унив-та* **14**, 9 (1957).
56. B. Linke, H. Preisseecker, J. Stadler, *Berichte*, **65**, 1280 (1925).
57. G. Spencer, J. E. Brimley, *J. Soc. Chem. Ind.*, **64**, 53 (1945).
58. F. E. Critchfield, J. B. Johnson, *Anal. Chem.*, **28**, 430, 432, 436 (1956).
59. L. Nebbia, F. Guerrieri, *Chem. Ind.*, **35**, 896 (1953).
60. E. P. Przybylowicz, L. B. Rogers, *Anal. Chim. Acta*, **18**, 596 (1958).
61. А. П. Терентьев, Н. Б. Куплетская, Е. В. Андреева, *ЖОХ*, **26**, 881 (1956).
62. C. M. Suter et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 538 (1958).
63. Н. В. Рейс, *Сб. науч. трудов Самаркандского мед. ин-та*, **11**, 117 (1956).
64. T. P. Sastri, G. G. Rao, *Z. anal. Chem.*, **163**, 263 (1958).
65. C. Kjeldahl, *Z. anal. Chem.*, **22**, 366 (1883).
66. F. Zinneke, *Angew. Chem.*, **64**, 220 (1952); P. R. W. Baker, *Analyst*, **80**, 481 (1955).
67. G. M. Schwab, E. Schwab-Agallides, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 803 (1951); G. M. Schwab, S. Caramos, *Monatsch.*, **86**, 341 (1955).
68. R. B. Bradstreet, *Chem. Rev.*, **27**, 331 (1940); *Anal. Chem.*, **26**, 185 (1954).
69. F. L. Schaffer, J. C. Sprecher, *Anal. Chem.*, **29**, 437 (1957).
70. T. S. Ma, G. Zuazaga, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 280 (1942).
71. D. D. van Slyke, R. T. Dillon, D. A. MacFadyer, P. Hamilton, *J. Biol. Chem.*, **141**, 627 (1941).
72. D. D. van Slyke, D. A. MacFadyer, P. Hamilton, *J. Biol. Chem.*, **141**, 671 (1941).
73. R. Moubasher, A. Sina, *J. Biol. Chem.*, **180**, 681 (1949); R. Moubasher, A. Sina, W. A. Awad, A. M. Othman, *J. Biol. Chem.*, **184**, 693 (1950).
74. P. Linko, *Suom. Kem.*, **28**, 96 (1956).
75. M. Bier, P. Teitelbaum, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **72**, 641 (1959).
76. P. A. Kober, K. Sugiura, *J. Biol. Chem.*, **13**, 1 (1912).
77. C. G. Pope, M. F. Stevens, *Biochem. J.*, **33**, 1070 (1939).
78. E. Bottini, R. Strigini, G. Antognoni, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, **35**, 772 (1959).
79. S. Colowick, N. Kaplan. *Methods of Enzymology*. Vol. 3, New York, 1957.
80. J. Stokes, M. Gunness, *J. Biol. Chem.*, **157**, 651 (1945); J. Stokes, I. Dwyer, *ibid.*, **160**, 35 (1945).
81. A. Virtanen, T. Laine, *Enzymologia*, **9**, 53 (1940).
82. F. Lipmann, O. Behrens, E. Kabat, D. Burk, *Science*, **91**, 21 (1940).
83. J. Klein, P. Handler, *J. Biol. Chem.*, **139**, 103 (1941).
84. T. S. Ma, R. Breyer, *Microchem. J.*, **4**, 481 (1960).
85. S. P. L. Sørensen, *Biochem. Z.*, **7**, 45 (1909).

86. W. H. Taylor, *Analyst*, **82**, 488 (1957).
87. A. J. Milun, *Anal. Chem.*, **29**, 1502 (1957).
88. E. N. Deeb, *Drug. Std.*, **26**, 175 (1958).
89. F. E. Critchfield, J. B. Johnson, *Anal. Chem.*, **28**, 436 (1956).
90. H. M. Hershenson, D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **29**, 16 (1957).
91. C. L. Hilton, *Rubber Age*, **84**, 263 (1958).
92. E. Sawicki, T. W. Stanley, T. R. Hauser, *Chemist-Analyst*, **48**, 30 (1959).
93. J. Jan, J. Kolšek, M. Perpar, *Z. anal. Chem.*, **153**, 4 (1956).
94. T. S. Ma, A. Hirsch. Unpublished work; see A. Hirsch. Master's Thesis. Brooklyn College, 1956.
95. G. N. Smith, M. G. Swank, *Anal. Chem.*, **32**, 978 (1960).
96. F. C. McIntire, L. M. Clements, M. Sproull, *Anal. Chem.*, **25**, 1757 (1953).
97. D. T. Dubin, *J. Biol. Chem.*, **235**, 783 (1960).
98. S. J. Clark, D. J. Morgan, *Mikrochim. Acta*, **1956**, 966; D. J. Morgan, *Mikrochim. Acta*, **1958**, 104.
99. M. Weiser, M. K. Zacherl, *Mikrochim. Acta*, **1957**, 577.
100. G. R. Umbreit, *Anal. Chem.*, **33**, 1572 (1961).
101. C. F. Cullis, D. J. Waddington, *Anal. Chim. Acta*, **15**, 158 (1956).
102. A. J. Milun, J. P. Nelson, *Anal. Chem.*, **31**, 1655 (1959).
103. S. Sass, J. J. Kaufman, A. A. Cardenas, J. J. Martin, *Anal. Chem.*, **30**, 529 (1958).
104. B. B. Brodie, S. Udenfriend, *J. Biol. Chem.*, **158**, 705 (1945); G. Koch, W. Weidel, *Z. physiol.*, **303**, 213 (1956).
105. S. Moore, W. H. Stein, *J. Biol. Chem.*, **211**, 893 (1954); S. Moore, D. H. Spackman, W. H. Stein, *Anal. Chem.*, **30**, 1185 (1958).
106. S. Ishii, *J. Biochem. Japan*, **43**, 531 (1956).
107. R. Moubasher, W. A. Awad, *J. Biol. Chem.*, **179**, 915 (1949).
108. N. Y. C. Chang, *Anal. Chem.*, **30**, 1095 (1958).
109. J. Knabe, *Deut. Apotheker-Zt.*, **96**, 874 (1956).
110. P. C. Markunas, J. A. Riddick, *Anal. Chem.*, **24**, 312 (1952).
111. J. R. Clark, S. M. Wang, *Anal. Chem.*, **26**, 1230 (1954).
112. C. Bergamini, G. Mattei, *Sperimentale*, **6**, 13 (1956).
113. C. W. Pifer, E. G. Wollish, *Anal. Chem.*, **24**, 300 (1952).
114. K. K. Kunov, M. N. Das, *Anal. Chem.*, **31**, 1358 (1959).
115. I. Gyenes, *Mag. Kém. Fol.*, **63**, 94 (1957); **65**, 264 (1959).
116. J. A. Gautier, J. Renault, F. Pellerin, *Ann. pharm. Franc.*, **13**, 725 (1955).
117. J. S. Fritz, N. M. Lisicki, *Anal. Chem.*, **23**, 589 (1951); J. S. Fritz, *ibid.*, **24**, 306 (1952).
118. D. M. Patel, R. A. Anderson, *Drug Standards*, **26**, 189 (1958).
119. J. B. Wilson, *J. Ass. Offic. Agri. Chemists*, **35**, 455 (1952).
120. F. Wild, *Estimation of Organic Compounds*, Cambridge, 1953, crp. 171.
121. P. A. Lincoln, C. C. T. Chinnick, *Analyst*, **81**, 100 (1956).
122. P. N. Bhargava, N. Veerabhadriah, B. Satyanarayana, *J. Indian Chem. Soc.*, **34**, 889 (1957).
123. T. E. Furlong, P. R. Elliker, *J. Dairy Sci.*, **36**, 225 (1953).
124. M. Doležil, J. Bulandr, *Chem. Listy*, **51**, 255 (1957).
125. E. D. Carkuff, W. F. Boyd, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **43**, 240 (1954).
126. G. R. F. Rose, C. H. Bayley, *Natl. Res. Council Can., Bul.*, № 2875 (1952).
127. W. K. Moseley, *Milk Plant Monthly*, **38**, 76 (1949).
128. T. L. Flanagan Jr., T. J. Drennen, G. R. Goetchins, *Soap Sanit. Chemicals*, **24**, 163 (1948).
129. I. Renard, *J. Pharm. Belg.*, **7**, 403 (1952).
130. B. Buděšinský, E. Vaničková, *Chem. Listy*, **50**, 1241 (1956).
131. M. W. Cucci, *Soap Sanit. Chemicals*, **24**, 129 (1948).
132. A. Barber, C. C. T. Chinnick, P. A. Lincoln, *J. Appl. Chem.*, **5**, 594 (1955).
133. J. J. Bickerman, *Z. Anal. Chem.*, **90**, 335 (1932).

134. G. Kainz, M. Polun, *Mikrochem.*, **35**, 189 (1950).
135. G. J. Silverman, F. V. Kosikowsky, *J. Milk Food Technol.*, **15**, 120 (1952).
136. F. W. Barber, *Milk Plant Monthly*, **41**, 20 (1952).
137. M. E. Auerbach, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 492 (1943); **16**, 739 (1944).
138. J. Pien, J. M. Desirant, M. Rochelle, *Ann. Fals. Fraudes*, **44**, 290 (1951).
139. J. B. Wilson, *J. Ass. Offic. Agr. Chemists*, **34**, 343 (1951).
140. D. B. Conklin, *J. Milk Food Technol.*, **15**, 22 (1952); U. S. Patent № 2599697 (1952).
141. R. Mitchell, B. B. Clark, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **81**, 105 (1952).
142. K. R. Gottlieb, *Dansk Tidsskr. Farm.*, **27**, 199 (1953).
143. L. D. Metcalfe, *Anal. Chem.*, **32**, 70 (1960).
144. J. Fogh, P. O. H. Rasmussen, K. Skadhauge, *Anal. Chem.*, **26**, 393 (1954).
145. S. S. S. J. Kaufman, A. A. Cardenas, J. J. Martin, *Anal. Chem.*, **30**, 530 (1958).
146. G. Schill, B. Danielsson, *Anal. Chem. Acta*, **21**, 248, 341.
147. R. Reiss, *Arzneimittel Forsch.*, **6**, 77 (1956).
148. S. Weiner, *Chemist-Analyst*, **42**, 9 (1953).
149. A. Gutmann, *Z. anal. Chem.*, **66**, 24 (1925).
150. T. Curtius, *Ber.*, **27**, 778 (1894).
151. P. P. T. Sah, T. S. Ma, *J. Chinese Chem. Soc.*, **2**, 159 (1934).
152. A. A. Benedetti-Pichler, *Essentials of Quantitative Analysis*. New York, 1956, p. 517; I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. New York, 3rd ed., 1952, p. 458.
153. B. Berinzaghi, *Ann. Ass. Quim. Argentina*, **44**, 120 (1956).
154. C. Berther, K. Kreis, O. Bochmann, *Z. anal. Chem.*, **169**, 184 (1959).
155. D. H. Whitehurst, J. B. Johnson, *Anal. Chem.*, **30**, 1332 (1958).
156. А. П. Терентьев, С. И. Обтемперанская, М. М. Бузланова, *Вестн. МГУ. Сер. хим.*, **1956**, 187.
157. J. Mitchell Jr., W. Hawkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 777 (1946).
158. H. Guillemard, *Ann. Chim. Phys.*, [8] **14**, 330 (1908).
159. P. Karrer, *Organic Chemistry*. 4th Eng. ed., Amsterdam, 1950, p. 189.
160. H. Guillemard, *Ann. Chim. Phys.*, [8] **14**, 327 (1908).
161. L. P. Pepkowitz, *Anal. Chem.*, **24**, 900 (1952).
162. C. H. Van Etten, M. B. Wiele, *Anal. Chem.*, **23**, 1338 (1951).
163. A. Konovalov, *Ind. chim. belge*, **18**, 329 (1953).
164. E. F. Hillenbrand Jr., C. A. Pentz, *In Organic Analysis*. Vol. 3, New York, 1956, p. 138.
165. E. L. Rose, H. Ziliotto, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, 211 (1945).
166. T. S. Ma, B. Arnovich, Unpublished Work.
167. T. S. Ma, G. Zuazaga, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 282 (1942).
168. J. B. Niederl, V. Niederl, *Organic Quantitative Microanalysis*, 2nd ed., New York, 1942, p. 263.
169. K. G. Stone, *Determination of Organic Compounds*. New York, 1956, p. 102.
170. M. S. Kharasch, O. Reinmuth, *The Grignard Reaction*. Englewood Cliffs, 1954.
171. H. Rathsburg, *Ber.*, **54**, 3183 (1921).
172. W. Czerwinski, *Chem. Anal. Warsaw*, **3**, 47 (1958).
173. S. Soloway, A. Lipschitz, *Anal. Chem.*, **24**, 898 (1952).
174. D. S. Tarbell, T. Huang, *J. Org. Chem.*, **24**, 887 (1959).
175. E. Lieber, C. N. R. Rao, T. S. Chao, C. W. W. Hoffman, *Anal. Chem.*, **29**, 916 (1957).
176. М. И. Боброва, А. Н. Матвеева-Кудашева, *ЖОХ*, **28**, 2929 (1958).
177. А. П. Терентьев, Г. С. Горячева, *Уч. записки МГУ*, **3**, 277 (1934).
178. E. Knecht, E. Hibbert, *Ber.*, **40**, 381 (1907). E. Knecht, *New Reduction Methods in Volumetric Analysis*. New York, 1925.
179. S. Siggia, *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. 2nd ed., New York, 1954, p. 130.

180. J. V. Farley, T. S. Ma, *Mikrochim. Acta*, **1960**, 685.
181. P. Fainer, J. L. Myers, K. F. Keirkstead, *Can. J. Chem.*, **30**, 498 (1952).
182. S. Veibel, *Can. J. Chem.*, **32**, 638 (1954).
183. N. R. Large, F. J. Stubbs, C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2736; N. R. Large, C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 620.
184. O. L. Evenson, R. H. Nagel, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **3**, 167 (1931); O. L. Evenson, *J. Ass. Offic. Agr. Chemists*, **27**, 370 (1944).
185. K. Ziegler, W. Deparade, W. Meye, *Annalen*, **567**, 141 (1950).
186. R. Willstätter, C. Cramer, *Ber.*, **43**, 2979 (1910).
187. T. Curtius, *J. Prakt. Chem.*, [2] **38**, 417 (1888).
188. H. Staudinger, A. Gaule, *Ber.*, **49**, 1897 (1916).
189. L. Nicolas, P. Lampe, *Chim. Anal.*, **36**, 238 (1954).
190. T. S. Ma, F. Mattei. Unpublished work; see F. Mattei. Master's. Thesis Brooklyn College, 1960.
191. E. V. Hulle. In Houben-Weyl-Müller. *Methoden der organischen Chemie*. 4 Aufl., Bd. 2, Stuttgart, 1953, S. 700.
192. S. Siggia. *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. 2nd ed., New York, 1954, p. 124.
193. F. Gasser, *Chem. — Ztg.*, **51**, 206 (1950).
194. H. Rathsburg, *Ber.*, **54**, 3183 (1921).
195. W. E. Shaefer, W. W. Becker, *Anal. Chem.*, **19**, 307 (1947).
196. A. E. Pierce, M. M. Rising, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1363 (1936).
197. R. Aldrovandi, F. DeLorenzi, *Ann. chim. Rome*, **42**, 298 (1952).
198. T. Curtius, *J. Prakt. Chem.* [2], **38**, 422 (1888).
199. E. Knecht, L. Thompson, *J. Soc. Dyers Colourists*, **36**, 215 (1920).
200. R. S. Bottei, N. H. Furman, *Anal. Chem.*, **29**, 119 (1957).
201. S. Siggia, *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. 2nd ed., New York, 1954, p. 168.
202. R. Roper, T. S. Ma, *Microchem. J.*, **1**, 247 (1957).
203. E. V. Hulle. In Houben-Weyl-Müller. *Methoden der organischen Chemie*. 4 Aufl., Bd. 2, Stuttgart, 1953, S. 700.
204. R. Reiss, *Z. anal. Chem.*, **164**, 402 (1958).
205. T. S. Ma, R. E. Lang, J. D. McKinley jr., *Mikrochim. Acta*, **1957**, 368.
206. C. Flamand, B. Prager, *Ber.*, **38**, 559 (1905).
207. W. E. Dickinson, *Anal. Chem.*, **30**, 992 (1958).
208. A. Steyermark, B. E. McGee, E. A. Bass, R. R. Kaup, *Anal. Chem.*, **30**, 1561 (1958).
209. В. И. Кузнецов, *Зав. лаб.*, **9**, 1039 (1940).
210. A. Friedrich, E. Kuhass, R. Schnurch, *Z. physiol. Chem.*, **216**, 68 (1933).
211. C. E. Zoltan, F. Kenezler, I. Gresill, *Mag. Kém. Fol.*, **47**, 195 (1941).
212. P. D. Somers Jr., *Proc. Indiana Acad. Sci.*, **54**, 117 (1945).
213. R. A. Harte, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **7**, 432 (1935).
214. R. V. Vhat, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, **134**, 269 (1941).
215. T. S. Ma, A. T. Spencer. Unpublished work.
216. И. В. Грачев, *Зав. лаб.*, **11**, 154 (1945); *C. A.*, **40**, 1106 (1946).
217. М. С. Буховская, *Пром. орг. хим.*, **6**, 638 (1939).
218. Л. И. Беленький, М. Е. Казанская, *Текст. пром.*, **12**, 37 (1952).
219. H. M. Rosenberger, C. J. Shoemaker, *Anal. Chem.*, **31**, 204 (1959).
220. P. H. Gore, G. K. Hughes, *Anal. Chim. Acta*, **5**, 357 (1951).
221. M. Večeřa, J. Petránek, *Chem. Listy*, **48**, 1351 (1954).
222. I. Tachi, *Mem. Coll. Agr., Kyoto Imp. Univ.*, **42**, 36 (1938).
223. C. A. Streuli, W. D. Cooke, *Anal. Chem.*, **26**, 963 (1954).
224. R. A. Paris, J. Val, *Chim. anal.*, **34**, 223 (1952).
225. P. Karrer, *Organic Chemistry*. Amsterdam, 4th ed., 1950, p. 224.
226. N. D. Cheronis. *Micro and Semimicro Methods*. New York, 1954, p. 254.
227. S. Siggia, C. R. Stahl, *Anal. Chem.*, **27**, 550 (1955).
228. T. S. Ma, B. Scheinthal. Unpublished work; see B. Scheinthal. Master's Thesis. Brooklyn College, 1961.

229. E. F. Hillenbrand jr., C. A. Pentz. In *Organic Analysis*. Vol. 3, New York, 1956, p. 186.
230. Б. В. Иоффе, З. И. Сергеева, *ЖАХ*, 12, 540 (1957).
231. W. W. Becker, *Anal. Chem.*, 22, 185 (1950).
232. M. Hirai, R. Hayatsu, *J. Pharm. Sci.*, Japan, 71, 765 (1951).
233. T. Takeuchi, M. Furusawa, Y. Takayama, *Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect.*, 60, 1448 (1957).
234. H. Roth, P. Schuster, *Mikrochim. Acta*, 1957, 837.
235. T. Breyhan, *Z. anal. Chem.*, 152, 412 (1956).
236. H. E. Hallam, *Analyst*, 80, 552 (1955).
237. H. Stegemann, *Z. physiol. Chem.*, 312, 255 (1958).
238. J. Mitchell jr., C. E. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 161 (1945).
239. T. S. Ma, M. Gutterson, M. Monaco. Unpublished work; see M. Monaco. *Master's Thesis*. Brooklyn College, 1958.
240. H. Roth. In *Houben-Weyl-Müller. Methoden der organischen Chemie*. 4 Aufl., Bd. 2, Stuttgart, 1953, S. 530.
241. L. Markus, A. Kayser, *Mag. Kem. Lap.*, 15, 86 (1960).
242. M. Jureček, *Chem. Listy*, 40, 239 (1946).
243. R. Marenelli, *Ann. chim. appl.*, 30, 243 (1940).
244. J. Fritz, N. M. Lisicki, *Anal. Chem.*, 23, 589 (1951); J. Fritz, *ibid.*, 24, 674 (1952).
245. D. C. Wimer, *Anal. Chem.*, 30, 77 (1958).
246. M. Z. Barakat, M. F. A. El-Wahab, *Anal. Chem.*, 26, 1973 (1954).
247. R. W. Freedman, *Anal. Chem.*, 28, 247 (1956).
248. F. H. Stephan, *Anal. Chem.*, 24, 187 (1952).
249. F. Bergmann, *Anal. Chem.*, 24, 1367 (1952).
250. J. B. Polyá, P. L. Tardew, *Anal. Chem.*, 23, 1036 (1951).
251. P. O. Kane, *Z. anal. Chem.*, 173, 50 (1960).
252. W. Poethke, D. Horn, *Arch. Pharm. Berlin*, 287, 487 (1954).
253. H. Bräuniger, G. Borgwardt, *Pharm. Zentralhalle*, 93, 266 (1954).
254. L. G. Chatten, *J. Pharm. Pharmacol.*, 8, 504 (1956).
255. V. Vespe, J. S. Fritz, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 42, 338 (1953).
256. C. J. Schwartz, N. E. Foss, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 44, 217 (1955).
257. J. C. Ryan, L. K. Yanowski, C. W. Pifer, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 43, 656 (1954).
258. S. W. Goldstein, D. F. Dodgen, *Drug Standards*, 26, 113 (1958).
259. D. E. Leavitt, J. Austian, *Drug Standards*, 26, 33 (1958).
260. S. Wolf, *Naturwis.*, 46, 649 (1959).
261. S. M. Kaye, *Anal. Chem.*, 27, 292 (1955).
262. F. O. Gunderson, R. Heiz, R. Klevstrand, *J. Pharm. Pharmacol.*, 5, 608 (1953).
263. S. M. Tuthill, O. W. Kolling, K. H. Roberts, *Anal. Chem.*, 32, 1678 (1960).
264. В. В. Удовенко, Л. А. Введенская, *Укр. хим. ж.*, 20, 648 (1954).
265. I. Gyenes, *Mag. Kém. Fol.*, 56, 383 (1950).
266. G. Tokár, I. Simonyi, *Mag. Kém. Fol.*, 64, 94, 151, 379 (1958).
267. I. Gyenes, K. Szasz, *Mag. Kém. Fol.*, 61, 356 (1955).
268. C. W. Pifer, E. Wollish, *Anal. Chem.*, 24, 300 (1952).
269. J. A. Gautier, F. Pellerin, J. Pineau, *Ann. Pharm. France*, 16, 625 (1958).
270. J. I. Bodin, *J. Am. Pharm. Ass.*, 45, 185 (1956).
271. Я. М. Перельман, *ЖАХ*, 11, 241 (1956).
272. E. Graf, E. Fiedler, *Naturwis.*, 39, 556 (1952).
273. T. Ogawa, *J. Chem. Soc. Japan*, 76, 739 (1955); *J. Electrochem. Soc. Japan*, 25, 377 (1957).
274. N. Konopik, *Ost. Chem. Ztg.*, 55, 127 (1954).
275. M. Bobtelsky, M. M. Cohen, *Anal. Chim. Acta*, 22, 328 (1960).
276. M. Bobtelsky, M. M. Cohen, *Anal. Chim. Acta*, 22, 270 (1960).
277. M. Hädicke, *Pharm. Zentralhalle*, 97, 365 (1958).

278. M. Kranjcevic, V. Broz-Kajganovic, *Croat. Chem. Acta*, **30**, 47 (1958).
279. E. Sjoström, W. Rittner, *Z. anal. Chem.*, **153**, 321 (1956).
280. B. Buděšinský, J. Kőrbl, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 76 (1960).
281. Л. И. Папапорт, *ЖАХ*, **12**, 415 (1957).
282. А. И. Генгринович, Л. Е. Корнева, А. М. Муртазаев, *Докл. АН УзССР*, **1959**, 40.
283. W. Poethke, H. Trabert, *Pharm. Zentralhalle*, **91**, 284 (1952); **94**, 214 (1955).
284. S. Besson, J. J. Brignon, *Bull. Soc. Sci. Nancy*, **12**, 61 (1953); *Ann. pharm. France*, **11**, 535 (1953).
285. T. S. Ma, G. Zuazaga, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 281 (1942).
286. T. S. Ma, E. E. Jaffe. Unpublished work.
287. T. S. Ma, R. E. Lang, J. D. McKinley Jr., *Mikrochim. Acta*, **1957**, 368.
288. A. E. Beet, *Nature*, **175**, 513 (1955).
289. T. S. Ma, A. T. Spencer, B. Arnovich. Unpublished work.
290. O. Sackur, *Soc. Chem. France*, **1949**, 270.
291. E. V. Hulle. In Houben-Weyl-Müller. *Methoden der organischen Chemie*. 4 Aufl., Bd. 2, Stuttgart., 1953, S. 656.
292. J. Wachsmuth, *J. Pharm. Belg.*, **8**, 283 (1953).
293. G. R. Bond, *Anal. Chem.*, **32**, 1332 (1960).
294. L. Rosenthaler, *Arch. Pharm.*, **265**, 319 (1927).
295. P. Duquenois, M. Falley, *Bull. Soc. chim.*, **6**, 998 (1939).
296. L. K. Tatt, C. G. Farmilo, *Nature*, **180**, 1288 (1957).
297. W. Poethke, P. Gebert, E. Müller, *Pharm. Zentralhalle*, **98**, 389 (1959).
298. D. C. Garratt, C. A. Johnson, C. J. Lloyd, *J. Pharm. Pharmacol.*, **9**, 914 (1957).
299. T. S. Ma, A. Becker. Unpublished work.
300. R. F. Wilson, L. J. Baye, *Talanta*, **1**, 351 (1958).
301. M. Yokoo, *Chem. Pharm. Bul. Japan*, **7**, 884 (1959).
302. B. C. Bose, H. N. De, J. H. Dalal, *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 131 (1956).
303. W. Nielsch, L. Giefer, *Z. anal. Chem.*, **171**, 401 (1959).
304. H. J. Roth, H. O. Schrimpf, *Mitt. Dtsch. Pharm. Ges.*, **30**, 22 (1960).
305. G. Eilbert, R. M. Stickel, H. M. Morgan Jr., *Anal. Chem.*, **31**, 1981 (1959).
306. A. H. Cross, D. McClaren, S. G. E. Stevens, *J. Pharm. Pharmacol.*, **11** [suppl.] 103T (1959).
307. M. Pöhml, *Mikrochim. Acta*, **1958**, 123.
308. B. J. Camp, J. A. Moore, *J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed.*, **49**, 158 (1960).
309. G. Ghezzi, *Ann. chim. Rome*, **43**, 48 (1953).
310. E. Pfeil, H. J. Goldbach, *Z. physiol. Chem.*, **302**, 263 (1955).
311. N. D. Cheronis, J. B. Entrikin. *Semimicro Qualitative Organic Analysis*. 2nd ed., New York, 1957, p. 245.
312. W. T. Hall, *Chem. Anal.*, **42**, 9 (1953).
313. E. Haberli, E. Beguin, *Pharm. Acta Helv.*, **35**, 13 (1960).
314. A. J. Shingler, J. K. Carlton, *Anal. Chem.*, **31**, 1679 (1959).
315. G. W. Rock, H. N. Wright, *Arch. Ind. Hyg. Occupational Med.*, **8**, 507 (1953).
316. F. A. Rotondaro, *J. Ass. Offic. Agr. Chemists*, **38**, 809 (1955).
317. R. Hilf, G. A. Lightbourn, F. F. Costano, *J. Lab. Clin. Med.*, **54**, 634 (1959).
318. G. L. Ploa, F. B. Hall, C. H. Hine, *J. Forensic Sci.*, **3**, 201 (1958).
319. M. Ledvina, B. Chundela, B. Večerek, K. Kácl, *Českosl. Farm.*, **4**, 386 (1955).
320. G. L. Cook, F. M. Church, *Anal. Chem.*, **28**, 993 (1956).
321. L. Gyenes, K. Szasz, *Mag. Kém. Fol.*, **61**, 393 (1955).
322. H. F. Kirkpatrick, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, **18**, 245, 338 (1945); **19**, 8, 137, 326 (1947); **20**, 87 (1949).
323. K. Habersberger, J. Zýka, *Českosl. Farm.*, **5**, 264 (1956).

324. R. Brandt, S. Rogozinsky, N. D. Cheronis, *Microchem. J.*, **5**, 215 (1961).
325. L. F. Audrieth, B. A. Ogg. *The Chemistry of Hydrazine*. New York, 1951.
326. H. T. S. Britton, E. M. Chissold, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 525.
327. H. Strache, *Monatsh.*, **12**, 524 (1891); **13**, 299 (1892).
328. R. L. Datta, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1014 (1914); **38**, 2736 (1916).
329. H. McKennis jr., J. H. Weatherby, E. P. Dellis, *Anal. Chem.*, **30**, 499 (1958).
330. T. S. Ma. In *Proceedings of the International Symposium on Microchemistry*, 1958. London, 1959, p. 156.
331. T. S. Ma, F. Mattei. Unpublished work; see F. Mattei, Master's Thesis. Brooklyn College, 1960.
332. H. Harting, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **42**, 323 (1953).
333. C. M. P. Wirth, *Dtsch. Apoth. Ztg.*, **94**, 1289 (1954).
334. S. Siggia. *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. 2nd ed., New York, 1954, p. 121.
335. F. Kaufler, W. Suchannek, *Ber.*, **40**, 524 (1907).
336. M. Yamagishi, M. Yokoo, S. Inoue, *J. Pharm. Soc., Japan*, **74**, 1283 (1954).
337. I. Kawashiro, Y. Hosogai, *Bull. Natl. Hyg. Lab. Tokyo*, **73**, 109 (1955).
338. G. F. Smith, C. S. Wolcox, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 49 (1942).
339. R. Belcher, C. Wilson. *New Methods in Analytical Chemistry*, London, 1955, p. 179.
340. M. Tatsuzawa, *Japan Analyst*, **7**, 790 (1958).
341. V. Hovorka, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **3**, 285 (1931).
342. G. S. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1325.
343. E. von Meyer, *J. Prakt. Chem.*, **36**, 115 (1887).
344. J. Rosin. *Reagent Chemicals and Standards*. New York, 1939, p. 194.
345. P. Endroi, *Mag. Kém. Fol.*, **59**, 211 (1953).
346. S. Siggia. *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. 2nd ed., New York, 1954, p. 121.
347. E. A. Haugas, B. W. Mitchell, *J. Pharm. Pharmacol.*, **4**, 687 (1952).
348. F. Jančík, O. Cinkova, J. Körbl, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **24**, 2695 (1959).
349. R. Uzel, *Casopis. Ceskoslov., Lékarnict.*, **15**, 143 (1935).
350. E. C. Olson, *Anal. Chem.*, **32**, 1545 (1960).
351. J. Cihalik, K. Terebová, *Chem. Listy*, **50**, 1774 (1956).
352. E. Schulek, K. Burger, *Talanta*, **1**, 344 (1958).
353. H. S. Gowda, G. G. Rao, *Z. anal. Chem.*, **165**, 36 (1959).
354. B. Singh, S. S. Sahota, *Anal. Chim. Acta*, **17**, 285 (1957).
355. B. Singh, *Anal. chim. acta*, **17**, 467 (1957).
356. A. Berka, *№. Zýka, Cesk. Farm.*, **5**, 335 (1956).
357. P. Spacu, G. Teodorescu, D. Gavanescu, *Bull. Inst. Politeh. Bucuresti*, **18**, 51 (1956).
358. B. H. Афанасьев, *Зав. лаб.*, **15**, 1271 (1949).
359. B. Singh, S. S. Sahota, S. Singh, *Z. Anal. Chem.*, **160**, 429 (1958).
360. А. П. Терентьев, К. С. Забродина, *ДАН СССР*, **95**, 85 (1954).
361. J. Vulterin, J. Zýka, *Chem. Listy*, **48**, 839 (1954).
362. A. Berka, J. Zýka, *Chem. Listy*, **52**, 926 (1958).
363. A. Berka, J. Zýka, *Chem. Listy*, **50**, 314 (1956).
364. I. R. Issa, R. M. Issa, *Anal. Chim. Acta*, **14**, 578 (1956); *Chemist — Analyst*, **45**, 40 (1956).
365. B. Sussella, *Chem. Ber.*, **88**, 23 (1955).
366. E. Knecht, E. Hibbert, *J. Chem. Soc.*, **125**, 1537 (1924).
367. F. Robinson, *J. Soc. Chem. Ind.*, **35**, 35 (1916).
368. J. V. Earley, T. S. Ma, *Mikrochim. Acta*, **1960**, 685.
369. J. Vulterin, J. Zýka, *Chem. Listy*, **50**, 364 (1956).
370. Л. М. Литвиненко, Д. Г. Арлозопов, В. И. Королева, *Укр. хим. ж.*, **22**, 527 (1956).
371. R. A. Rowe, L. F. Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 563 (1955).



372. N. V. Sedgwick. *Organic Chemistry of Nitrogen*. Oxford, 1910, p. 243.
373. H. McKennis jr., A. S. Yard, *Anal. Chem.*, **26**, 1960 (1954).
374. V. Scardi, V. Bonavita, *Clin. Chim. Acta*, **4**, 161 (1959).
375. J. Wagner, P. Kraus, B. Večerek, *Cesk. Farm.*, **4**, 389 (1955).
376. Y. Nagai, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **32**, 851 (1958).
377. T. Takeuchi, N. Yokouchi, K. Onoda, *Bunseki Kagaku*, **5**, 399 (1956).
378. D. M. Coulson, *Anal. Chim. Acta*, **19**, 284 (1958).
379. J. W. Baker, D. N. Bailey, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4652.
380. S. Siggia, J. G. Hanna, *Anal. Chem.*, **20**, 1084 (1948).
381. H. Roth, *Mikrochim. Acta*, **1958**, 773.
382. B. S. Karten, T. S. Ma, *Microchem. J.*, **3**, 507 (1959).
383. W. Siefken, *Annalen*, **562**, 99 (1949).
384. A. G. Williamson, *Analyst*, **77**, 372 (1952).
385. H. E. Stagg, *Analyst*, **71**, 557 (1946).
386. Э. А. Навяжская, *Хим. пром.*, **1956**, 432.
387. C. Brioux, *Ann. Chim. Anal.*, **17**, 3 (1912).
388. A. Luce, A. Doucet, *J. Pharm. Chim.*, **25**, 458 (1922).
389. L. R. Wetter, *Can. J. Biochem. Physiol.*, **33**, 980 (1955).
390. G. Jacini, M. B. Raffel, *Olii Minerali*, **33**, 97 (1956).
391. M. Morvillez, *J. Pharm. Chim.*, **30**, 236 (1924).
392. V. Mades, *Pharmacia (Estonia)*, **18**, 252 (1938).
393. A. Berka, J. Zýka, *Cesk. Farm.*, **4**, 222 (1955).
394. P. Fischer, *J. Belg. (New Ser.)*, **2**, 225 (1947).
395. H. E. Stagg, *Analyst*, **71**, 557 (1946).
396. А. Н. Панченко, Г. С. Смирнов, *ЖОХ*, **2**, 193 (1932).
397. H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1801 (1949).
398. W. E. Kemp, *Analyst*, **64**, 648 (1939).
399. L. Simet. Private communication.
400. D. J. Davidson, *J. Chem. Ed.*, **17**, 81 (1940).
401. R. E. Buckles, C. J. Thelen, *Anal. Chem.*, **22**, 676 (1950).
402. K. A. Kubitz, *Anal. Chem.*, **29**, 814 (1957).
403. H. Bank, *Chem. Ind.*, **59**, 168 (1948).
404. W. Funke, K. Hamann, *Farbe Lack*, **64**, 120 (1958).
405. H. Marcali, *Anal. Chem.*, **29**, 552 (1957).
406. S. C. Woo, T. K. Liu, *J. Chem. Phys.*, **3**, 544 (1935).
407. M. E. Bailey, V. Kirss, R. G. Spaunburgh, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 794 (1956).
408. S. S. Lord jr., *Anal. Chem.*, **29**, 497 (1957).
409. E. Lieber, C. N. R. Rao, J. Ramachandran, *Spectrochim. Acta*, **13**, 296 (1959).
410. H. B. Hass, E. F. Riley, *Chem. Rev.*, **32**, 373 (1943).
411. W. W. Becker, *Anal. Chem.*, **22**, 185 (1950).
412. R. P. Zimmerman, E. Lieber, *Anal. Chem.*, **22**, 1151 (1950).
413. W. W. Becker, W. E. Shaefer. In *Organic Analysis*, Vol 2, New York, 1954, p. 71.
414. E. Knecht, *Ber.*, **36**, 1667 (1903).
415. E. Knecht, E. Hibbert. *New Reduction Methods in Volumetric Analysis*. 2nd ed., London, 1925.
416. I. M. Kolthoff, C. Robinson, *Rec. trav. chim.*, **45**, 169 (1926).
417. S. Siggia. *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. 2nd ed., New York, 1954, p. 128.
418. R. T. Brooks, P. D. Sternglantz, *Anal. Chem.*, **31**, 561 (1959).
419. S. Maruyama, *Sci. Papers, Inst. Physics and Chem. Research, Tokyo*, **16**, 196 (1931).
420. E. Lorient, F. Nieto, *Ion*, **7**, 11 (1947).
421. L. Blom, J. Caris, *Nature*, **184**, 1313 (1959).
422. T. S. Ma, J. V. Earley, *Mikrochim. Acta*, **1959**, 129.
423. S. A. Newton jr., F. J. Stubbs, C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3384.
424. M. I. Fauth, G. W. Roecker, *Anal. Chem.*, **33**, 894 (1961).

425. C. F. van Duin, Rec. trav. chim., **39**, 578 (1920).
426. T. Callan, I. A. R. Henderson, N. Strafford, J. Soc. Chem. Ind., **39**, 86 (1920).
427. S. Suzuki, Y. Muramoto, M. Veno, T. Sugano, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 775 (1957).
428. E. Z. Dachselt, Anal. Chem., **68**, 404 (1926).
429. K. Someya, Z. anorg. allg. Chem., **169**, 293 (1928).
430. N. H. Furman, R. S. Bottei, Anal. Chem., **29**, 121 (1957).
431. R. S. Bottei, N. H. Furman, Anal. Chem., **27**, 1182 (1955).
432. H. Jucker, Anal. Chim. Acta, **16**, 210 (1957).
433. J. P. Tandon, Z. anal. Chem., **167**, 184 (1959).
434. E. D. W. S. Colver, E. B. R. Prideaux, J. Soc. Chem. Ind., **36**, 480 (1917).
435. J. G. F. Druce, Chem. News, **118**, 133 (1919).
436. L. Desvergnés, Ann. chim., **2**, 141 (1920).
437. G. Wallerius, Tek. Tid. Uppl. Kemi, **58**, 33 (1928).
438. D. Florentin, H. Vandenberghé, Bull. Soc. chim., **27**, 158 (1920).
439. A. J. Berry, C. K. Colwell, Chem. News, **112**, 1 (1915).
440. H. Limpricht, Ber., **11**, 35 (1878).
441. A. P. Sachs, J. Soc. Chem. Ind., **36**, 915 (1917).
442. S. W. Young, R. E. Swain, J. Am. Chem. Soc., **19**, 812 (1897).
443. L. E. Hinkel, E. E. Ayling, T. M. Walters, J. Chem. Soc., **1939**, 403.
444. P. C. Banerjee, J. Indian Chem. Soc., **19**, 30 (1942).
445. G. Witig-Schwachtgen, Inst. Grand-Ducal Luxembourg. Sect. Sci. Nat. Arch., **22**, 87 (1955).
446. М. В. Гапченко, О. Г. Шейнцис, Зав. лаб., **9**, 562 (1940).
447. L. Meites, Anal. Chem., **20**, 984 (1948).
448. М. В. Гапченко, Зав. лаб., **10**, 245 (1941).
449. B. N. Mitra, M. Srinivasan, Analyst, **70**, 418 (1945).
450. T. L. Cottrell, C. A. MacInnes, E. M. Patterson, Analyst, **71**, 207 (1946).
451. М. И. Перз, М. М. Лобунец, Бюлл. научн. работ Киевского гос. ун-та, химия, **2**, 45, 73 (1936); **3**, 37, 43 (1937).
452. М. М. Лобунец, Бюлл. научн. работ Киевского гос. ун-та, химия, **2**, 81 (1936); **3**, 71 (1937); **4**, 23, 41 (1939); Z. anal. Chem., **128**, 279 (1948).
453. S. Mushi, J. Chem. Soc. Japan, **66**, 38 (1945).
454. E. Waltheuis, S. Kolk, L. Schaap, Anal. Chem., **26**, 1238 (1954).
455. М. М. Лобунец, Зав. лаб., **7**, 872 (1938).
456. B. Buděšinský, Chem. Listy, **50**, 1931 (1956).
457. А. К. Руженцова, Н. С. Горячева, ДАН СССР, **81**, 849 (1951).
458. F. Zinneke, Angew. Chem., **64**, 220 (1952).
459. B. M. Margosches, W. Kirsten, E. Scheinost, Ber., **56**, 1943 (1923).
460. P. R. W. Baker, Analyst, **80**, 481 (1955).
461. T. S. Ma, R. E. Lang, J. D. McKinley jr., Mikrochim. Acta, **1957**, 368.
462. V. B. Ehlers, J. W. Sease, Anal. Chem., **31**, 16 (1959).
463. J. M. Kruse, Anal. Chem., **31**, 1854 (1959).
464. J. S. Fritz, N. M. Lisicki, Anal. Chem., **23**, 589 (1951).
465. Н. Вокманн, Е. Мейер, Naturwis., **40**, 242 (1953).
466. J. S. Fritz, A. J. Moye, M. J. Richard, Anal. Chem., **29**, 1685 (1957).
467. R. D. Sarson, Anal. Chem., **30**, 932 (1958).
468. М. М. Лобунец, Е. Н. Гортинска, Бюлл. научн. работ Киевского гос. ун-та, химия, **4**, 37 (1939).
469. I. Sakataki, H. Ishikawa, R. Nakamura, Japan Analyst, **6**, 626 (1957).
470. L. R. Jones, J. A. Riddick, Anal. Chem., **28**, 1137 (1956).
471. Б. И. Кисин, С. А. Воробейчиков, патент СССР, 56179 (1939).
472. Б. И. Кисин, патент СССР, 58088 (1940).
473. W. C. Core, J. Varab, J. Am. Chem. Soc., **38**, 2552 (1916).
474. P. J. Elving, W. R. McElroy, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **14**, 84 (1942).

475. T. S. Ma, B. Scheinthal. Unpublished work; see B. Scheinthal. Master's Thesis. Brooklyn College, 1961.
476. K. D. Lehmsstedt, O. Zumstein, Ber., 58, 2024 (1925); 60, 1910 (1927).
477. E. C. S. Jones, J. Kenner, J. Chem. Soc., 1932, 711.
478. M. Yokoo, Pharm. Bull. Japan, 6, 64 (1958).
479. R. Clauser, Ber., 34, 889 (1901).
480. S. Ohashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 537 (1955).
481. T. Takagi, N. Hyashi, J. Chem. Soc. Japan, 78, 445 (1957).
482. H. Hörmann, J. Lamberts, G. Fries, Z. physiol. Chem., 306, 42 (1956).
483. H. C. Brown, E. J. Mean, B. C. S. Rao, J. Am. Chem. Soc., 77, 6209 (1955).
484. C. E. Vanderzee, W. F. Edgell, Anal. Chem., 22, 572 (1950).
485. R. S. Juvet jr., M. C. Twickler, L. C. Afremow, Anal. Chim. Acta, 22, 87 (1960).
486. L. Erdey, L. Polos, Z. Gregorowicz, Talanta, 3, 6 (1959).
487. L. R. Jones, J. R. Riddick, Anal. Chem., 24, 1533 (1952).
488. F. J. Bandelin, R. E. Pankratz, Anal. Chem., 30, 1435 (1958).
489. E. W. Scott, J. F. Treon, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12, 189 (1940).
490. F. Turba, R. Haul, R. Uhlen, Angew. Chem., 61, 74 (1949).
491. J. R. Cohen, A. P. Altshuller, Anal. Chem., 31, 1638 (1950).
492. L. R. Jones, J. A. Riddick, Anal. Chem., 28, 254 (1956).
493. И. М. Коренман, А. М. Фишер, Зав. лаб., 14, 1058 (1948).
494. F. L. English, Anal. Chem., 20, 745 (1948).
495. T. Urbanski, S. Kwiatowska, W. Kutkiewicz, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim., 7, 397 (1959).
496. J. P. Neotis, J. W. Cavett, Anal. Chem., 31, 1977 (1959).
497. C. C. Porter, Anal. Chem., 27, 805 (1955).
498. F. M. Freeman, Analyst, 81, 299 (1956).
499. K. Cruse, R. Mittag, Z. anal. Chem., 131, 273 (1950).
500. И. В. Куликов, С. У. Панова, ЖОХ, 2, 736 (1932).
501. R. Stöhr, F. Scheibl, Mikrochem., 36, 362 (1951).
502. S. Okuma, Pharm. Soc. Japan, 75, 1342 (1955).
503. V. Anger, Mikrochim. Acta, 1960, 58.
504. I. M. Kolthoff, J. Lingane, Polarography. 2nd ed., New York, 1952, p. 746.
505. P. J. Elving, E. C. Olson, J. Am. Chem. Soc., 79, 2697 (1957).
506. N. Radin, T. DeVries, Anal. Chem., 24, 971 (1952).
507. R. Miguel, A. Condylis, Bull. Soc. chim. France, 1955, 236.
508. W. Kemula, D. Sybilska, Chem. Anal. Warsaw, 4, 123 (1959).
509. W. A. Schroeder, P. E. Wilcox, K. N. Trueblood, A. O. Dekker, Anal. Chem., 23, 1740 (1951).
510. R. N. Jones, G. D. Thorn, Can. J. Res., 27, 828 (1949).
511. N. Oi, K. Miyazaki, J. Pharm. Soc. Japan, 77, 1027 (1957).
512. N. D. Cheronis, J. B. Entrikin. Semimicro Qualitative Organic Analysis. 2nd ed., New York, 1957.
513. P. P. T. Sah, T. S. Ma, J. Chinese Chem. Soc., 2, 159 (1934); Rec. trav. chim., 58, 453 (1939).
514. M. Gutterson, T. S. Ma, Mikrochim. Acta, 1960, 1.
515. O. Cerri, A. Spialtini, V. Gallo, Pharm. Acta Helv., 34, 13 (1959).
516. D. D. van Slyke, G. E. Cullen, J. Biol. Chem., 19, 211 (1914).
517. A. E. Sobel, A. Hirschman, L. Besman, Anal. Chem., 19, 927 (1947).
518. T. S. Ma, R. Breyer, Microchem. J., 4, 484 (1960).
519. M. H. Swann, G. G. Esposito, Anal. Chem., 28, 1984 (1956).
520. L. Rosenthaler, Pharm. Ztg.-Nache, 88, 252 (1952).
521. Z. Toth, I. Krasznai, Mag. Kém. Fol., 65, 289 (1959).
522. K. Wölfel, Z. Anal. Chem., 90, 170 (1932).
523. Б. Н. Афанасьев, Зав. лаб., 16, 1011 (1950).
524. B. Singh, A. Singh, M. Singh, Research Bull., East Punjab Univ., 30, 55 (1953).
525. А. Ф. Самойлов, Лабораторная практика, 13, 1, 23 (1938); 15, 21 (1939).

526. A. L. Glass, *Chemist-Analyst*, **43**, 104 (1954).  
 527. A. Oriol, *Bull. Soc. chim. biol.*, **21**, 1337 (1939).  
 528. R. L. Stehle, *J. Bio. Chem.*, **51**, 89 (1922); P. Menaul, *J. Bio. Chem.*, **51**, 87 (1922).  
 529. A. Ronzio, M. Sharrah, *Microchem. J.*, **6**, 233 (1962).  
 530. D. D. van Slyke, *J. Bio. Chem.*, **9**, 185 (1911).  
 531. E. Ninagawa, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **59**, 1227 (1956).  
 532. T. Zerewitinoff, *Ber.*, **41**, 2233 (1908).  
 533. C. P. A. Kappelmeier, *Paint, Oil a. Chem. Rev.*, **3**, 8, 48 (1948).  
 534. P. P. Grad, R. J. Dunn, *Anal. Chem.*, **25**, 1211 (1953).  
 535. G. Widmer, *Kunststoffe*, **46**, 359 (1956).  
 536. A. Boivin, *Bull. Soc. chim. biol.*, **8**, 456 (1926).  
 537. F. W. Allen, J. M. Luck, *J. Biol. Chem.*, **82**, 693 (1929).  
 538. J. F. Barrett, F. B. Jones, *Biochem. J.*, **26**, 1246 (1932).  
 539. F. Lippich, *Z. physiol. Chem.*, **90**, 124 (1914).  
 540. R. C. Dickenman, B. Crafts, B. Zak, *Am. J. Clin. Path.*, **24**, 981 (1954).  
 541. P. Elodi, *Acta Phys. Hung.*, **6**, 225 (1954).  
 542. H. L. Rosenthal, *Anal. Chem.*, **27**, 1980 (1955).  
 543. M. Murayama, *J. Lab. Clin. Med.*, **39**, 795 (1952).  
 544. S. Adachi, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **30**, 126 (1956).  
 545. S. Okuma, *J. Pharm. Soc. Japan*, **75**, 1291 (1955).  
 546. G. W. Watt, J. D. Chresp, *Anal. Chem.*, **26**, 452 (1954).  
 547. R. E. Cline, R. M. Fink, *Anal. Chem.*, **28**, 47 (1956).  
 548. F. Jančík, B. Kakáč, V. Vaniček, *Chem. Listy*, **12**, 2181 (1958).  
 549. M. H. Swann, G. G. Esposito, *Anal. Chem.*, **30**, 107 (1958).  
 550. G. Fenich, A. Tommasini, *Bull. chim. farm.*, **91**, 391 (1952).  
 551. E. M. Abrahamson, *Am. J. Clin. Path.*, **26**, 103 (1956).  
 552. M. J. Pro, B. A. Nelson, A. P. Mathers, *J. Ass. Offic. Agr. Chemists*, **40**, 309 (1957).  
 553. W. Brandt, *Mikrochem.*, **22**, 181 (1937).

## ГЛАВА 9

### СЕРСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

За небольшим исключением эта глава касается всех органических функциональных групп, содержащих элемент серы. Как отмечалось выше, изотиоцианатная функция рассматривается как функция азота. Сульфиты и сульфаты рассматриваются как соли в числе кислородных функций.

Сера и кислород принадлежат к одной и той же группе периодической системы, и, естественно, многие функции серы аналогичны кислородным функциям. Однако аналитический метод, разработанный для кислородной функции, может оказаться непригодным для ее серосодержащего аналога. Сера образует также целый ряд функциональных групп, не имеющих аналогов среди кислородных функций.

Для удобства материал этой главы распределен по следующим разделам:

- I. меркапто-функция;
- II. сульфидная и дисульфидная функции;
- III. сульфиновая и сульфо-функции;
- IV. сульфамидная функция;

- V. сульфоксидная и сульфонная функции;
- VI. тиоцианатная и тиомочевинная функции;
- VII. функции ксантогеновых кислот, сложных эфиров тиокислот и дитиокарбаматов.

## I. МЕРКАПТО-ФУНКЦИЯ

### A. Общие сведения

Меркапто-функция—SH является сернистым аналогом гидроксильной функции. Ее называют также тиольной и сульфгидрильной группой. Соединения, содержащие эту функцию, называют меркаптанами, тиолами, тиоспиртами и тиофенолами. Методы определения меркапто-функции можно классифицировать на следующие категории: а) методы, основанные на образовании нерастворимых или недиссоциирующих меркаптидов металлов; б) методы, основанные на окислении группы —SH; в) газометрические методы; г) разные методы, в число которых входят такие, как алкалометрия, реакции с коллоидальной серой, хлористым винилом и другими реагентами.

### Б. Титриметрические методы, основанные на образовании меркаптидов

**1. Реакция с ионами серебра.** Соединения, содержащие меркапто-функцию, реагируют с нитратом серебра, при этом осаждаются меркаптиды серебра:



Кункель с сотр.<sup>1</sup> определяли алкилтиолы в углеводородных растворах титрованием спиртовым раствором нитрата серебра, содержащим некоторое количество аммиака, пользуясь дитизонатом аммония в качестве индикатора. Некоторые исследователи<sup>2-5</sup> рекомендуют добавлять к образцу известное количество нитрата серебра с последующим обратным титрованием избытка реагента роданидом аммония в присутствии ионов железа. Для микроопределения рекомендуется электрометрическое титрование, если только имеется необходимое оборудование. Амперометрическое титрование меркаптанов с вращающимся платиновым электродом было предложено Кольтгоффом с сотр.<sup>6-7</sup> Этот метод чрезвычайно чувствителен, было показано, что он дает точные результаты в масштабе микрограммов<sup>8-10</sup>. Реакционную смесь нужно защищать от воздуха, так как возможно окисление меркаптана, что приводит к заниженным результатам<sup>11</sup>. Визинальные амино- и карбоксильные группы могут давать завышенные результаты<sup>12</sup>. Удобный прибор для амперометрического титрования, пригодный для определения меркапто-функции в масштабе 0,1 мг-эква<sup>13</sup>, показан на рис. 9.1. Раствор образца помещают в стакан емкостью

100 мл, закрытый куском картона, через который проходят микробюретка, капельный ртутный и стеклянный электроды и трубка для подачи азота. Провода от электродов подсоединяют к полярографу. Методика определения приведена в примере 50 в гл. 13.

Имеется описание потенциометрического титрования меркапто-функции спиртовым раствором нитрата серебра<sup>14, 15</sup>; титрование проводят в буферном растворе. Карчмер<sup>16</sup> сообщает, что элементарная сера мешает определению (образуются полисульфиды щелочного металла). Точность анализа можно повысить, если работать в менее щелочной среде и титровать в токе азота.

**2. Реакция с ионами ртути.** Меркаптаны образуют нерастворимые или недиссоциирующие смешанные соли с соединениями ртути (II). Например, реакция между алкилмеркаптаном и хлоридом ртути (II)<sup>17</sup> проходит следующим образом:



Стриккс и Чакраварти<sup>18</sup> описали методику амперометрического титрования для определения меркапто-групп в биологических материалах с использованием этилмеркурхлорида в качестве титранта. Было показано, что этот реагент лучше хлорида ртути (II), так как последний образует комплекс с глутатионом. Фриц и Палмер<sup>19</sup> титровали образцы порядка 0,3—1 мг-экв раствором перхлората ртути (II) потенциометрически или с тиокетоном Михлера в качестве индикатора.

Кулонометрический метод определения меркаптанов предложили Пржибылович и Роджерс<sup>20</sup>. Ионы ртути генерируются электролитически и происходит следующая реакция:



Методы, описанные выше, пригодны для перевода в масштаб 0,1 мг-экв. Следует иметь в виду, что дисульфиды мешают определению (см. раздел II этой главы), а сульфиды не вызывают помех.

## В. Титриметрические методы, основанные на окислении

**1. Окисление иодом.** Некоторые исследователи<sup>21—23</sup> пользовались для определения меркапто-функции титрованным раствором иода. На образец действуют отмеренным объемом 0,1 н. раствора иода, а избыток реагента обратно оттитровывают 0,1 н. раствором

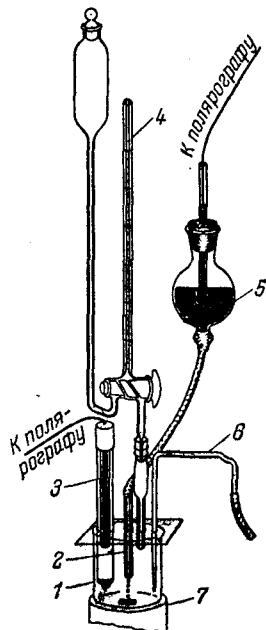
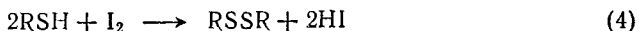


Рис. 9.1. Прибор для амперометрического титрования:

1 — стакан; 2 — капельный ртутный электрод; 3 — каломельный стеклянный электрод; 4 — микробюретка; 5 — уравнительный сосуд с ртутью; 6 — вводная трубка для азота; 7 — магнитная мешалка.

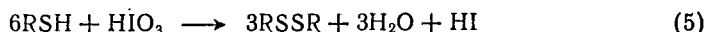
тиосульфата натрия в присутствии крахмала. В основе расчетов аналитических результатов лежит следующее уравнение:



Однако Кольтгофф и Харрис<sup>24</sup> показали, что это стехиометрическое соотношение соблюдается только для первичных меркаптанов. Третичные меркаптаны реагируют с иодом в соотношении 1 моль на 1 моль и дают сульфенилиодиды.

Так как 0,01 н. растворы иода плохо сохраняются, для иодометрического определения меркапто-групп в масштабе 0,1 мг-экв рекомендуются микрометоды, обсуждаемые в следующем разделе.

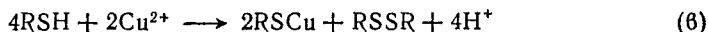
**2. Окисление иодатом или броматом калия в присутствии иодидов или бромидов.** Меркаптаны можно определять, растворяя их в метаноле, смешивая с уксусной кислотой и иодидом калия с последующим титрованием раствором иодата калия. Появление свободного иода указывает на конечную точку титрования. Микрометодика<sup>25</sup> определения, основанная на реакции:



приведена в примере 22 в гл. 12.

Виллемар и Фабр<sup>26</sup> исследовали электрометрическое определение меркаптанов титрованием образца раствором бромата калия в присутствии иодида или бромида. В точке эквивалентности происходит скачок силы тока на 25 мка, если пользоваться 0,1 н. раствором титранта, и только на 1,5 мка при титровании 0,01 н. раствором.

**3. Окисление ионами меди(II).** Ионы меди(II) окисляют меркапто-функцию, при этом образуется меркаптид меди(I) и дисульфид:



В качестве титрантов при определениях в макромасштабе были использованы растворы ацетата<sup>27</sup>, олеата<sup>28</sup>, сульфата<sup>29</sup> и алкилфталата<sup>30</sup> меди(II). Конечную точку титрования определяли по появлению синей окраски за счет избытка ионов меди(II)<sup>28, 30</sup> или по образованию нерастворимого желтого осадка меркаптида меди<sup>29</sup>. Однако оба способа неприемлемы при работе с 0,01 н. раствором реагента. Рот<sup>31</sup> предложил следующий непрямой микрометод. На образец действуют избытком бутилфталата меди(II), растворенного в смеси, содержащей уксусную кислоту и амиловый или бутиловый спирт или углеводород. После выдерживания реакционной смеси в течение 5 мин избыток ионов меди(II) определяют, действуя иодидом калия и титруя выделившийся иод 0,01 н. раствором тиосульфата натрия. По Эллису<sup>27</sup>, часть выделившегося иода окисляет меркаптид в соответствующий дисульфид. Поэтому тиосульфатом натрия титруется только остающийся после этого иод.

## Г. Газометрические методы

Водородный атом меркапто-функции достаточно подвижен и может реагировать с реактивом Гриньяра (см. табл. 11.5). Гилмен и Нельсон<sup>32</sup> сообщают, что меркаптаны реагируют также с тетраэтилсвинцом и триэтилвисмутом, на которые спирты, амины и ацетилены не действуют. Однако сведений о микроаналитическом использовании этих реакций не имеется.

Ишии<sup>33</sup> предложил газометрический метод определения меркапто-групп, основанный на каталитическом действии меркаптанов на реакцию между азидом натрия и иодом, дающую газообразный азот. Этот метод не пригоден для перевода в масштаб 0,1 мг-экв. Кроме того, следует иметь в виду, что эту реакцию катализируют и другие функции серы<sup>34</sup>.

## Д. Разные методы

**1. Алкалометрические методы.** Хопкинс и Смит<sup>35</sup> показали, что меркаптаны можно количественно извлекать из нефтяных погоней раствором аминоэтилата натрия в этилендиаминах. Это указывает на возможность определения меркапто-функции как кислоты путем неводного титрования (см. раздел I в гл. 11).

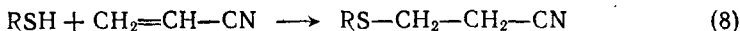
Предложен<sup>36</sup> метод определения меркапто-групп за счет специфического смещения протона. На образец действуют иодацетамидом при  $pH = 9$  и оттитровывают полученную кислоту.

**2. Реакция с коллоидальной серой.** Меркапто-функция выделяет сероводород под действием коллоидальной серы при  $pH = 7$  и температуре  $30^\circ C$ <sup>37-39</sup>:



Сероводород можно отогнать в токе азота, поглотить раствором ацетата цинка и определить иодометрически.

**3. Реакция с акрилонитрилом.** Для определения тиоспиртов и тиофенолов Обтемперанская и соавт.<sup>40</sup> предложили макрометод, основанный на реакции присоединения меркапто-функции к акрилонитрилу:



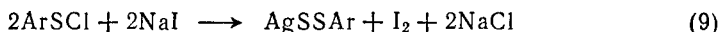
На образец действуют избытком акрилонитрила в диоксане. Через 5 мин прибавляют сульфит натрия и выделившуюся щелочь титруют 0,1 н. соляной кислотой. Этот метод не был испытан в микромасштабе.

**4. Использование метода меченых атомов.** Меркапто-группы в муке определялись с помощью иодозобензоата и радиоактивного иода<sup>41</sup>. Использовался иодид натрия, содержащий радиоактивный иод. Выделяющийся свободный иод поглощали крахмалом, а затем избыток иодида натрия определяли в жидкой фазе над осадком с помощью счетчика Гейгера. Этот метод пригоден для анализа в масштабе микрограммов.



**5. Специальный метод определения аминотиофенола.** Ружичка<sup>42</sup> сообщил, что 2-аминотиофенол количественно восстанавливает этоксириезазурин в 4 н. соляной кислоте. В конечной точке титрования окраска переходит из красной в зеленовато-синюю. Этот метод определения аминотиофенолов специфичен и неприменим к другим меркаптосоединениям. Присутствие аминотиофенолов мешает определению.

**6. Специальный метод определения сульфенилгалогенидов.** Сульфенилгалогениды R—SX являются галогенпроизводными меркаптанов. Метод определения некоторых ароматических сульфенилгалогенидов был предложен Харашем и Вальдом<sup>43</sup>. Образец (1,5 мг-экв) растворяют в безводном растворителе и добавляют раствор иодида натрия в ледяной уксусной кислоте:



После выделения иода добавляют воду и отмеренный объем титрованного раствора тиосульфата натрия. Избыток тиосульфата натрия обратно оттитровывают раствором иода. Следует иметь в виду, что реакция, представленная уравнением (9), проходит до конца только в безводной среде. Метод не был испытан в микромасштабе.

## Е. Колориметрические методы

Меркаптаны определялись колориметрически с помощью фосфорновольфрамовой кислоты<sup>44</sup>, азотистой кислоты<sup>45</sup>,<sup>46</sup>, нитроприсида натрия<sup>47</sup>, *n*-хлормеркурбензоата<sup>48</sup>, 1-(4-хлормеркурфенилазо)-2-нафтола<sup>49</sup> и 2,6-дибром-*n*-бензохинонхлоримина<sup>50</sup>. Если в качестве колориметрического реагента для определения цистеина используется 2,4-динитрофторбензол<sup>51</sup>, то при значениях рН < 5,5 реагирует только меркапто-группа с образованием 5-(2,4-динитрофенил)-цистеина, имеющего максимум поглощения при 320 нм. Меркаптосоединения реагируют с фторпирувиновой кислотой с образованием продуктов, поглощающих при 265—275 нм. Если первичная амино-группа находится в альфа- или бета-положении, то максимум поглощения смещается к 300 нм, а молярная экстинкция возрастает в 10 раз<sup>52</sup>. Меркапто-группы можно определять по степени уменьшения пиков поглощения при 300 нм под действием *N*-этилимида малеиновой кислоты<sup>53</sup> при рН = 6. Это происходит в связи с разложением реагента<sup>54</sup>. При действии *N*-этилимида малеиновой кислоты в щелочном растворе меркаптаны дают красное окрашивание<sup>55</sup>. Реакция меркапто-функции с коллоидальной серой, ведущая к выделению сероводорода (см. раздел I-Д-2 этой главы), может быть использована и для колориметрических определений<sup>56</sup>. Сероводород поглощают раствором ацетата цинка и, добавив *n*-аминодиметиланилин и хлорид железа(III), получают метиленовый синий.

## II. СУЛЬФИДНАЯ И ДИСУЛЬФИДНАЯ ФУНКЦИИ

### А. Общие сведения

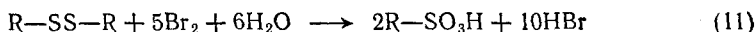
Сульфидная функция—S—представляет собою атом серы, связанный с двумя углеродными атомами. Дисульфидная функция—S—S—состоит из двух атомов серы, каждый из которых связан с углеродным атомом. Алифатические сульфиды называют диалкилсульфидами или тиоэфирами, а алифатические дисульфиды—диалкилдисульфидами. Обзор количественных методов определения некоторых органических сульфидов опубликовали Сиз с сотр.<sup>56</sup> Хаббард с сотр.<sup>57</sup> проверили четыре известных метода определения дисульфидов в макромасштабе.

### Б. Титриметрические методы, основанные на окислении

1. Окисление бромом. Наиболее популярные методы определения сульфидной и дисульфидной функций основываются на окислении бромом. В числе предложенных реагентов имеются бромная вода<sup>58</sup>, электролитически генерируемый бром<sup>59</sup> и бромид-броматная смесь<sup>60</sup>. Конечную точку титрования определяли амперометрически<sup>59</sup>, потенциметрически<sup>61</sup>, иодометрически<sup>62</sup> или по цвету брома<sup>60</sup>. Интересно отметить противоречивые сведения о продуктах этой реакции. Так, сообщалось, что окисление дисульфидов бромом дает сульфонилбромид<sup>63-65</sup>:

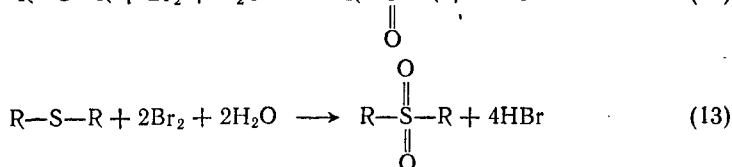
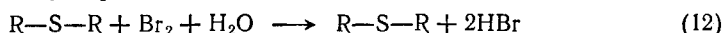


или сульфокислоту<sup>66</sup>:



При расчете аналитических результатов согласно любому из этих двух уравнений расхождений не получается, так как количество поглощаемого брома в обоих случаях одинаково. Однако было показано, что некоторые дисульфиды, такие, как аллилпропилдисульфид<sup>67</sup> и бис(диалкилтиокарбамил)дисульфиды<sup>68</sup> дают при окислении сульфат-ионы.

Имеются сообщения, что сульфиды образуют либо сульфоксиды<sup>58, 61</sup>, либо сульфоны<sup>62, 66</sup>:



Поэтому стехиометрию аналитической реакции в условиях проведения данного метода необходимо выяснять по чистым известным соединениям, прежде чем пытаться определять неизвестные вещества. Сиггия и Эдсберг<sup>60</sup> утверждают, что применение бромид-

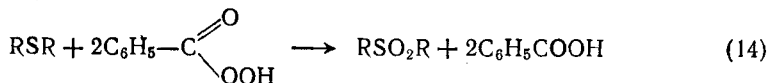
броматной смеси ведет к окислению только до стадии сульфоксидов, а Готье и Мэйяр<sup>69</sup> указывают на завышенные результаты при работе этим методом за счет образования сульфонов.

Некоторыми исследователями было предложено бромометрическое микроопределение сульфидов<sup>65, 70</sup> и дисульфидов<sup>64, 65</sup> с помощью 0,01—0,02 н. раствора бромата калия в качестве титранта. Методики<sup>71</sup>, пригодные для определений в масштабе 0,1 мг-экв, приведены в примере 23 в гл. 12. По одной из методик образец растворяют в разбавленной кислоте, добавляют бромид натрия и титруют 0,03 н. раствором бромата калия до появления свободного брома. По другой методике к подкисленному раствору, содержащему образец и бромид натрия, добавляют известное избыточное количество бромата калия и по завершении окисления избыток бромата определяют иодометрически.

Титриметрический метод определения сульфидов, в котором применяется экстракция с последующей алкалиметрией, предложили Сэмпи, Слэгл и Рейд<sup>58</sup>. Образец растворяют в 50 мл бензола, прибавляют равный объем воды и прикапывают насыщенный раствор брома до тех пор, пока окраска брома в реакционной смеси не перестанет исчезать. Реакция проходит, как показано в уравнении (12). После отделения водного слоя бензольный слой промывают водой для извлечения растворенной в нем бромистоводородной кислоты. Соединенные водные слои титруют раствором гидроксида натрия. Этот метод не пригоден для микроанализа.

**2. Окисление гипохлоритом натрия.** Лейч<sup>72</sup> описал хлорометрическое окисление сульфидных групп. Органические сульфиды определяют с помощью 0,1 н. раствора гипохлорита натрия. Перевод этого метода в микромасштаб затруднителен, так как 0,01 н. раствор гипохлорита натрия очень неустойчив.

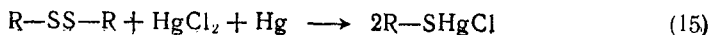
**3. Окисление надбензойной кислотой.** Левин<sup>73</sup> предложил макрометод определения сульфидов с помощью надбензойной кислоты. На образец действуют известным объемом 0,2 н. раствора надбензойной кислоты в хлороформе, при этом сульфид окисляется в сульфон:



Избыток надбензойной кислоты определяют иодометрически (см. раздел VI гл. 7). Этот метод не рекомендуется переводить в микромасштаб из-за неустойчивости реагента.

## **В. Методы определения дисульфидов, основанные на осаждении**

**1. Титрование ионами ртути или серебра.** Дисульфидная функция реагирует с хлоридом ртути (II) в присутствии металлической ртути, при этом выделяется осадок:



Имеется описание амперометрического определения органических дисульфидов с помощью хлорида ртути(II)<sup>74, 75</sup> и этилмеркурхлорида<sup>76</sup> в качестве титранта. Потенциометрическое определение дисульфидной функции с помощью титрованного раствора нитрата серебра описали Сесил и Мак-Фи<sup>77</sup>. Оба метода могут быть использованы в микромасштабе и их применяют для определения дисульфидных групп в присутствии сульфида, но следует иметь в виду, что меркапто-группы мешают анализу (см. раздел I-Б-2 этой главы).

**2. Реакции с плюмбитом натрия или *o*-оксимеркурбензойной кислотой.** Для определения дисульфидов было предложено два метода, основанных на расщеплении связи S—S. Линнарц и Миддлдорф<sup>78</sup> пользовались в качестве реагента титрованным раствором плюмбита натрия. Образующиеся меркаптит свинца и сульфид отфильтровывали, а избыток ионов свинца осаждали в виде сульфата свинца. Последний растворяли в растворе ацетата аммония и титровали раствором молибдата аммония с таннином в качестве индикатора.

Вронский<sup>79</sup> нагревал дисульфид с гидроокисью натрия и измерял объем 0,03 н. раствора *o*-оксимеркурбензойной кислоты, вступающей в комплекс с полученными сульфидами. Затем избыток реагента обратно оттитровывал тиогликолевой кислотой. Эти методы не проверялись.

### Г. Определение дисульфидов, основанное на восстановлении

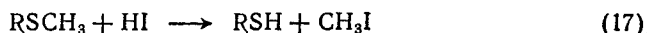
Дисульфидную функцию можно количественно восстановить в меркапто-функцию:



В качестве восстановителя применяли амальгаму цинка<sup>80</sup>, сульфит натрия<sup>81</sup> и борогидрид натрия<sup>82</sup>. Получающийся меркаптан определяют подходящим методом (см. раздел I этой главы). Методика определения в масштабе 0,1 мг-экв с использованием амальгамы цинка приведена в примере 52 в гл. 13.

### Д. Специальные методы

**1. Определение некоторых тиоэфиров.** Тиоэфиры, содержащие метильную или этильную группу, можно определять в виде метил- и этилиодидов соответственно, которые образуются при нагревании тиоэфиров с иодистоводородной кислотой:\*



\* Вместо иодистоводородной кислоты можно брать смесь иодида калия и ортофосфорной кислоты. См. В. А. Климова, К. С. Забродина, Н. Л. Шитикова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1137 (1968). — *Прим. ред.*

Микроопределения можно проводить в приборе для анализа алкоксильной группы (см. раздел V гл. 6). Прибор для микроопределения метилтио-группы был описан Голашеком, Либом и Мерцем<sup>83</sup>. Работая с этим прибором, необходимо использовать иодометрический метод, так как при анализе по весовому методу может образоваться некоторое количество газообразных сернистых соединений, которые перейдут в поглотитель и вызовут осаждение сульфида серебра. Высшие алкильные группы, связанные с серой, также отщепляются иодистоводородной кислотой. Однако из-за высокой температуры кипения образующегося иодистого алкила окончание определения следует проводить методом газо-жидкостной хроматографии (см. пример 52 в гл. 13).

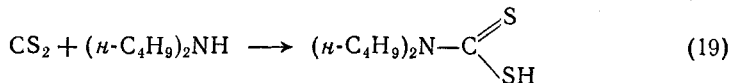
Согласно Дювинье<sup>84</sup>, бензильная группа, связанная с серой, отщепляется при действии натрия в жидком аммиаке. Возможно, что эту реакцию удастся приспособить для целей количественного анализа.

**2. Определение тиоацеталей.** Готье и Мэйяр<sup>55</sup> предложили следующий метод определения тиоацеталей. Образец растворяют в смеси уксусной кислоты, воды и соляной кислоты. Раствор нагревают до 30—40 °С и титруют 0,1 н. раствором смеси бромид и бромата калия до появления желтой окраски. Интересно отметить, что окисление останавливается на стадии образования дисульфида:



**3. Определение дисульфидной функции за счет специфического смещения протона<sup>86</sup>.** На образец действуют иодацетамидом при  $pH = 9$  и оттитровывают образующуюся кислоту. Следует помнить, что меркапто-группы также определяют этим методом (см. раздел I-Д-1 этой главы).

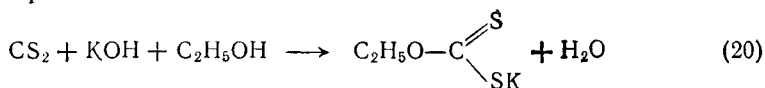
**4. Определение сероуглерода.** *а. Конверсия в дитиокарбаминую кислоту.* Сероуглерод реагирует со вторичными аминами, образуя дитиокарбаминую кислоту. Ромовачек<sup>87</sup> предлагает проводить определение сероуглерода с последующим титрованием продукта реакции 0,5 н. раствором гидроокиси натрия до конечной точки титрования по тимолфталенину. Для микроопределений лучше пользоваться раствором ди-*n*-бутиламина в ацетоне. Реакция идет по уравнению:



Образующуюся ди-*n*-бутилдитиокарбаминую кислоту можно определять титрованием электролитически генерируемой ртутью<sup>88</sup>.

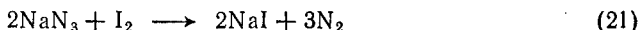
*б. Конверсия в ксантогенат.* Сероуглерод количественно превращается в ксантогенат калия при действии безводного спиртового

раствора гидроокиси калия:



Продукт реакции можно определять титрованием раствором иода с крахмалом в качестве индикатора<sup>89</sup> (см. раздел VII-Б-1 этой главы). Джонсон<sup>90</sup> описал весовой метод, в котором ксантогенат осаждают в виде медной соли. Осадок собирают на фильтре, прокаливают и взвешивают окись меди.

*в. Каталитическое действие на реакцию азиды натрия с иодом.* Курзава и Мейбаум<sup>91</sup> предложили метод определения 0,05—2 мг сероуглерода, основанный на его каталитическом воздействии на реакцию азиды натрия с иодом:



Отмеренный объем титрованного раствора иода прибавляют к образцу, смешанному с азидом натрия. Затем избыток иода оттитровывают. Количество поглощенного иода пропорционально количеству сероуглерода. Недостатком этого метода является неспецифичность: многие сернистые соединения проявляют такое же каталитическое действие<sup>92, 93</sup>.

**5. Определение сероокиси углерода.** Сероокись углерода по строению подобна сероуглероду, но требует иного метода анализа. Согласно Брюссю с сотр.<sup>94</sup>, сероокись углерода лучше всего растворить в спиртовом растворе этаноламина и титровать потенциометрически раствором нитрата серебра.

**6. Определение тиофена.** Тиофен можно рассматривать как циклический сульфид. Подобно диалкилсульфидам тиофен реагирует с солями ртути, осаждая содержащие этот металл производные. Шпильман и Шотц<sup>95</sup> описали метод, в котором образец растворяют в бензоле и встряхивают с сульфатом ртути в течение 3 ч. Осадок собирают на фильтре, промывают горячей водой, сушат при 110°C и взвешивают. Содержание тиофена определяют в расчете на  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S} \cdot (\text{HgO})_2 \cdot (\text{HgSO}_4)_2$ . В методе, предложенном Клакстоном и Хоффертом<sup>96</sup>, для осаждения тетраацетоксимеркуртиофена используется ацетат ртути. После фильтрования осадок растворяют в царской водке, которая окисляет при этом серу в сульфат. Ртуть удаляют в виде основной окиси ртути добавлением водного аммиака. Сульфат в растворе определяют весовым методом в виде сульфата бария.

## Е. Колориметрические и физические методы

Алифатические сульфиды реагируют с иодом, образуя комплексы, дающие специфическую полосу поглощения в ультрафиолетовой области спектра при длине волны, приблизительно равной 308 *нм*. Этот факт был использован для количественного

анализа<sup>97</sup>. Дисульфиды определяли колориметрически с помощью фосфорномолибденовой кислоты<sup>98</sup>. Сероуглерод образует желтый диэтилдитиокарбамат меди при действии диэтиламина и ацетата меди(II). На основе этой реакции было предложено несколько колориметрических методов анализа<sup>99-101</sup>. Тиофен обычно определяют по синему продукту реакции с изатином и концентрированной серной кислотой в присутствии азотной кислоты<sup>102</sup> или сульфата железа(III)<sup>103</sup>.

В литературе имеются сведения о полярографических исследованиях сульфидов<sup>104</sup> и дисульфидов<sup>105</sup>. Если дисульфидная функция связана с алкильным радикалом, ее потенциал восстановления равен  $-1,25$  в, если с фенильным радикалом, то потенциал равен  $-0,5$  в.

### III. СУЛЬФИНОВАЯ И СУЛЬФО-ФУНКЦИИ

#### А. Общие сведения

Сульфиновая  $R-SO-$  и сульфо  $R-SO_2-$  функции характеризуются непосредственной связью углерода с серой и только одним углеводородным радикалом, связанным с атомом серы, к которому, в свою очередь, присоединен один или более кислородных атомов. Эти две функции выводятся из сульфиновой кислоты и из сульфокислот соответственно; их называют также сульфинильной и сульфонильной группами. Ароматические сульфокислоты являются важными промежуточными соединениями в производстве красителей. Многие алкиларилсульфонаты обладают поверхностно-активными свойствами. Обзор методов анализа алкилбензосульфоноватов был опубликован Вланком<sup>106</sup>. Следует иметь в виду, что сульфоноваты представляют собою соли металлов, а сульфоноватные масла являются сложными эфирами серной кислоты.

#### Б. Алкалиметрические методы

Сульфокислоты являются сильными кислотами, поэтому их можно определять в масштабе  $0,1$  мг-экв титрованием  $0,01$  н. водным раствором гидроксида натрия с фенолфталеином в качестве индикатора (см. раздел I гл. 11). Если они смешаны с серной или карбоновыми кислотами, необходимо проводить электрометрическое титрование. Были описаны как кондуктометрические<sup>107</sup>, так и потенциометрические методы титрования в водном<sup>108</sup> и неводных<sup>109</sup> растворах.

#### В. Определение сульфиновой функции

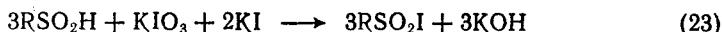
1. Окислительная титриметрия. Несколько авторов использовали для количественного анализа реакцию окисления сульфиновой функции в соответствующую сульфо-группу. Аккерман<sup>110</sup> опре-

делял соли сульфоновых кислот с помощью титрованного раствора гипохлорита натрия:



Хилдричем<sup>111</sup> и Алленом<sup>112</sup> был рекомендован в качестве окислителя перманганат калия. Другие авторы<sup>113, 114</sup> предпочитают не прямой метод определения с использованием хлорида железа (III). По этому методу на сульфинат действуют известным количеством титрованного раствора хлорида железа (III) и по окончании окисления добавляют отмеренный объем титрованного раствора хлорида олова (II). Избыток ионов олова (II) затем оттитровывают раствором бихромата калия. Метод перманганатного окисления пригоден и для микроопределений.

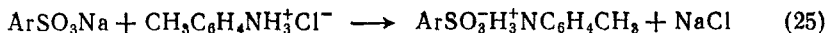
**2. Окислительная газометрия.** Кришна и Дас<sup>115</sup> описали газометрический метод определения сульфоновой функции. Образец (0,2 г) растворяют в 40 мл воды, охлаждают льдом и вносят 2 г иодида калия и 0,2 г иодата калия. Затем реакционную смесь нагревают до комнатной температуры, после чего добавляют 2 мл 3%-ной перекиси водорода и 4 мл 50%-ного раствора гидроксида калия. При этом выделяется кислород, который собирают в азотомере и измеряют. Вероятная последовательность реакций показана в следующих уравнениях:



Этот метод не рекомендуется для перевода в микромасштаб, так как с ним могут быть связаны многие осложнения.

## Г. Определение сульфо-функции

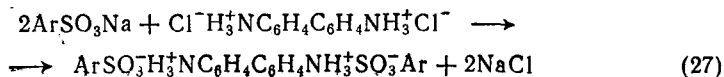
**1. Методы, основанные на образовании солей аминов.** Сульфо-функция при взаимодействии с ароматическими аминами в благоприятных условиях образует кристаллические соли аминов<sup>116</sup>. Эта реакция была использована для количественного анализа. Маррон и Шифферли<sup>117</sup> применили в качестве реагента *n*-толуидин гидрохлорид:



Соль амина экстрагируют четыреххлористым углеродом, добавляют спирт и титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия:



Клингем и Пушалом<sup>118</sup> был предложен в качестве реагента бензидин дигидрохлорид, а затем изучен Ширавым<sup>119</sup>. Было установлено, что 2 моль сульфосоединения соединяются с 1 моль бензидина:





Бензидинсульфонат осаждают из водного раствора, собирают на фильтре и переносят в стакан. После сушки при 110 °С соль амина обрабатывают петролейным эфиром для очистки от органических примесей и снова отделяют фильтрованием, затем растворяют в водно-спиртовой смеси и титруют раствором гидроокиси натрия.

Приведенные выше методики непригодны для перевода в микромасштаб без модификации. Следует иметь в виду, что вопрос о растворимости соли амина требует предварительного изучения. Штупель и Сегессер<sup>120</sup> указывают, что техника экстракции четыреххлористым углеродом дает хорошие результаты только для сульфосоединений, содержащих более девяти атомов углерода. Условия, разработанные для количественного осаждения бензидинсульфоната, необходимо соблюдать очень тщательно. Келлер и Мюнх<sup>121</sup> показали, что бензидинсульфонат хорошо растворим в воде, содержащей некоторое количество спирта. Поэтому перенос осадка на фильтровальную бумагу и последующее промывание могут повести к значительным потерям вещества, подлежащего микроопределению. Этот недостаток устранен в микрометоде<sup>122</sup>, использующем технику обратного фильтрования. Образец растворяют в минимальном количестве воды в короткой пробирке, добавляют бензидин гидрохлорид и после полного осаждения соли находящуюся над осадком жидкость отделяют обратным фильтрованием. Бензидинсульфонат остается в пробирке и его определяют в том же сосуде либо кислотнo-основным титрованием, либо нитрованием.

**2. Методы, основанные на осаждении солей тяжелых металлов.** Бариевые, серебряные и ртутные соли многих сульфокислот мало растворимы в воде и спирте, и их обычно используют для выделения и очистки этих кислот. Если растворимость таких солей известна и образец не содержит мешающих анионов, то сульфосоединения можно определять в масштабе 0,1 мг-экв через осаждение солей тяжелых металлов весовым или титриметрическим методом.

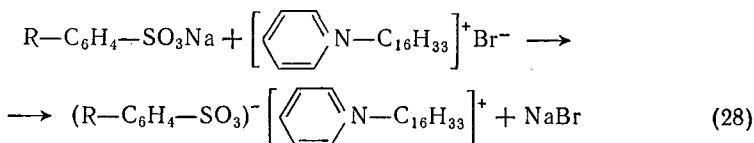
**3. Ионообменные методы.** Ней<sup>123</sup> рекомендует метод определения сульфонатов щелочных металлов, основанный на пропускании раствора образца через катионообменную колонку, заполненную вофатитом К (Н-форма), с последующим титрованием свободной сульфокислоты, выделяющейся в элюате. Браунс с сотр.<sup>124</sup> предложили следующую схему определения сульфоната бария. Раствор образца пропускают через колонку с кислотной смолой, задерживающей ионы бария. Элюат, содержащий сульфокислоту, упаривают, остаток окисляют до серной кислоты и, как обычно, осаждают хлоридом бария. Затем ионообменную смолу элюируют 12%-ной соляной кислотой, а ионы бария в элюате осаждают серной кислотой. Поскольку сульфокислоты являются сильными кислотами, пребуется смола с очень высокой кислотностью.

## Д. Разные химические методы

**1. Методы, основанные на прокаливании.** Гарднер с сотр.<sup>125</sup> предложили метод определения сульфонатов прокаливанием образца. Сульфо-функция выделяет 1 эквивалент двуокиси серы, которую поглощают и титруют 0,03 н. раствором иодата калия.

Было предложено определение солей сульфокислот прокаливанием в присутствии серной кислоты<sup>126</sup>. Следует иметь в виду, что этим методом определяется металл, а не сульфо-функция. Методика прокаливания микроколичеств сульфонатов щелочных металлов дана в примере 29 в гл. 12.

**2. Титрование поверхностно-активными веществами.** Алкилбензолсульфонаты, которые часто используют в качестве анионных поверхностно-активных веществ, можно определять титрованием катионными поверхностно-активными веществами<sup>127</sup>. В качестве титранта обычно используется бромистый цетилпиридиний<sup>128</sup>:



Индикатором служит метиленовый синий, но он существует в виде соли с сульфокислотой вплоть до достижения точки эквивалентности, когда цетилпиридиниевые катионы вытесняют его из соли. Титрование проводят в двухфазной системе, состоящей из воды и хлороформа. Конечная точка титрования достигается, когда цвет обоих слоев становится одинаковым. Было предложено также<sup>129</sup> применять эозин Н в качестве флуоресцентного индикатора для титрования в ультрафиолетовом свете.

**3. Методы определения нафталинсульфокислот.** Общий метод определения нафталинсульфокислот основывается на галогенировании ароматического ядра (см. раздел IV-Г гл. 11). Описано несколько таких макрометодов. Некоторые соединения можно титровать потенциометрически раствором иода<sup>130</sup> или бромата калия в присутствии бромида<sup>131</sup>. Другим способом выполнения метода, основанного на галогенировании, является обработка образца известным избытком бромид-броматной смеси и иодометрическое титрование избытка брома<sup>132</sup>. Аминонафталинсульфокислоты можно определять диазотированием и сочетанием<sup>133</sup>. Эти методы можно приспособить для анализа в микромасштабе. Однако нельзя забывать, что ими можно пользоваться только в случае известных соединений.

**4. Методы определения сульфохлоридов.** Баркер с сотр.<sup>134</sup> определяли сульфохлоридную группу гидролизом образца в пиридине и титрованием выделяющихся пиридингидрохлорида и пиридиновых солей сульфокислот соответственно:



Киркленд<sup>135</sup> сообщает, что известные сульфохлориды можно определить газо-жидкостной хроматографией. Эти хлорангидриды кислот в условиях анализа не корродируют индикаторные устройства. Так как сульфокислоты и их соли можно превращать в соответствующие сульфохлориды взаимодействием с хлористым тиоилом, газо-жидкостную хроматографию можно использовать как общий метод определения сульфо-функции.

## Е. Колориметрические и физические методы

Колориметрический метод для определения алкилсульфонатов был описан Харрисом<sup>136</sup>. В качестве реагентов используют гипохлорит натрия и *o*-толуидин в 20%-ной соляной кислоте. Интенсивность возникающей окраски измеряют при 525  $\mu\text{m}$ . Этот метод пригоден для определения образцов с содержанием сульфоната 5—30 *ppm*.

Описано полярографическое определение сульфохлоридов<sup>137, 138</sup> в циклогексане как растворителе. Потенциал полуволны близок к нулю по отношению к каломельному электроду. Между концентрацией сульфо-группы и высотой волны при постоянном содержании растворителя наблюдается линейная зависимость.

Опубликованы<sup>139</sup> инфракрасные спектры поглощения некоторых сульфонатов с длинными алкильными цепями, но они не были использованы для количественного анализа.

## IV. СУЛЬФАМИДНАЯ ФУНКЦИЯ

### А. Общие сведения

Сульфамидная функция  $-\text{SO}_2\text{N}=\text{}$  характеризуется тем, что атом серы в группе  $-\text{SO}_2$  связан с одной стороны с атомом углерода, а по другую — с аминным азотом. После открытия в 1936 г. хемотерапевтической активности сульфаниламида было синтезировано большое число соединений, содержащих эту функцию.

### Б. Титриметрические методы

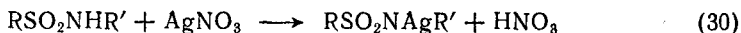
#### 1. Определение с помощью кислотно-основных реакций.

*а. Титрование сульфамидов как кислот.* Соединения, содержащие сульфамидную функцию, атом азота которой связан хотя бы с одним атомом водорода, можно определять как кислоты. Некоторые сульфамиды можно титровать в ацетоне 0,1 н. водным раствором гидроокиси натрия с фенолфталеином в качестве индикатора. Однако обычно рекомендуется титрование в неводной среде. Образец растворяют в бутилаmine, этилендиамине или диметилформамиде и титруют раствором метилата натрия. Конечную точку титрования можно устанавливать потенциометрически или визуально, используя в качестве индикатора тимоловый синий или азофиолетовый. Были опубликованы данные об определениях в об-

ластях от макро-<sup>140, 141</sup> до микро-<sup>142</sup> масштабов. Методика анализа дана в примере 32 в гл. 13. Кондуктометрическое титрование сульфамидов водными титрантами в неводных растворах описал Макаровичи<sup>143</sup>.

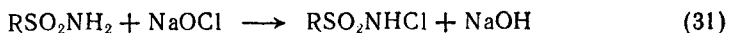
*б. Титрование сульфамидов как оснований.* Несколькими исследователями<sup>144–146</sup> были описаны макрометоды определения сульфамидов как оснований. Растворителем обычно служит ледяная уксусная кислота, а раствор хлорной кислоты — в качестве титранта. Микрометодика определения приведена в примере 3 в гл. 12. В некоторых случаях образец можно растворить в этаноле и титровать 0,1 н. соляной кислотой<sup>146</sup>.

**2. Методы осаждения.** Сульфамидная функция, атом азота которой связан с атомом водорода, обычно дает осадок с ионом серебра:



Эта реакция лежит в основе нескольких опубликованных методов. В одном из методов<sup>147</sup> образец растворяют в спиртовой щелочи и титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра с дифенилкарбазоном в качестве адсорбционного индикатора. В другом методе<sup>148</sup> сульфамид растворяют в теплом ацетоне, добавляют бихромат натрия и окись магния и смесь титруют 0,05 н. раствором нитрата серебра до появления устойчивой красной окраски. Можно также проводить анализ, действуя на раствор образца в ацетоне известным объемом 0,1 н. раствора нитрата серебра, отфильтровывая серебряную соль и определяя избыток ионов серебра в фильтрате обратным титрованием раствором роданида аммония. Парик и Мукерджи<sup>149</sup> предложили аналогичную методику определения сахараина. В этой методике в качестве растворителя вместо ацетона используется уксусная кислота.

**3. Метод, основанный на хлорировании.** Шафер и Вильде<sup>150</sup> предложили метод определения амидов сульфокислот термометрическим титрованием раствором гипохлорита натрия:

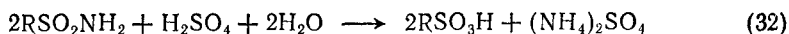


Образец растворяют в растворе гидроокиси натрия и помещают в сосуд Дьюара. Раствор гипохлорита натрия (0,5 М) добавляют небольшими порциями, измеряя температуру через 30 сек после каждого добавления. Если построить график в координатах суммарный объем титранта — температура, то получается почти линейная зависимость. В точке эквивалентности на кривой титрования появляется изгиб. Чтобы приспособить этот метод для анализа в микромасштабе, необходимо воспользоваться термистером.

**4. Методы, основанные на бромировании.** Несколькими авторами описано бромометрическое определение сульфамидов. Донеял и Симон<sup>151</sup> описали прямое титрование образца, растворенного в ледяной уксусной кислоте, 0,1 н. раствором брома в том же растворителе. Войолин<sup>152</sup> и де Ридер<sup>153</sup> пользовались в качестве

растворителя разбавленной соляной кислотой. По их методике к образцу добавляют бромид калия, а затем отмеренный объем 0,1 н. раствора бромата калия до появления устойчивой желтой окраски брома. Чтобы определить избыток бромата, добавляют раствор иодида калия и выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Следует принять во внимание, что этот метод основан на бромировании бензольного кольца (см. раздел IV-Г гл. 11), сульфо-функция в реакции не участвует.

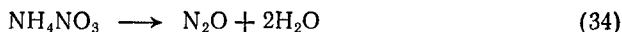
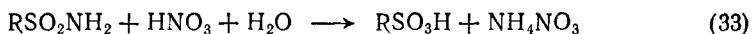
**5. Методы, основанные на конверсии в аммиак.** Незамещенные сульфамиды гидролизуются при нагревании в разбавленной серной кислоте<sup>154, 155</sup> с образованием свободных сульфокислот и сульфата аммония:



Затем аммиак отгоняют с паром в 2%-ный раствор борной кислоты и титруют 0,01 н. раствором кислоты. Для превращения в аммиак замещенных сульфамидов<sup>156</sup> требуется обычная обработка по методу Кьельдаля (см. раздел II-Е-4 гл. 8).

## В. Газометрические методы

**1. Реакция с азотной кислотой.** Первичная сульфамидная функция при реакции с концентрированной азотной кислотой в присутствии серной<sup>157</sup> или соляной<sup>158</sup> кислот выделяет 1 эквивалент закиси азота. Реакция, по-видимому, протекает через стадию образования нитрата аммония в качестве промежуточного продукта:

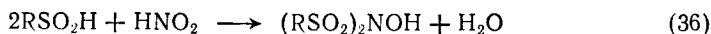
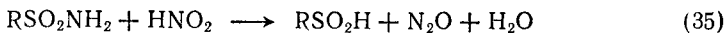


Ренар и Дешамп<sup>158</sup> разработали следующий микрометод. К образцу, помещенному в U-образную трубку, добавляют 0,01 мл концентрированной азотной кислоты и 0,02 мл концентрированной соляной кислоты. Воздух из прибора вытесняют двуокисью углерода и реакционную смесь нагревают до 70°C в течение 45 мин. Объем закиси азота измеряют в микроазотометре, содержащем концентрированный раствор гидроокиси калия. Прибор, который разработали Ма и Маттен<sup>159</sup> (см. рис. 8.11), вполне подходит для такого определения.

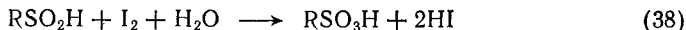
По методу Хромова-Борисова<sup>157</sup> ацилированные сульфамиды также дают количественные выходы закиси азота. Из этого можно заключить, что первой стадией реакции является отщепление ацильной группы. По сообщению этих авторов, *m*-арилзамещенные сульфамиды вообще не реагируют с азотной кислотой.

**2. Реакция с азотистой кислотой.** Кайнци и Губер<sup>160</sup> показали, что сульфамидная функция не деаминируется обычным для амидной группы образом при действии азотистой кислоты (нитрит натрия + уксусная кислота), но дает приблизительно 1,5 моль закиси

азота и 0,25 моль газообразного азота. Можно думать, что происходят следующие реакции\*:



Если в реакционной смеси присутствуют иод или иодиды, то сульфоновая кислота окисляется и добавочных 0,5 моль закиси азота не образуется:



## Г. Специальные методы определения аминобензолсульфамидов

**1. Методы, основанные на диазотировании.** Для определения аминобензолсульфамидов были рекомендованы методы, основанные на диазотировании. Следует иметь в виду, что в этой реакции участвует ароматическая амино-группа, а не сульфамидная функция. Присутствие последней, по-видимому, способствует диазотированию. Так, Фишбах<sup>161</sup> определял сульфаниламид и сульфагуанидин, пользуясь методом прямого титрования. Образец (0,5 г) растворяют в соляной кислоте, добавляют раствор бромата калия и 2 капли внутреннего индикатора, содержащего 4-диметиламинобензальдегид, и титруют 0,1 н. раствором нитрита натрия при комнатной температуре до исчезновения желтой окраски в результате образования оснований Шиффа. Какими с сотр.<sup>162</sup> устанавливал конечную точку титрования вне раствора с помощью индикаторной бумажки, пропитанной 3%-ным раствором диметиламинобензальдегида. Другие исследователи<sup>163-165</sup> пользовались потенциометрическим титрованием. Ямагиши и Йокоо готовили диазониевое производное сульфамида действием нитрита калия. После удаления избытка нитрит-ионов диазониевое производное разлагают, а выделившийся азот собирают и измеряют его объем.

**2. Метод, основанный на ацелировании.** Для определения аминобензолсульфамидов Гаинд и Пунн<sup>166</sup> предложили метод, основанный на ацелировании. Образец и известное количество искусственного ангидрида, растворенного в пиридине, кипятят с обратным холодильником. По охлаждении к реакционной смеси добавляют измеренный объем раствора гидроокиси натрия. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают и избыток гидроокиси натрия в соединенном фильтрате титруют серной кислотой.

**3. Гидролитический метод.** Инду и Сипоз<sup>167</sup> для анализа сульфамидов использовали гидролиз и ионный обмен. Гидролиз проводят 1 н. соляной кислотой в запаянной трубке при температуре 100—200 °С. Продукты реакции хроматографируют на амберлите

\* По сообщению авторов<sup>160</sup>, происхождение газообразного азота в обсуждаемых условиях остается невыясненным. — *Прим. ред.*

IR-100. Элюат, содержащий сульфаминовую кислоту, титруют потенциометрически раствором щелочи.

**4. Колориметрические методы.** Все колориметрические методы, предложенные для определения аминобензолсульфамидов, основаны на реакции ароматической амина-группы, имеющейся в этих соединениях. Ранние исследователи<sup>168-170</sup> измеряли интенсивность желтой окраски, возникающей при действии 4-диметиламинобензальдегида на сульфаниламид. Более поздние авторы предпочитают диазотирование с последующим сочетанием, приводящим к образованию интенсивно окрашенных веществ. В число агентов, предложенных для сочетания, входят N,N диметил-1-нафтиламин<sup>171</sup>, N-(1-нафтил)-этилендиамин<sup>172</sup>, нафтилдиетилпропилендиамин<sup>173</sup>, тимол<sup>174</sup> и этиловый эфир *m*-толуидин-N-сульфоуксусной кислоты<sup>175</sup>. Вонеш<sup>176</sup> предложил метод, включающий образование окрашенного осадка с последующей колориметрией. Сульфаниламид и 4-аминобензолсульфацетамид дают легко различимые красные осадки с *o*-нафтохинонсульфатом натрия. Кристаллы отделяют центрифугированием, вновь растворяют в разбавленном растворе гидроксида натрия и измеряют интенсивность окраски при 445 *нм*.

## V. СУЛЬФОННАЯ И СУЛЬФОКСИДНАЯ ФУНКЦИИ

### A. Общие сведения

Сульфонная—SO<sub>2</sub>—и сульфоксидная—SO—функции характеризуются тем, что атомы серы в них связаны с двумя атомами углерода. Многие сульфоны используются в качестве фармацевтических средств, а некоторые сульфоксиды были найдены в растениях.

### B. Методы, основанные на конверсии в сульфаты или сульфиды

Все органические соединения серы можно переводить в трехокись серы полным окислением. Так как этот метод совершенно не специфичен, определение серосодержащих функций окислением в сульфат-ионы редко рекомендуется. Однако он является, по-видимому, единственным химическим методом, предложенным для анализа сульфонной функции.

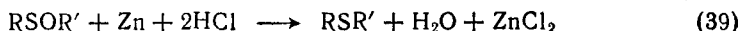
Другим возможным подходом к определению сульфонов — относительно инертных веществ — является редуктометрическая техника, предложенная Бордвеллом и Мак-Келланом<sup>177</sup> для восстановления сульфонов. Было показано, что каталитический водород, сера, цинк с кислотой и алюмогидрид лития действуют до некоторой степени на сульфоны, но реакция ни в одном случае не протекала количественно. Попытки определения сульфонной функции в масштабе 0,1 *мг-экв* восстановлением либо амальгамой цинка в микроредукторе Джоунса (см. ниже в разделе B-1), либо кипячением с цинком и уксусной кислотой оказались неудачными<sup>178</sup>.

Коршун и Шевелева<sup>179</sup> показали, что сульфоны дают количественные выходы трехоксида серы в трубке для микросожжения при температуре 950 °С с платиновым катализатором или без него. Трехокись серы улавливается в виде сульфата серебра куском серебряной сетки, поддерживаемой при температуре 700 °С. Эти авторы указывают, что улавливание сульфата оказывается неполным, если температуру серебряной сетки поддерживать при 420—600 °С\*. Были попытки использовать и другие реакции сульфонов: <sup>180</sup> окислять их в сульфаты, пользуясь техникой сожжения в закрытой колбе, или восстанавливать до сульфидов сплавлением с калием по методу Циммерманна.

Макрометод мокрого окисления предложили Сабо и Орзоз<sup>181</sup>; они анализировали ароматические сульфоны, нагревая образец в колбе с хлоратом калия и концентрированной азотной кислотой. Образующиеся сульфат-ионы определяли весовым методом. Йонг<sup>182</sup> описал метод макросожжения, по которому образец (0,5 г) смешивают с карбонатом натрия и окисью кобальта в фарфоровой лодочке. Последнюю вносят в трубку для сожжения и нагревают в токе азота. По охлаждении содержимое лодочки переносят в стакан, подкисляют соляной кислотой, добавляют небольшое количество бромной воды, нагревают раствор до кипения и фильтруют. В фильтрате определяют сульфат-ионы. Этот метод был применен для анализа как сульфонов, так и сульфоксидов. Однако сульфоксидную функцию рекомендуется определять одним из методов, приведенных в следующем разделе.

## В. Определение сульфоксидов

**1. Восстановление амальгамой цинка.** Сульфоксидную функцию восстанавливают до сульфида действием цинка и соляной кислоты<sup>183</sup>:



Восстановление в масштабе 0,1 мг-экв удобно проводить в микро-редукторе Джоунса (рис. 9.2). Образец растворяют в 5%-ном этанольном растворе соляной кислоты и пропускают сквозь редуктор в течение 10 мин. Элюат, содержащий сульфид, определяют как обычно (см. раздел II этой главы). Микрометодика определения приведена в примере 51 в гл. 13.

**2. Восстановление ионами титана(III) и олова(II).** Ионы титана(III) восстанавливают сульфоксиды до сульфидов:



\* В методе, предложенном В. А. Климовой с сотр., применяется мелкодисперсное серебро при 550—600 °С. См. В. А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967, — *Прим. ред.*



Однако это медленная реакция, а образующийся сульфид легко подвергается окислению. Барнард и Харгрейв<sup>184</sup> разработали непрямой метод, использующий для определения сульфоксидов раствор хлорида титана(III). Образец (0,7—1 мг-экв) растворяют в уксусной кислоте в колбе, снабженной трехходовым краном. Колбу эвакуируют до остаточного давления 20 мм рт. ст. и заполняют азотом. Затем вводят 0,1 н. раствор хлорида титана(III)

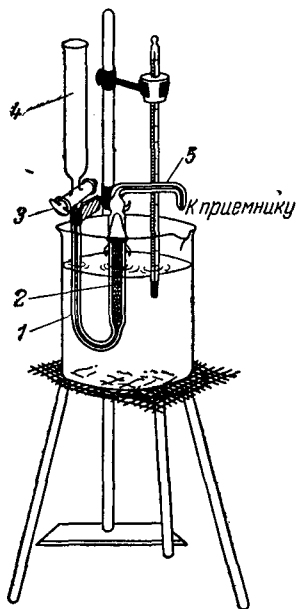


Рис. 9.2. Микроредуктор Джоунса:

1, 5 — U-образные трубки;  
2 — восстановительная колонка; 3 — кран; 4 — воронка.

(15 мл), колбу снова эвакуируют и трижды заполняют азотом. Реакционную смесь нагревают в течение 1 ч при 80°C, вводят кипящий раствор железоммонийных квасцов и выдерживают в течение 30 сек. Затем колбу быстро охлаждают и добавляют фосфорную кислоту (10 мл) и четыреххлористый углерод (14 мл). Смесь энергично встряхивают, чтобы перевести сульфид в органический слой. Количество ионов железа(II) в водном слое определяют титрованием 0,05 н. раствором бихромата калия с сульфонатом дифениламина в качестве индикатора.

Видоизменение этого метода описали Лего и Гровс<sup>185</sup>. После восстановления добавляют железоммонийные квасцы и сульфат аммония, реакционную смесь охлаждают, приливают фосфорную кислоту и экстрагируют *n*-бутиловым спиртом, а затем четыреххлористым углеродом. Экстракт оттитровывают 0,05 н. раствором бихромата калия.

Этот метод можно приспособить для анализа в масштабе 0,1 мг-экв, однако точность его уменьшается из-за процесса экстракции. Использование в микроанализе<sup>186</sup> хлорида титана(III) см. в разделе XI-Б-1 гл. 8.

Глинн<sup>187</sup> предложил для определения сульфоксидов метод, основанный на восстановлении хлоридом олова(II):

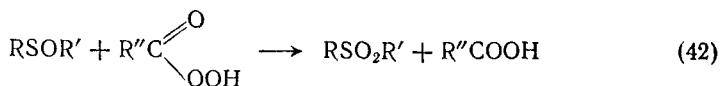


Анализ проводят следующим образом. Раствор образца (0,5 г) помещают в стакан, добавляют 0,2 н. раствор хлорида олова(II) (10 мл) и горячую концентрированную соляную кислоту, а затем смесь кипятят в течение 45 мин.

После охлаждения приливают еще некоторое количество воды и концентрированной соляной кислоты, а также индиготрисульфонат калия в качестве индикатора. Избыток хлорида олова(II) титруют 0,1 н. раствором железоммонийных квасцов до появления

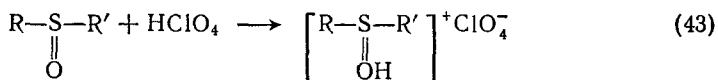
красновато-синей окраски. Эта методика не пригодна для перевода в микромасштаб.

**3. Окисление надкислотами.** Боме<sup>188</sup> использовал для количественного анализа окисление сульфоксидной функции до сульфона. В качестве реагента была использована надкислота:



Образец (1—5 г) растворяют в уксусной кислоте, затем при пониженной температуре добавляют измеренный объем моноадрфталевой кислоты в эфирном растворе. Реакционную смесь выдерживают 24 ч. Избыток надкислоты определяют иодометрически (см. пример 19 в гл. 12). Эту методику не рекомендуется переводить в масштаб 0,1 мг-экв из-за неустойчивости надкислоты. Меркаптаны и сульфиды также окисляются в этих условиях, а потому мешают определению.

**4. Неводная ацидиметрия.** Сульфоксидная функция обладает слабыми основными свойствами. Уимер<sup>189</sup> показал, что алифатические, ароматические и гетероциклические сульфоксиды при растворении в уксусном ангидриде можно титровать 0,1 н. хлорной кислотой:



Конечную точку титрования устанавливают потенциометрически. Следует помнить, что меркапто-функция имеет только кислотные свойства, а сульфидная и сульфоновая функции не проявляют в уксусном ангидриде основных свойств, поэтому предложенный метод является специфическим для сульфоксидов в присутствии всех функций серы, не содержащих азота. Микрометодика определения в масштабе 0,1 мг-экв приведена в примере 3 в гл. 12.

### Г. Колориметрические методы

В литературе не описаны колориметрические методы определения сульфоксидов. Имеются указания, что сульфоны дают красное окрашивание в присутствии ди- и триариламинов<sup>190</sup>, но возможность использования этой реакции для количественного анализа не была изучена. Использование других реагентов, предложенных для колориметрического определения сульфонов, таких, как нитропруссид натрия<sup>191</sup> и смесь азотистой кислоты с нафтилендиамином<sup>192</sup>, основывается на определенной структуре молекулы, а не на присутствии в ней сульфоновой функции.

## Д. Физические методы

В отличие от химического восстановления сульфонной функции (см. раздел VI-Б этой главы) восстановление сульфонов полярографическим методом можно использовать для количественного анализа. Перенос двух электронов был продемонстрирован на ртутном капельном электроде с 0,1 М раствором бромистого тетраметиламмония в качестве электролита<sup>193</sup>. Левин и Шестов<sup>194</sup> исследовали полярографическое восстановление дифенилсульфона в 50%-ном этаноле на фоне 0,05 М раствора иодистого тетраэтиламмония. Сульфон дает волну при потенциале  $-2,1$  в, при этом наблюдается линейная зависимость высоты волны от концентрации. Присутствие сульфокислот не влияет на результаты анализа. Полярографическое поведение сульфоксидной функции еще до конца не выяснено. Стоун<sup>195</sup> указывает на полную неспособность сульфоксидов давать анодную волну. Однако Бауэрс и Рассел<sup>193</sup> представили данные о восстановлении метилфенил- и дифенилсульфоксидов.

В литературе приведены инфракрасные спектры поглощения диметилсульфона<sup>196</sup> и некоторых сульфоксидов<sup>197</sup>. Однако использование этих исследований для количественных целей не было описано.

## VI. ТИОЦИАНАТНАЯ И ТИОМОЧЕВИННАЯ ФУНКЦИИ

### А. Общие сведения

Тиоцианатная и тиомочевинная функции являются серосодержащими функциями, в которых атом серы связан с азотом через углеродный атом. Тиоцианаты, известные также как роданиды, имеют общую формулу  $R-SCN$ . Тиомочевины представлены формулой  $R_2N-C-NR_2$ . Соединения, имеющие строение  $R_2N-C=NR$ ,



называют изотиомочевинами. Тиоцианатные и тиомочевинные функции поддаются окислению. Однако, как будет показано ниже, реакции окисления тиоцианатов не были непосредственно использованы для количественного анализа. Читатель отсылается к обзору Кауфманна<sup>198</sup> по химии тиоцианатов.

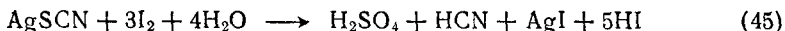
### Б. Титриметрические методы определения тиоцианатной функции

1. **Определение тиоциановой кислоты.** В макрометод, описанном Эдинггером и Клеменсом<sup>199</sup> для определения тиоциановой кислоты, используется превращение последней в тиоцианат (ро-

данид) серебра в азотнокислом растворе:



Тиоцианат серебра, выпадающий в осадок, отделяют фильтрованием и переносят в колбу, снабженную притертой пробкой. Добавляют растворы бикарбоната натрия и иодида калия и энергично встряхивают, чтобы перевести осадок в раствор. Затем из бюретки приливают 0,1 н. раствор иода до тех пор, пока реакционная смесь не делается явно коричневой. После этого колбу закрывают и выдерживают в темном месте в течение 2 ч для завершения реакции:



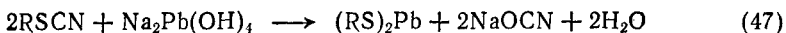
Избыток иода определяют титрованием 0,1 н. раствором тиосульфата натрия после подкисления соляной кислотой.

**2. Определение тиоцианатов. а. Реакция с сульфидом натрия.** Органические тиоцианаты не осаждают тиоцианата серебра при действии нитрата серебра в азотной кислоте. Однако эти соединения реагируют с сульфидом натрия, давая тиоцианат натрия:



Панченко и Смирнов<sup>200</sup> предложили метод определения, основанный на этой реакции. Образец (0,1—0,3 г) растворяют в этаноле и добавляют насыщенный этанольный раствор сульфида натрия. Смесь кипятят с обратным холодильником 15—90 мин до появления темного окрашивания. Затем приливают серную кислоту и кипятят раствор для удаления сероводорода. По охлаждении приливают 30 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра для осаждения тиоцианата серебра, который отфильтровывают и промывают. Избыток ионов серебра в соединенном фильтрате определяют титрованием по Фольгарду. Этот метод не был испытан в микромасштабе.

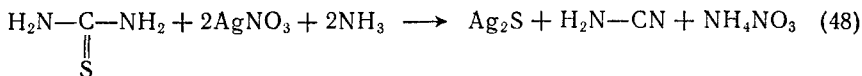
**б. Реакция с плюмбитом натрия.** Леннарц и Миддлдорф<sup>201</sup> разработали метод определения тиоцианатов, основанный на реакции с плюмбитом натрия:



Образец растворяют в спирте и обрабатывают определенным избытком раствора плюмбита натрия, содержащего 0,5% свинца. Реакционную смесь выдерживают в течение 30 мин, после чего выпавший меркапид свинца отфильтровывают, промывают, а избыток реагента в соединенных фильтратах осаждают в виде сульфата свинца. Осадок отфильтровывают, вновь растворяют в растворе ацетата аммония и титруют раствором молибдата аммония с таннином в качестве индикатора.

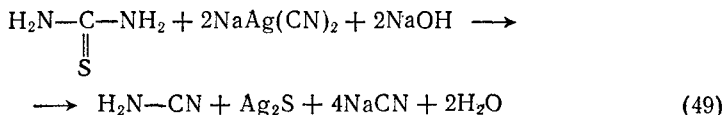
## В. Титриметрические методы определения тиомочевинной функции

1. Реакция с серебряными солями. Фольгард<sup>202</sup> описал прямое титрование тиомочевины (1—2 г) раствором нитрата серебра:



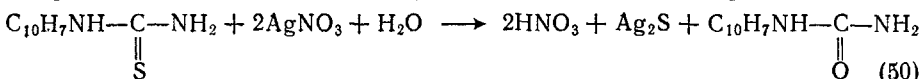
Однако конечная точка титрования здесь не резкая. Катхилл и Аткинс<sup>203</sup> предложили модификацию этого метода, использующую технику обратного титрования. К образцу добавляют известный объем 0,1 н. раствора нитрата серебра и 2 н. водного аммиака. Сосуд, содержащий эту смесь, закрывают пробкой и встряхивают в течение 2 мин. Затем реакцию смесь подкисляют азотной кислотой. Осадок сульфида серебра отфильтровывают и отбрасывают. Избыток ионов серебра в фильтрате определяют титрованием 0,1 н. раствором роданида аммония с железоаммонийными квасцами в качестве индикатора.

Вильямс<sup>204</sup> предложил метод определения тиомочевины с использованием в качестве реагента смешанного цианида серебра и натрия:



Образец (0,1 г), растворенный в растворе карбоната натрия, помещают в стакан с 30 мл 0,1 н. раствора смешанного цианида серебра и натрия и кипятят 5 мин. После охлаждения реакционной смеси сульфид серебра отфильтровывают и в фильтрате определяют содержание образовавшихся цианид-ионов титрованием раствором нитрата серебра.

Прат с сотр.<sup>205</sup> определяли 1-нафтилтиомочевину непрямой алкалиметрией. К раствору образца добавляют 10%-ный раствор нитрата серебра, при этом происходит следующая реакция:



Затем реакционную смесь насыщают хлоридом натрия для удаления избытка ионов серебра и выделившуюся азотную кислоту определяют титрованием раствором гидроокиси натрия.

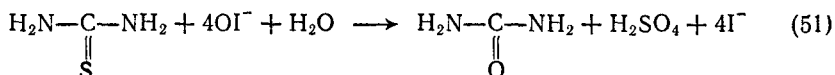
2. Реакция с соединениями ртути. Эрнандец-Гутиерез<sup>206</sup> предложил метод определения тиомочевины, основанный на образовании комплекса с меркуриодидом калия (реактив Несслера). При действии на этот комплекс иодида калия выделяется сера в виде сульфида ртути. Последнюю окисляют известным избытком титрованного раствора брома в присутствии бромиды калия и избыток брома определяют иодометрически. В более позднем сообщении<sup>207</sup>

этот исследователь отметил, что при работе с замещенными тиомочевинами трудно добиться полного осаждения сульфида ртути, и предложил колориметрический метод определения таких соединений в виде их желтых комплексов.

Вронский<sup>208</sup> указывает, что тиомочевина и ее производные и тиосемикарбазиды можно титровать в подкисленных водных и спиртовых растворах 0,05 н. раствором трис(ацетоксимеркур)-анилина. Точность метода при навесках 2–150 мг равна  $\pm 1\%$ .

**3. Реакция с кадмиевым комплексом.** Для определения тиомочевинной функции Будешинский с сотр.<sup>209</sup> предложили метод, основанный на хелатометрии. На раствор образца действуют комплексом сульфата кадмия с ЭДТА. Сульфид кадмия осаждается с выделением эквивалентного количества ЭДТА. Последний титруют 0,05 М раствором хлорида кальция с метилтимоловым синим в качестве индикатора. Производные тиомочевины до реакции с кадмиевым комплексом надо обрабатывать гидразином.

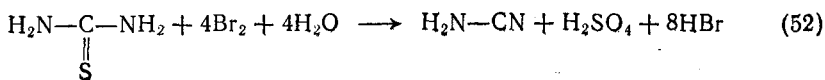
**4. Реакция с галогенами.** По использованию галогенсодержащих соединений как окислителей для определения тиомочевинной функции был опубликован ряд работ. Большинство исследователей рекомендует гипоиодит-ион (иод в щелочном растворе):



Скрамовский<sup>210</sup> пользовался в качестве реагента 0,1 н. раствором иода и раствором гидроокиси калия и титровал избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Джоши<sup>211</sup> окислял тиомочевину титрованным раствором иода и гидроокисью натрия в течение 30 мин. Избыток иода определялся титрованием раствором арсенита натрия. В примере 24 (см. гл. 12) приведена микрометодика<sup>212</sup>, в которой гипоиодит калия используется в качестве окислителя и тиосульфат натрия в качестве титранта.

Предложен<sup>213</sup> метод определения тиомочевины прямым титрованием 0,05 М раствором монохлорида иода. Титрование можно проводить в нейтральной и кислотной средах (до 6 н. соляной кислоты). Конечную точку титрования устанавливают потенциометрически. Сообщается, что в этих условиях тиомочевина окисляется до  $[(\text{NH})(\text{NH}_2)\text{CS}]_2$ , тогда как в щелочном растворе реакция проходит нестехиометрично. Дешмукх и Бапат<sup>214</sup> предварительно окисляли тиомочевину и метилтиомочевину монохлоридом или монобромидом иода в растворе гидроокиси калия с последующим прямым титрованием раствором иодата, перманганата или сульфата церия.

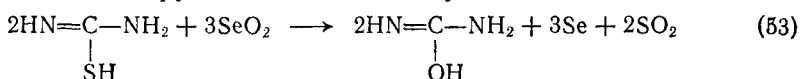
Розенталер<sup>215</sup> в качестве окислителя при определении тиомочевины применял бром:



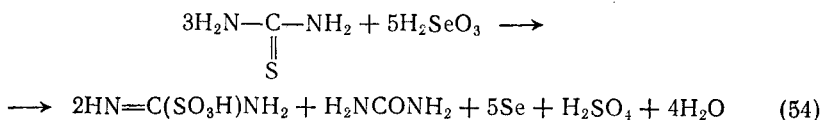
Банерджи<sup>216</sup> рекомендует пользоваться бромид-броматной смесью. Афанасьевым<sup>217</sup> был исследован хлорамин Т в качестве реагента для определения мочевины и тиомочевины. Мочевину можно определять в присутствии бикарбоната натрия, при этом она поглощает 3 моль хлорамина Т; для тиомочевины требуется разбавленная серная кислота и поглощается 7 моль окислителя.

**5. Реакция с феррицианидом калия или перекисью водорода.** Тиомочевинную функцию можно количественно переводить в мочевиновую окислением в щелочной среде перекисью водорода<sup>218</sup> или феррицианидом калия<sup>219</sup>. Эта реакция была испытана на тиомочевине, а также на алифатических и ароматических замещенных тиомочевинах. Образующуюся мочевину или замещенные мочевины затем выдерживают в термостате с уреазой и определяют выделяющийся аммиак (см. раздел XI-B в гл. 8).

**6. Реакция с селенистой кислотой.** Франчи<sup>220</sup> сообщает, что изотиомочевинная группа окисляется двуокисью селена:



Джоши<sup>221</sup> показал, что четырехвалентный селен можно использовать для количественного окисления тиомочевины. Образец (5—10 мг) обрабатывают известным объемом 0,1 н. раствора селенистой кислоты, окисляющей тиомочевину:



Избыток селенистой кислоты определяют иодометрическим титрованием.

## Г. Разные методы определения тиомочевинной функции

**1. Ацидиметрия.** Тиомочевина обладает очень слабыми основными свойствами; ее  $pK_b = 14,96$ , т. е. она слабее мочевины, имеющей  $pK_b = 13,82$ . Выше уже упоминалось (см. раздел XI-B гл. 8), что мочевину можно титровать хлорной кислотой, растворенной в уксусном ангидриде. Распространение этого приема на тиомочевину не дало хороших результатов. Алицино<sup>222</sup> нашел, что в присутствии ацетата ртути можно проводить микроопределение тиомочевины в ледяной уксусной кислоте с 0,01 н. хлорной кислотой в качестве титранта. Методика определения приведена в примере 4 в гл. 12. Роль ацетата ртути в этом методе не выяснена. Возможно, что тиомочевинная функция образует с ртутью комплекс, обладающий более сильными основными свойствами, чем исходное соединение. Заслуживает внимания тот факт, что добавление ацетата ртути к раствору мочевины в ледяной уксусной кислоте не оказывает никакого влияния на поглощение хлор-

ной кислоты. Тиоурацил реагирует, как и тиомочевина, но точка эквивалентности достигается очень медленно. Поэтому для определения тиоурацила приходится использовать метод обратного титрования. Образец растворяют в ледяной уксусной кислоте, добавляя уксусную кислоту и известное количество 0,01 н. хлорной кислоты. Через 10 мин избыток кислоты титруют раствором бифталата калия.

**2. Кулонометрические методы.** Для определения тиомочевины было разработано два кулонометрических метода. В одном методе<sup>223</sup> на образец действуют избытком аммиачного раствора бромида серебра, причем тиомочевина выделяет эквивалентное количество бромид-ионов. После подкисления серной кислотой бромид-ионы определяют потенциометрическим титрованием ионами серебра, генерируемыми электролизом при постоянном токе. В другом методе<sup>224</sup> образец тиомочевины помещают в кулонометрическую ячейку с ртутным анодом и платиновым катодом. Основным электролитом состоит из 0,1 М раствора сульфата калия и 0,06 н. раствора кислоты. На два индикаторных ртутных электрода подается ток напряжением 30 мв. Постулируется образование  $\text{Hg}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$ .

Оба метода пригодны для определений в масштабе 0,1 мг-экв.

**3. Хелатометрический метод.** Кроме упомянутого выше непрямого хелатометрического метода (раздел В-3 этой главы) тиомочевину определяли хелатометрическим титрованием, которое проводилось следующим способом<sup>225</sup>. Образец растворяли в азотной кислоте и добавляли нитрат висмута, чтобы получить желтый комплекс последнего. Затем раствор титровали 0,1 М раствором сульфата меди. Этот метод основан на том факте, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  образуют более устойчивый комплекс с тиомочевинной, чем ионы  $\text{Bi}^{3+}$ .

## Д. Колориметрические и физические методы

Колориметрические методы определения органических тиоцианатов основаны на щелочном гидролизе этих соединений с образованием цианидов щелочных металлов. Последние затем определяют колориметрически. Кемп<sup>226</sup> пользовался в качестве реагента для определения цианидов пикриновой кислотой. Брюс с сотр<sup>227</sup> переводили цианиды в бромциан, который образует с бензидином в пиридиновом растворе интенсивно окрашенный продукт.

Тиомочевина и ее производные определялись по окрашенным продуктам, образующимся при взаимодействии с реактивом Несслера<sup>207</sup>, нитропруссидом натрия<sup>228-229</sup> и 2,6-дибром-*n*-бензохинон-хлориминном<sup>230</sup>. Де Ритис и Цакхо<sup>231</sup> определяли тиомочевину в сыворотке крови, окисляя ее окисью азота и хлоридом железа(III) с образованием мочевины, которую затем переводили в аммиак и определяли с реактивом Несслера. Хатчинсон и



Болыц<sup>232</sup> действовали на тиомочевину азотистой кислотой, получая тиоциановую кислоту. Добавлением сульфата железа (III) кислоту переводили в красный роданид железа, интенсивность окраски которого измеряли при 600 нм.

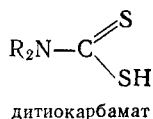
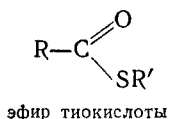
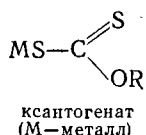
Исследован<sup>233</sup> спектр поглощения тиоцианатной функции в инфракрасной области. При 1460 нм появляется интенсивная полоса.

Полярографическое поведение тиомочевины и некоторых ее производных изучал Маноусек<sup>234</sup>. Сообщений об использовании полярографии для количественного анализа тиомочевины нет.

## VII. ФУНКЦИИ КСАНТОГЕНОВЫХ КИСЛОТ, СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ТИОКИСЛОТ И ДИТИОКАРБАМАТОВ

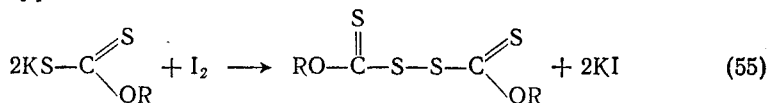
### А. Общие сведения

Функции ксантогеновых кислот, сложных эфиров тиокислот и дитиокарбаматов характеризуются наличием атома серы, присоединенного к карбонильной или тиокарбонильной группе. Сложные эфиры тиокислот называют также ацилмеркаптанами. Ксантогенаты и дитиокарбаматы можно рассматривать как производные сероуглерода. Это видно в следующих структурах:



### Б. Определение ксантогенатной функции

1. Методы, основанные на окислении. Окисление ксантогенатной функции иодом, впервые использовали для количественного анализа Деляшаналь и Мерме<sup>235</sup> в 1877 г. Реакция представлена следующим уравнением:



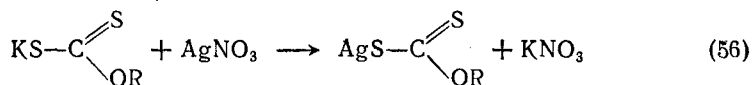
Образец ксантогената растворяют в разбавленном спирте и добавляют уксусную кислоту до чуть кислой реакции по фенолфталеину. Полученный раствор титруют раствором иода. В качестве индикатора при определениях в макромасштабе<sup>236</sup> можно пользоваться крахмалом. Для микроанализа рекомендуется биамперометрическое титрование<sup>237</sup>.

Ксантогенат целлюлозы обычно определяют кипячением с фосфорной кислотой для выделения сероуглерода, который поглощают этанольным раствором гидроксида калия<sup>238</sup>. Образующийся этилксантогенат калия титруют иодометрически.

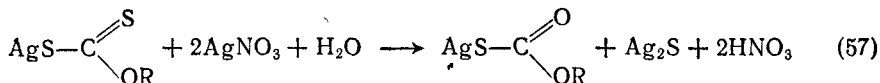
**2. Методы, основанные на осаждении.** *а. Осаждение ксантогенатов металлов.* Ксантогенаты тяжелых металлов можно осаждать в подходящих условиях из растворов, содержащих ксантогенаты щелочных металлов. Описан<sup>239</sup> макрометод, в котором осаждают ксантогенат серебра. Образец растворяют в воде и при постоянном размешивании добавляют 0,1 н. раствор нитрата серебра, взятый в небольшом избытке. Избыток ионов серебра немедленно оттитровывают раствором роданида с нитратом железа в качестве индикатора.

Финкельштейн<sup>240</sup> рекомендует осаждать ксантогенат меди при рН 3,5—4,5 или ксантогенат ртути при рН 3,2—4,2 и через 20—45 мин измерять мутность раствора.

При продолжительном стоянии реакционной смеси осадитель может реагировать с ксантогенатом, образуя сульфиды металлов, что приводит к завышенным аналитическим результатам. Так, после осаждения ксантогената серебра по реакции:

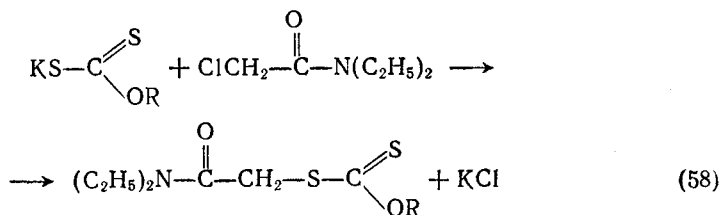


избыток нитрата серебра может реагировать с продуктом реакции:



Поэтому нужно строго соблюдать экспериментальные условия, описанные в оригинальных статьях.

*б. Осаждение ксантогенилацетодиэтиламида.* Финк с сотр.<sup>241</sup> предложил хлорацетилдиэтиламид в качестве осадителя при определении ксантогената целлюлозы:



Осаждение проводят в разбавленном уксуснокислом растворе.

Желеобразный ксантогенилацетодиэтиламид отфильтровывают, сушат и взвешивают. Другим способом проведения окончания анализа является перенос осадка в колбу Кьельдаля и обычное определение содержания азота по методу Кьельдаля (см. пример 34 в гл. 13).

## В. Определение сложных эфиров тиокислот

Колориметрический метод определения сложных эфиров тиокислот был предложен Линеном<sup>242</sup>. На эфир действуют раствором гидроокиси калия, гидролизующей сложноэфирную функцию. При этом выделяется меркапто-группа, которая с нитропруссидом натрия дает красно-фиолетовый комплекс. Стабилизированный сульфатом аммония окрашенный комплекс дает полосу поглощения при 546 *нм*. Между коэффициентом экстинкции и содержанием группы R—CO—S имеется прямая пропорциональность.

## Г. Определение дитиокарбаматной функции

Рот и Бек<sup>243</sup> разработали микрометод определения дитиокарбаматной и тиурамдисульфидной групп, основанный на гидролизе этих соединений до сероуглерода:

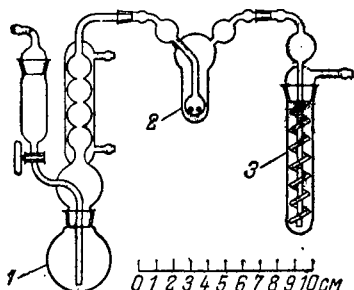
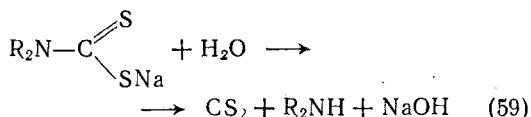


Рис. 9.3. Прибор для определения дитиокарбаматов по Роту и Бекку:

1 — реакционная колба; 2, 3 — поглотительные сосуды.



На рис. 9.3 показан прибор для проведения гидролиза. Образец кипятят с фосфорной кислотой и пиридином в круглодонной колбе 1. Выделяющийся сероуглерод выдувают медленным током азота через поглотительный сосуд 2, содержащий раствор ацетата кадмия, в поглотительный сосуд 3, содержащий 2 н. раствор гидроокиси калия в метаноле. По завершении реакции раствор образующегося метилксантогената калия в сосуде 3 разбавляют водой и нейтрализуют уксусной кислотой. Ксантогенат определяют титрованием 0,01 н. метанольным раствором иода в присутствии иодида калия и крахмала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. K. Kunkel, J. E. Buckley, G. Gorin, *Anal. Chem.*, **31**, 1098 (1959).
2. P. Borgstrom, E. E. Reid, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **1**, 186 (1929).
3. G. E. Mapstone, *Proc. Australian Chem. Inst.*, **13**, 373 (1946).
4. R. Middeldorf, *Arzneimittel Forsch.*, **1**, 311 (1951).
5. M. R. Beychoch, *Petr. Engr.*, № 2, C38 (1953).
6. I. M. Kolthoff, W. E. Harris, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 161 (1946).
7. I. M. Kolthoff, W. Stricks, L. Morran, *Anal. Chem.*, **26**, 366 (1954).
8. S. Rosenberg, C. Perrone, P. L. Kirk, *Anal. Chem.*, **22**, 1186 (1950).
9. S. Levine, *Instrum. and Automation*, **30**, 883 (1957).
10. Г. И. Котляр, *Биохимия*, **24**, 15 (1959).
11. N. Stafford, F. R. Cropper, A. Hamer, *Analyst*, **75**, 55 (1950).
12. L. A. Sluyterman, *Biochem. Biophys. Acta*, **25**, 402 (1957).
13. T. S. Ma, A. Faraone. Unpublished work; see A. Faraone. Master's Thesis. Brooklyn College, 1961.

14. M. W. Tamele, L. B. Ryland, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **8**, 16 (1936).
15. R. Cecil, S. R. McPhee, *Biochem. J.*, **59**, 235 (1955).
16. J. H. Karchmer, *Anal. Chem.*, **29**, 425 (1957).
17. S. Dal Nogare, In *Organic Analysis*. Vol. 2, New York, 1953, p. 331.
18. W. Stricks, S. K. Chakravarti, *Anal. Chem.*, **33**, 194 (1961).
19. J. S. Fritz, T. A. Palmer, *Anal. Chem.*, **33**, 98 (1961).
20. E. P. Przybyłowicz, L. B. Rogers, *Anal. chim. acta*, **18**, 596 (1958).
21. J. W. Kimball, R. L. Kramer, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1199 (1921).
22. I. D. Clark, U. S. Naval Air Locket Test Sta. Rept. Fll., p. 1 (1951).
23. J. A. R. Cooper, G. S. Maingot, *Anal. Chem.*, **27**, 1479 (1955).
24. I. M. Kolthoff, W. E. Harris, *Anal. Chem.*, **21**, 163 (1949).
25. T. S. Ma, F. Tepper. Unpublished work.
26. R. Willemart, P. Fabre, *Ann. pharm. Fr.*, **16**, 676 (1958).
27. E. W. Ellis, *Anal. Chem.*, **23**, 1777 (1951).
28. G. R. Bond jr., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **5**, 257 (1933).
29. S. B. Sant, B. R. Sant, *Anal. Chem.*, **31**, 1879 (1959).
30. E. Turk, E. E. Reid, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, 713 (1945).
31. H. Roth, *Mikrochim. Acta*, **1958**, 769.
32. H. Gilman, J. F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 935 (1937).
33. K. Ishii, *J. Japan Biochem. Soc.*, **24**, 118 (1952).
34. F. Feigl, *Spot Tests in Organic Analysis*. 5th ed., Amsterdam, 1956.
35. R. L. Hopkins, H. M. Smith, *Anal. Chem.*, **26**, 206 (1954).
36. R. Benesch, R. E. Benesch, *Biochem. Biophys. Acta*, **23**, 643 (1957).
37. A. Hefter, *Med. Naturw. Arch.*, **1**, 81 (1908).
38. J. D. Guthrie, J. Allerton, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, **12**, 103 (1941).
39. M. W. Brenner, J. L. Owades, R. Golyzniak, *Am. Soc. Brew. Chem.*, **1954**, 88.
40. С. И. Обтемперанская, А. П. Терентьев, М. М. Бузланова, *Вестн. МГУ, сер. хим.*, **1957**, 145.
41. P. Nordin, E. Y. Spencer, *Cereal Chem.*, **29**, 29 (1951).
42. E. Růžička, *Chem. Listy*, **51**, 969 (1957).
43. N. Kharasch, M. M. Wald, *Anal. Chem.*, **27**, 996 (1955).
44. K. Shinohara, *J. Biol. Chem.*, **109**, 665 (1935); **110**, 263 (1935).
45. F. W. Woods, *Analyst*, **74**, 179 (1949).
46. G. E. Mapstone, *Chem. a. Ind.*, **36**, 1113 (1954).
47. K. Shinohara, M. Kilpatrick, *J. Biol. Chem.*, **105**, 241 (1934).
48. I. Fridovich, P. Handler, *Anal. Chem.*, **29**, 1219 (1957).
49. L. Rausch, S. Ritter, *Klin. Wochschr.*, **33**, 1009 (1955).
50. S. Kamiya, *Japan Analyst*, **8**, 596 (1959).
51. H. Zuber, K. Traumann, H. Zahn, *Z. Naturforsch.*, **10**, 457 (1955).
52. T. Avi-Dor, J. Magyer, *J. Biol. Chem.*, **222**, 249 (1956).
53. E. Roberts, G. Rouser, *Anal. Chem.*, **30**, 1291 (1958).
54. J. O. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3922 (1955).
55. R. Benesch, R. E. Benesch, M. Gutcho, L. Laufer, *Science*, **123**, 981 (1956).
56. J. W. Sease, T. Lee, G. Holzman, E. H. Swift, C. Nieman, *Anal. Chem.*, **20**, 431 (1955).
57. R. L. Hubbard, W. E. Haines, J. S. Ball, *Anal. Chem.*, **30**, 91 (1958).
58. J. R. Sampey, K. H. Slagle, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 340 (1932).
59. J. W. Sease, C. Nieman, E. H. Swift, *Anal. Chem.*, **19**, 197 (1947).
60. S. Siggia, R. L. Edsberg, *Anal. Chem.*, **20**, 938 (1948).
61. H. Landsberg, E. Escher, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1422 (1954).
62. W. Hauff, R. D. Schuetz, *Anal. Chem.*, **25**, 1258 (1953).
63. S. Siggia, *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. 2nd ed., New York, 1954, p. 141.
64. R. Willemart, P. Fabre, *Ann. pharm. Fr.*, **16**, 676 (1958).
65. H. Roth, *Mikrochim. Acta*, **1958**, 772.

66. S. Dal Nogare, In *Organic Analysis*. Vol. 1, New York, 1953, p. 363.
67. E. F. Kohman, *Food Technol.*, **6**, 288 (1952).
68. P. Ferreira, *Arquiv.*, **34**, 103 (1950).
69. B. Gauthier, J. Maillard, *Compt. rend.*, **236**, 1178 (1953).
70. F. Jančík, F. Buben, J. Körbl, *Ceskoslov. Farmac.*, **5**, 515 (1956).
71. T. S. Ma, A. Faraone. Unpublished work; see A. Faraone. Master's Thesis. Brooklyn College, 1961.
72. S. L. Leutch, *J. Franklin Inst.*, **239**, 334 (1945).
73. L. N. Lewin, *J. prakt. Chem.*, [2] **118**, 282 (1927).
74. W. Stricks, I. M. Kolthoff, N. Tanaka, *Anal. Chem.*, **26**, 299 (1954).
75. J. R. Carter, *Science*, **120**, 895 (1954).
76. W. Stricks, S. K. Chakravarti, *Anal. Chem.*, **33**, 194 (1961).
77. R. Cecil, S. R. McPhee, *Biochem. J.*, **59**, 235 (1955).
78. T. A. Linnartz, R. Middeldorf, *Süddeut. Apoth. Ztg.*, **89**, 593 (1949).
79. M. Wronski, *Anal. Chem.*, **32**, 133 (1960).
80. I. M. Kolthoff et al., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 442 (1946); I. I. Kolb, G. Toennies, *Anal. Chem.*, **24**, 1164 (1952).
81. J. R. Carter, *J. Biol. Chem.*, **234**, 1705 (1959).
82. C. R. Stahl, S. Siggia, *Anal. Chem.*, **29**, 154 (1957).
83. A. Holašek, H. Lieb, W. Merz, *Mikrochim. Acta*, **1956**, 1216.
84. V. DuVigneaud, *Science*, **123**, 968 (1956).
85. B. Gauthier, J. Maillard, *Ann. pharm. fr.*, **11**, 509 (1953).
86. R. Benesch, R. E. Benesch, *Biochem. Biophys. Acta*, **23**, 644 (1957).
87. J. Romovaček, *Chem. Listy*, **52**, 1912 (1958).
88. E. P. Przybyłowicz, L. B. Rogers, *Anal. Chim. Acta*, **18**, 596 (1958).
89. M. P. Matuszak, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **4**, 98 (1932).
90. E. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 1209 (1906).
91. Z. Kurzawa, Z. Meybaum, *Chem. Anal.*, Warsaw, **5**, 333 (1960).
92. T. Shiōkawa, S. Suzuki, *J. Chem. Soc. Japan*, **71**, 629 (1950).
93. F. Feigl, *Spot Tests in Organic Analysis*, 5th ed., Amsterdam, 1956.
94. D. B. Bruss, G. E. A. Wyld, E. D. Peters, *Anal. Chem.*, **29**, 807 (1957).
95. P. E. Spielman, S. P. Schotz, *J. Soc. Chem. Ind.*, **38**, 188 (1919).
96. G. Claxton, W. H. Hoffert, *J. Soc. Chem. Ind.*, **65**, 342 (1946).
97. S. H. Hastings, B. H. Johnson, *Anal. Chem.*, **27**, 565 (1955).
98. N. D. Cheronis, S. Matt. Unpublished work; see S. Matt. Master's Thesis. Brooklyn College, 1960.
99. N. Tischler, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **4**, 146 (1932).
100. F. J. Viles, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, **22**, 198 (1940).
101. T. A. Dick, *J. Soc. Chem. Ind.*, **66**, 253 (1947).
102. H. McKee, L. K. Herdon, S. R. Withrow, *Anal. Chem.*, **20**, 30 (1948).
103. З. Ф. Соломко, *Науч. зап. Днепропетровского гос. ун-та*, **43**, 37 (1953).
104. W. Furness, *J. Soc. Dyers Colourists*, **66**, 270 (1950).
105. М. И. Губер, А. Д. Шушарина, *ЖАХ*, **5**, 262 (1950).
106. E. W. Blank, *Soap*, New York, **34**, 41, 107 (1958).
107. D. Ramaswamy, Y. Nayudamma, *J. Soc. Leather Trades' Chemists*, **40**, 245 (1956).
108. V. Z. Deal, G. E. A. Wyld, *Anal. Chem.*, **27**, 47 (1955).
109. Y. Nayudamma, *Bull. Central Leather Inst. Madras*, **2**, 197 (1956).
110. I. Ackerman, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 243 (1946).
111. J. Hildrich, *J. Chem. Soc.*, **93**, 1526 (1908).
112. P. Allen, *J. Org. Chem.*, **7**, 23 (1942).
113. J. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **95**, 342 (1909).
114. S. Krishna, H. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 792 (1928).
115. S. Krishna, Q. B. Das, *J. Indian Chem. Soc.*, **4**, 367 (1927).
116. N. D. Cheronis, J. B. Entrikin. *Semimicro Qualitative Organic Analysis*. 2nd. ed., New York, 1957, p. 524.
117. T. V. Marron, J. Schifferli, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 49 (1946).
118. W. Kling, F. Puschal, *Melliand Textilber*, **15**, 21 (1934).
119. D. A. Shirieff, *Am. Dyestuff Rep.*, **36**, 313 (1947); **37**, 411 (1948).

120. H. Stupel, A. V. Segesser, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1362 (1951).
121. R. E. Keller, R. H. Munch, *Anal. Chem.*, **26**, 1518 (1954).
122. T. S. Ma, R. K. Maurmeyer, M. Rafalowitz. Unpublished work.
123. R. Neu, *Fette u. Seifen*, **52**, 349 (1950).
124. F. E. Brauns, J. B. Hlava, H. Seiler, *Anal. Chem.*, **26**, 607 (1954).
125. C. M. Gardner, C. H. Hale, E. A. Setzkorn, W. C. Woelfel, *Anal. Chem.*, **30**, 1912 (1958).
126. S. Siggia. *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. 2nd. ed., New York, 1954, p. 144.
127. M. J. Rosen, H. A. Goldsmith. *Systematic Analysis of Surface-Active Agents*. New York, 1960.
128. S. R. Epton, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 226 (1948).
129. M. Doležil, *Chem. Listy*, **50**, 1588 (1956).
130. M. Matrká, F. Nauratil, *Chem. prům.*, **8**, 363 (1958).
131. S. D. Forrester, D. Bain, *J. Soc. Chem. Ind.*, **49**, 410 (1930).
132. J. Lasylovsky, *Mag. Kém. Fol.*, **64**, 5 (1958).
133. К. Д. Щербачев, *Пром. орг. хим.*, **5**, 427 (1938).
134. J. E. Barker, C. M. Payne, J. Moulding, *Anal. Chem.*, **32**, 831 (1960).
135. J. J. Kirkland, *Anal. Chem.*, **32**, 1388 (1960).
136. S. C. Harris, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 254 (1943).
137. A. Stehlik, *Kozarstvi*; **5**, N 2, 36 (1955).
138. М. Б. Нейман, С. Г. Майрановский, *ДАН СССР*, **78**, 85 (1951).
139. M. A. Smook, E. T. Pieski, C. F. Hammer, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 273 (1953).
140. J. S. Fritz, R. T. Keen, *Anal. Chem.*, **24**, 308 (1952).
141. H. Conroy, *J. Ass. Offic. Agr. Chemists*, **37**, 697 (1954).
142. R. K. Maurmeyer, M. Margosis, T. S. Ma, *Mikrochim. Acta*, **1959**, 177.
143. C. G. Macarovici, *Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine*, **1**, 79 (1956).
144. O. Tomiček, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **13**, 116 (1948).
145. P. C. Markunas, J. A. Riddick, *Anal. Chem.*, **23**, 337 (1951).
146. P. L. DeReeder, *Anal. Chim. Acta*, **10**, 413 (1954).
147. C. G. Macarovici, E. Anusecu, *Anal. Acad. Rep. Populaire Roumaine*, **21**, 1 (1950).
148. L. Kum-Tatt, *Analyst*, **82**, 185 (1957).
149. P. M. Parikh, S. P. Mukherji, *Analyst*, **85**, 25 (1960).
150. H. Shafer, E. Wilde, *Z. anal. Chem.*, **130**, 396 (1950).
151. J. Doneyal, V. Simon, *Chem. Listy*, **44**, 198 (1950).
152. H. Wojolin, *Süddeut. Apoth. Ztg.*, **88**, 395 (1948).
153. P. L. DeReeder, *Anal. Chim. Acta*, **9**, 314 (1953).
154. E. Schulek, P. Rozsa, *Z. anal. Chem.*, **108**, 396 (1937).
155. *J. Ass. Offic. Agr. Chemists*, **22**, 97 (1939).
156. P. L. DeReeder, *Anal. Chim. Acta*, **9**, 140 (1953).
157. Н. В. Хромов-Борисов, *ЖПХ*, **18**, 612 (1945).
158. M. Renard, P. Deschamps, *Mikrochem.*, **36/37**, 665 (1951).
159. T. S. Ma, F. Mattei. Unpublished work; see F. Mattei. Master's Thesis. Brooklyn College, 1960.
160. G. Kainz, H. Huber, *Mikrochim. Acta*, **1960**, 38.
161. C. Fischbach, *Acta Cient. Venezobana*, **7**, 152 (1956).
162. K. Kakemi, T. Uno, I. Kegami, *J. Pharm. Soc. Japan*, **76**, 11 (1956).
163. L. T. Butt, H. E. Stagg, *Anal. Chim. Acta*, **19**, 208 (1958).
164. H. S. Conway, *J. Am. Pharm.*, **34**, 236 (1945).
165. M. Yamagishi, M. Yokoo, *J. Pharm. Soc. Japan*, **74**, 961 (1954).
166. K. N. Gaid, D. P. Punn, *Indian J. Pharm.*, **19**, 279 (1957).
167. A. Jindu, F. Sipos, *Chem. Listy*, **44**, 235 (1950).
168. A. Werner, *Lancet*, **1**, 15 (1939).
169. C. J. O. Morris, *Biochem. J.*, **35**, 952 (1941).
170. C. A. Mawson, *Biochem. J.*, **36**, 845 (1942).
171. E. K. Marshall, *J. Biol. Chem.*, **122**, 263 (1937).

172. A. C. Brattan, E. K. Marshall, *J. Biol. Chem.*, **128**, 537 (1939); S. W. Lee, N. B. Hannay, W. C. Hand, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 403 (1943).
173. F. Servantor, *Bull. Trans. Soc. Pharm. Bordeaux*, **81**, 16 (1943).
174. E. Zöllner, G. Vastach, *J. Am. Pharm. Ass.*, **46**, 287 (1957).
175. D. G. Moss, *J. Clin. Path.*, **10**, 371 (1951).
176. E. Vonesch, *Angles Farm. y Bioquim. Buenos Aires*, **14**, 81 (1943).
177. L. G. Bordwell, W. McKellan, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2251 (1951).
178. T. S. Ma, A. Faraone. Unpublished work; see A. Faraone. Master's Thesis. Brooklyn College, 1961.
179. М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, *ЖАХ*, **7**, 904 (1952).
180. T. S. Ma. In *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6th ed., Vol. 2, Princeton, 1963, p. 396; W. Zimmermann, *Mikrochem.*, **40**, 162 (1952).
181. Z. G. Szabo, S. Orsos, *Mag. Kém. Fol.*, **56**, 173 (1950).
182. G. H. Young, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 686 (1938).
183. T. S. Ma. In *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6th ed., Vol. 2, Princeton, 1963, p. 420.
184. D. Barnard, K. R. Hargrave, *Anal. Chim. Acta*, **5**, 476, 536 (1951).
185. R. R. Legault, K. Groves, *Anal. Chem.*, **29**, 1495 (1957).
186. T. S. Ma, J. V. Earley, *Mikrochim. Acta*, **1959**, 129.
187. E. Glynn, *Analyst*, **72**, 248 (1947).
188. H. Böhm, *Ber.*, **70**, 379 (1937).
189. D. C. Wimer, *Anal. Chem.*, **30**, 2061 (1958).
190. A. L. LeRosen, R. T. Movarek, J. K. Carlton, *Anal. Chem.*, **24**, 1335 (1952).
191. A. E. Vitolo, *Bull. chim. farm.*, **89**, 351 (1950).
192. F. A. Simpson, *Int. J. Leprosy*, **17**, 208 (1949).
193. R. C. Bowers, H. D. Russell, *Anal. Chem.*, **32**, 405 (1960).
194. Э. С. Левин, А. П. Шестов, *ДАН СССР*, **96**, 999 (1954).
195. K. G. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1832 (1947).
196. K. Fujimori, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1374 (1959).
197. G. A. Leandri, A. Mangini, R. Passerini, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1386.
198. H. P. Kaufmann, *Angew. Chem.*, **54**, 168 (1941).
199. A. Edinger, P. Clemens, *Z. klin. Med.*, **59**, 128 (1906).
200. А. Н. Панченко, Г. С. Смирнов, *ЖОХ*, **2**, 193 (1932).
201. T. A. Lennartz, R. Middeldorf, *Süddeut.-Apoth. Z.*, **89**, 593 (1949).
202. J. Volhard, *Ber.*, **7**, 100 (1874).
203. R. Cuthill, C. S. Atkins, *J. Soc. Chem. Ind.*, **56**, 57 (1937).
204. H. E. Williams, *J. Soc. Chem. Ind.*, **58**, 77 (1939).
205. J. Prat, A. Colus, H. Andre, *Phytlat-Phytopharm.*, **5**, 133 (1956).
206. F. Hernandez-Gutierrez, *Anales real soc. espan. fis y quim.*, **51B**, 639 (1955).
207. F. Hernandez-Gutierrez, *Anales real soc. espan. fis y quim.*, **53B**, 211 (1957).
208. M. Wronski, *Z. anal. Chem.*, **174**, 3 (1960).
209. B. Buděšinský, E. Vaničková, J. Křrbí, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 456 (1960).
210. S. Skramovský, *Časopis Českoslov. Lékarnictva*, **21**, 1 (1941).
211. M. K. Joshi, *Anal. Chim. Acta*, **14**, 509 (1956).
212. T. S. Ma, A. Faraone. Unpublished work; see A. Faraone. Master's Thesis. Brooklyn College, 1961.
213. J. Čihalík, J. Růžička, *Chem. Listy*, **49**, 1731 (1955); *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **21**, 262 (1956).
214. G. S. Deshmukh, M. G. Varat, *Z. anal. Chem.*, **156**, 276 (1957).
215. L. Rosenthaler, *Pharm. Acta Helv.*, **30**, 332 (1955).
216. S. N. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.*, **36**, 449 (1959).
217. B. Н. Афанасьев, *Зав. лаб.*, **15**, 1271 (1949).
218. F. Haurowitz, S. G. Lisie, *Anal. Chim. Acta*, **4**, 43 (1950).
219. M. K. Joshi, *Naturwis.*, **44**, 537 (1957).
220. G. Franchi, *Ann. Chim. Roma*, **42**, 701 (1952).

221. M. K. Joshi, Chem. Lisjy, **50**, 1928 (1956).
222. J. F. Alicino, Microchem. J., **4**, 551 (1960).
223. M. Nakanishi, H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 394 (1953).
224. H. L. Kies, G. J. van Weizel, Z. anal. Chem., **161**, 348 (1958).
225. Z. Brada, Anal. Chim. Acta, **3**, 53 (1949).
226. W. E. Kemp, Analyst, **64**, 648 (1939).
227. R. B. Bruce, J. W. Howard, R. F. Hanzal, Anal. Chem., **27**, 1346 (1955).
228. I. W. Grote, J. Biol. Chem., **93**, 25 (1931).
229. R. H. Williams, J. Kay, J. Lab. Clin. Med., **29**, 329 (1944).
230. S. Kamiya, Japan Analyst, **8**, 596 (1959).
231. F. DeRitis, M. Zaccho, Arch. Sci. Med., **85**, 255 (1948).
232. K. Hutchinson, D. Boltz, Anal. Chem., **30**, 54 (1958).
233. D. H. Whiffen, P. Torkington, H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc., **41**, 200 (1945).
234. O. Malousek, Ceskoslov. Farm., **5**, 193 (1956).
235. B. Delachanal, A. Mermet, Ann. Chim. Phys., **12**, 108 (1877).
236. M. P. Matuszak, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **4**, 98 (1932).
237. R. L. Bishop, E. L. Wallace, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **17**, 563 (1945).
238. W. H. Fock, Kunstseide, **17**, 117 (1935).
239. R. F. Makens, J. Am. Chem. Soc., **57**, 405 (1935).
240. Д. Н. Финкельштейн, ЖАХ, **12**, 754 (1957).
241. H. Fink, R. Stahn, A. Matthes, Angew. Chem., **47**, 429, 602 (1934).
242. F. Lynen, Ann., **574**, 33 (1951).
243. H. Roth, W. Beck, Mikrochim. Acta, **1957**, 844.

## ГЛАВА 10

### НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Непредельные или ненасыщенные функции в органических соединениях характеризуются высокой реакционной способностью, в особенности к реакциям присоединения. Карбонильная и изотиоцианатная функции были описаны в предшествующих главах. В настоящей главе рассмотрены функциональные группы, в которых ненасыщенность локализована между двумя соседними углеродными атомами в алкеной  $>C=C<$ , алкиновой  $-C\equiv C-$ , алкилиденной  $R_2C=$ , например изопропилиденной  $(CH_3)_2C=$ , кетеной  $=C=C=O$  и концевой метиленовой  $-CH=CH_2$  группах.

#### 1. АЛКЕННАЯ ФУНКЦИЯ

##### А. Общие сведения

Алкенную функцию  $>C=C<$  обычно называют олефиновой связью, а в более ранней литературе — этиленовой группой. Она присутствует в большом числе природных продуктов, таких, как жиры, масла, терпены и многие другие органические соединения, добываемые из растений. Алкены и диены получают в промышленном масштабе при производстве каучука и пластиков. Определение алкеной функции обычно необходимо для оценки чистоты этиленовых соединений. Важность определения алкенов

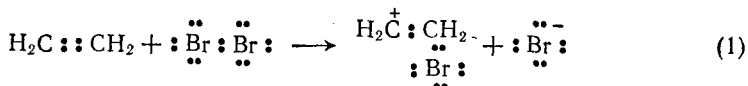


подтверждается большим числом публикаций, посвященных этому вопросу. Так, Полгар и Юнгникель<sup>1</sup> опубликовали обзор по определениям олефиновой связи, содержащий 698 литературных ссылок, в другом обзоре, написанном Будешинским<sup>2</sup>, имеется 373 ссылки. Несколько сотен статей было опубликовано только по реакции двойной связи с надкислотами<sup>3</sup>.

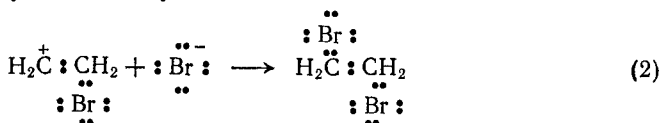
Все химические методы определения алкенной функции основаны на реакциях присоединения к двойной связи. Однако имеются два обстоятельства, требующие внимания. Во-первых, некоторые реакции присоединения, обычно используемые в синтетической органической химии, неприемлемы для количественного анализа олефиновой связи. К этим реакциям относятся присоединение галогеноводородов, серной кислоты и хлористого нитролиза. Во-вторых, в ходе реакций присоединения, предложенных для определения алкенной функции, разные олефины могут подвергаться атаке с очень разными скоростями в зависимости от строения этих соединений.

## Б. Методы, основанные на присоединении галогенов

**1. Принципы.** Согласно современным представлениям органической химии, присоединения галогенов к алкенной функции проходит по ионному механизму<sup>4</sup>. Олефины рассматривают как нуклеофильные вещества, и считается, что первой стадией в реакции брома с этиленом является присоединение бромоний-иона с образованием комплекса:



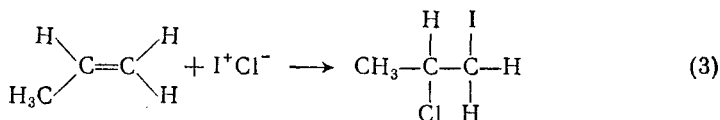
Затем бромид-ион присоединяется в транс-положение к положительно заряженному комплексу:



Такие заместители в молекуле этилена, как метильная и фенильная группы, которые имеют тенденцию повышать у алкенной функции электронную плотность, ускоряют реакцию присоединения, а карбоксильная и нитрильная группы или атомы галогена, имеющие тенденцию уменьшать электронную плотность у алкенной функции, будут замедлять эту реакцию.

Сравнение скоростей реакции присоединения галогенов показало, что хлор присоединяется быстрее всего, иод наиболее медленно, а бром занимает промежуточное положение. Однако хлор редко применяют для количественного анализа из-за трудности измерения количества реагента и других осложнений. Следует

отметить, что к алкеной функции легко присоединяется монохлорид иода, у которого атом иода имеет небольшой положительный заряд, тогда как у хлора он несколько отрицателен. Это показано в уравнении:



**2. Применение и ограничения методов галогенирования.** Методы галогенирования наиболее часто применяются для определения ненасыщенности как в известных индивидуальных соединениях, так и в смесях. Эти методы просты, легко дают воспроизводимые результаты и не требуют специальной аппаратуры. Однако ни одна из методик, описанных в литературе, не применима для анализа соединений всех типов, содержащих алкеновую функцию, кроме того, метод, дающий воспроизводимые результаты, не обязательно показывает истинную ненасыщенность исследуемого вещества.

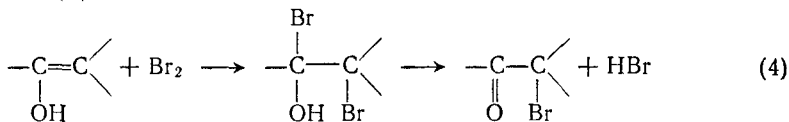
Методам галогенирования присущи два источника ошибок: а) неполное присоединение и б) реакции замещения. Последние обычно можно свести к минимуму, проводя присоединение в отсутствие света. Степень замещения зависит от строения олефинов<sup>5-7</sup>. Петров<sup>7</sup> показал, что олефины с разветвлением при алкеной функции выделяют значительно больше бромистого водорода, чем соединения линейного строения с равным молекулярным весом.

Скорость присоединения зависит от конфигурации олефина, применяемого реагента и экспериментальных условий. Например, Будешински и Ваничкова<sup>8</sup> показали, что *цис*- $\alpha$ -этоксид- $\beta$ -метоксиметилакрилонитрил присоединяет бром быстрее, чем *транс*-изомер. Чута и Клозар<sup>9</sup> сопоставили галогенирование стирола и метилолата и нашли, что хлор присоединяется очень быстро к обоим, тогда как присоединение брома к последнему соединению происходит в 13 раз быстрее, чем к первому. Верма с сотр.<sup>10</sup> изучали влияние температуры, pH среды и избытка реагента на скорость бромирования коричной кислоты. Из всего этого следует, что противоречивые результаты, получаемые разными исследователями при использовании одного и того же метода, могут быть связаны с незначительными различиями в экспериментальных условиях.

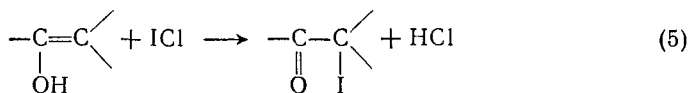
Применение методов галогенирования для определения алкеной функции в соединениях с сопряженными двойными связями, в терпенах<sup>11</sup> и сильноразветвленных олефинах<sup>12</sup> обычно дает неудовлетворительные результаты. Часто встречаются трудности при проведении реакции присоединения к ненасыщенным кислотам и сложным эфирам, хотя определение этих соединений прямым бромированием было описано<sup>13,14</sup>. Скорость присоединения брома сильно повышается при переводе ненасыщенных кислот и эфиров

в соответствующие натриевые соли. Этот принцип использован в макрометоде, описанном Кричфилдом<sup>15</sup> и приспособленном к микромасштабу<sup>16</sup>. Микрометодика определения приведена в опыте 16 в гл. 12.

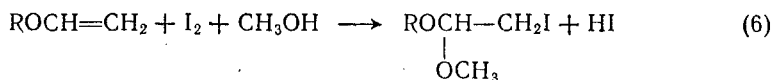
Наличие некоторых групп рядом с алкенной функцией влияет иногда на мольное соотношение при реакциях галогенирования. Например, оксиметиленовая группа (см. раздел III-Г-2-а этой главы) потребляет только один атом галогена независимо от того, является ли присоединяющееся вещество бромом<sup>17</sup>, как показано в уравнении (4):



или монохлоридом иода<sup>18</sup>, как показывает уравнение (5):



Хотя винилкетоны можно определять бромированием обычным способом<sup>19</sup>, виниловые эфиры при действии титрованного раствора иода в метаноле (см. раздел III-Д-2 этой главы) присоединяют только один атом иода:

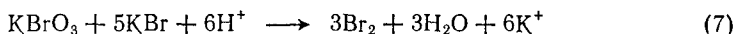


**3. Реагенты для галогенирования.** Для аналитического галогенирования было использовано довольно большое число реагентов. Целесообразность использования того или иного реагента определяется его устойчивостью, реакционной способностью или простотой приготовления. Иной реагент применяется только потому, что он был рекомендован в методике для стандартных промышленных анализов. Реагенты для галогенирования делят на несколько групп, рассмотренных ниже.

*а. Свободные галогены.* Чрезвычайно высокая реакционная способность фтора и трудность работы с ним исключают его применение в качестве реагента для присоединения к алкенной функции. Хлор весьма реакционноспособен и имеет тенденцию вызывать замещение и другие побочные реакции. Тем не менее хлор в смеси с хлоридом меди<sup>20</sup> или генерируемый электролизом соляной кислоты<sup>9</sup> использовался для количественного анализа олефинов. Хотя иод без катализатора очень медленно присоединяется к олефиновой группе, Маргошес с сотр.<sup>21</sup> предложили пользоваться титрованным раствором иода в этаноле, исходя из простоты его приготовления. Бром имеет определенные преимущества и является наиболее принятым реагентом в нефтяной промышлен-

ности при анализах в макромасштабе. Аллен<sup>22</sup> еще в 1881 г. описал использование брома в водном растворе. В последнее время обычно применяют титрованные растворы брома в таких органических растворителях, как уксусная кислота<sup>23-25</sup>, хлороформ<sup>26</sup> и четыреххлористый углерод<sup>27, 28</sup>. Штиглиц с сотр.<sup>29</sup> рекомендуют для определения олефинов газообразный бром, поскольку этот реагент присоединяется количественно к соединениям сопряженными двойными  $\alpha, \beta$ -связями и к ненасыщенным кислотам. Некоторыми исследователями было описано использование электролитически генерируемого брома<sup>9, 30, 31</sup>.

*б. Бромид-броматная смесь.* Хотя при анализах в макромасштабе титрованный раствор брома является удобным и относительно устойчивым реагентом применять его при анализе в микромасштабе затруднительно, поскольку 0,01 н. раствор брома очень неустойчив. Напомним (см. раздел X-B-2 гл. 8), что сливание отмеренного объема 0,01 н. раствора бромата калия с подкисленным раствором бромида калия является наилучшим способом получения 0,01 н. раствора брома *in situ*. Реакция показана в уравнении (7):



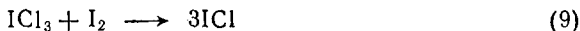
Бромид-броматной смесью давно уже пользуются для определения ненасыщенности олефинов в макромасштабе<sup>32-34</sup>. Методика<sup>35</sup> определения алкенной функции в масштабе 0,1 мг-экв приведена в примере 15 в гл. 12. Если приняты меры, чтобы избежать замещения, то точность этого метода оказывается высокой.

*в. Бром-бромидная смесь.* Кауфманн<sup>36</sup> предложил раствор брома в метаноле, насыщенном бромидом натрия, в качестве реагента для определения ненасыщенности жиров и масел. В литературе было также описано<sup>1, 15</sup> использование брома в водном растворе, содержащем избыток бромида калия. Эти реагенты более устойчивы, чем растворы, содержащие только бром, вероятно, благодаря образованию комплекса:



Бром-бромидная смесь пригодна для микроопределения алкенной функции в натриевых солях ненасыщенных карбоновых кислот<sup>16</sup> (см. пример 16 в гл. 12).

*г. Галогениды галогенов.* Монохлорид иона является стандартным реагентом для определения ненасыщенности жиров и масел. Его применение впервые рекомендовал Хюбль<sup>37</sup> в 1884 г. Позднее Вийс<sup>38</sup> предложил модификацию этого метода. Реагент готовят, либо смешивая трихлорид иода с иодом в ледяной уксусной кислоте:



либо пропуская газообразный хлор в уксуснокислый раствор иода:



Титрованный раствор монохлорида иода применяют также при определении остаточной ненасыщенности резин<sup>39, 40</sup>. Он был предложен как реагент для микроанализа<sup>41, 42</sup>.

Ганус<sup>43</sup> в 1901 г. предложил использовать монобромид иода. Его можно готовить, добавляя бром к раствору иода в уксусной кислоте или четыреххлористом углеороде. Этот реагент более устойчив, чем монохлорид иода, и был рекомендован для анализа масел<sup>44, 45</sup>, производных холестерина<sup>46</sup>, нефтяных фракций<sup>47</sup> и бутидиеновых каучуков<sup>48</sup>.

Греггер с сотр.<sup>49</sup> рекомендовали монохлорид брома для определения степени ненасыщенности полиэфиров. Как и два упомянутых выше реагента, 0,01 н. титрованный раствор монохлорида брома неустойчив и не может быть рекомендован для микроопределений.

*д. Катализаторы.* Скорость галогенирования можно повысить, пользуясь катализаторами. Часто рекомендуют соли ртути<sup>50, 51</sup>, хотя их роль не была выяснена, а сообщения об их эффективности иногда противоречивы. Так, Унгар<sup>52</sup> изучал разные методы определения олефинов и пришел к выводу, что без хлорида ртути (II) результаты получаются лучше. Вуд<sup>53</sup> утверждает, что при анализе пропиленовых и бутиленовых полимеров с ртутными катализаторами результаты получаются завышенными на 10—30%.

Имеется сообщение, что соляная кислота оказывает каталитическое действие при бромировании бром-бромидной смесью<sup>54</sup>. Для улучшения бромирования были использованы сульфат<sup>55</sup> и ацетат<sup>56</sup> пиридиния. Постулируется, что молекула брома присоединяется к гетероциклическому азоту. Полученное вещество действует в качестве реагента, способствующего присоединению брома без таких побочных реакций, как замещение и окисление.

**4. Техника галогенирования.** В литературе описаны многочисленные методы и методики на их основе для определения ненасыщенности олефинов (см. обзор, составленный Полгаром и Юнгникелем<sup>1</sup>). Простейшим и наиболее обычным методом является действие на образец отмеренного объема титрованного раствора галогенирующего реагента с последующим титрованием избытка галогена. Для определений в микромасштабе используются 0,1 н. или более концентрированные растворы, а конечная точка титрования определяется визуально по цвету галогена (иода или брома) или с крахмалом в качестве индикатора. Для галогенирования в микромасштабе некоторые исследователи пользовались 0,1 н. растворами реагентов. В связи с этим была разработана специальная аппаратура<sup>42, 44, 57—60</sup>, позволяющая уменьшить ошибки при измерении реагента и титранта. Рейд<sup>61</sup> предложил метод, в котором используются 0,01 н. растворы брома в уксусной кислоте в качестве реагента и тиосульфата натрия в качестве титранта. Следует иметь в виду, что 0,01 н. раствор брома очень неустойчив. Микрометоды, использующие бромид-броматные (см. раздел I-Б-3-б) и бром-бромидный (см. раздел I-Б-3-в) способы

галогенирования, можно найти в экспериментальной части книги.

Петрова<sup>62</sup> предложила 0,1 н. раствор анетол в метаноле в качестве титранта для определения избытка брома. Преимущество этой техники над иодометрической неизвестно\*. Было рекомендовано биперометрическое титрование смесью бромид-бромата калия<sup>5</sup> или титрованным раствором брома<sup>50</sup>. В нескольких статьях<sup>9, 30, 31, 63</sup> описаны кулонометрические методы определения алкенной функции. Бром генерируется электролитически в реакционной смеси, содержащей бромид-ионы. Так как электрические измерения можно проводить с высокой чувствительностью, эта техника пригодна для микроанализа. Однако поскольку это — техника прямого титрования, она применима лишь для соединений, мгновенно реагирующих с бромом. Если в качестве реагента используются пары брома<sup>29, 64, 65</sup>, то окончание анализа необходимо проводить весовым методом. Увеличение массы реакционного сосуда после удаления избытка брома дает его количество, присоединившееся к образцу, однако в микрометоде получать таким путем точные результаты довольно трудно. Для определения этилена был предложен<sup>20</sup> термометрический метод. Газообразный хлор пропускают в реакционную смесь, содержащую хлорид меди(II) в качестве катализатора, и с помощью платинового термометра сопротивления регистрируют выделение тепла. Описано<sup>66</sup> радиометрическое определение алкенной функции с использованием<sup>139</sup> IBr в качестве реагента. Этот метод позволяет проводить определения в масштабе микрограммов.

**5. Расчеты.** Аналитические результаты определения алкенной функции могут быть выражены разными способами. Выбор зависит от целей анализа.

*а. Процентное содержание алкенной функции.* Это выражение используется для характеристики индивидуального вещества известного или неизвестного состава и строения.

Содержание алкенной функции в % (*A*) вычисляют по формуле:

$$A = \frac{E_a \cdot 24,02 \cdot 100}{2 \cdot g} \quad (11)$$

где  $E_a$  — атомный эквивалент поглощенного галогена;  $g$  — навеска образца, мг.

Атомный эквивалент поглощенного галогена может быть выражен как произведение израсходованного объема титрованного раствора галогена и его нормальности. Атомный эквивалент галогена равен половине его мольного эквивалента. Так как

\* При определении бромных чисел кетонов и кислот, имеющих двойную связь в  $\alpha$ -положении к карбонилу или карбоксилу, нельзя устанавливать избыток брома иодометрически из-за реакции:



По методу Петровой эту трудность удается преодолеть. — *Прим. ред.*

каждая связь  $C=C$  поглощает два атома галогена, в формуле появляется делитель 2. Из процентного содержания алкенной функции и молекулярного веса соединения можно установить число двойных связей в исследуемом соединении.

*б. Степень чистоты и процентное содержание соединения.* Эти выражения характеризуют степень чистоты образца, содержащего известное соединение. Предполагается, что если присутствуют примеси, то они не обладают ненасыщенностью или не потребляют галогенирующий агент в условиях анализа. Степень чистоты в % ( $B$ ) вычисляют по формуле:

$$B = \frac{E_a \cdot E \cdot 100}{2 \cdot g} \quad (12)$$

где  $E$  — эквивалентный вес анализируемого соединения.

Эквивалентный вес соединения вычисляют по его молекулярному весу с учетом числа содержащихся в нем алкеновых функций. Если анализируется известное индивидуальное соединение, то результаты анализа записывают как «содержание соединения в процентах», которое вычисляют по той же формуле, что и степень чистоты.

*в. Иодное число.* Жиры и масла и многие промышленные продукты, в которых необходимо определять ненасыщенность, являются, как правило, смесями неопределенного состава. Поэтому результаты анализа часто выражают в виде количества галогена, потребленного единицей массы образца. Иодное число формулируется как число миллиграммов иода, которое поглощают 100 мг образца, при условии, что реакция доходит до конца. Иодное число (и. ч.) вычисляют по формуле:

$$\text{и. ч.} = \frac{E_a \cdot 126,91 \cdot 100}{g} \quad (13)$$

*г. Бромное число.* Значение термина бромное число аналогично иодному числу. Бромное число (б. ч.) вычисляют по формуле:

$$\text{б. ч.} = \frac{E_a \cdot 79,916 \cdot 100}{g} \quad (14)$$

Следует иметь в виду, что при микроопределениях ненасыщенности титрованные растворы брома используют редко, а титрованные растворы иода — исключительно редко. При установлении иодного или бромного числа рекомендуется указывать, какая была использована аналитическая методика, так как разные методики ведут к определенным расхождениям.

*д. Процентное содержание олефинов в смеси.* Если средний молекулярный вес исходной смеси известен и предполагается, что каждая молекула непредельного соединения в смеси содержит

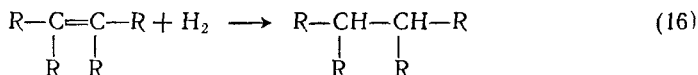
только одну двойную связь, то содержание олефинов в % (C) можно вычислить по формуле:

$$C = \frac{E_a \cdot M_{\text{ср}} \cdot 100}{2 \cdot g} \quad (15)$$

где  $M_{\text{ср}}$  — средний молекулярный вес смеси.

## В. Методы, основанные на присоединении водорода

**1. Принципы.** Алкенная функция при каталитическом гидрировании присоединяет два атома водорода с образованием насыщенного соединения:



Интересно отметить, что олефиновые углеводороды редко определяют по присоединению водорода. Вместе с тем гидрогенизацию широко применяют для анализа ненасыщенных соединений, содержащих кроме двойных связей другие функциональные группы. Этот метод имеет чрезвычайно большое значение для химиков-органиков, устанавливающих строение новых соединений. Большим преимуществом метода гидрирования является легкость выделения продукта реакции, который можно подвергнуть таким дальнейшим исследованиям, как элементный анализ или определение других функциональных групп. В качестве примера можно привести использование количественного микрогидрирования при исследовании алкалоидов крестовника<sup>67</sup>. При определении алкенной функции с целью установления строения исходного соединения следует помнить, что в ходе реакции присоединения водорода могут происходить молекулярные перегруппировки. Это особенно важно при анализе терпенов<sup>68</sup>.

Количественное гидрирование иногда применяют для определения ненасыщенности жиров и масел<sup>69</sup>. Однако этот метод используется лишь для проверки других методов, а не в качестве стандартных анализов промышленных продуктов.

**2. Аппаратура для микрогидрирования.** Для количественного гидрирования описана аппаратура разнообразных типов (см. библиографию в обзоре Полгара и Юнгникеля<sup>1</sup>).

На рис. 10.1 и 10.2 показаны приборы двух типов, предназначенные для проведения микрогидрирования. В приборе Огга и Купера<sup>70</sup> (рис. 10.1) объем поглощенного водорода измеряют газовой бюреткой. Методика гидрирования с помощью этого прибора приведена в примере 45 в гл. 13. На рис. 10.3 изображен модифицированный реакционный сосуд для гидрирования. В этом сосуде имеется отверстие для продувания системы водородом и две отводные трубки, которые можно снабжать пробками с подвешивающимися на них чашечками. Это дает возможность дополнительно вводить образец или катализатор. В приборе Гилсона и



Констердина (рис. 10.2) используются два идентичных сосуда: один для проведения гидрирования образца, другой — для компенсации. Количество поглощенного водорода вычисляют, исходя из показаний манометра.

Некоторые исследователи предпочитают прибор Клаусона-Касса и Лимборга<sup>71</sup>, показанный на рис. 10.4. Недавняя его модификация, которую предложил Хоцуми<sup>72</sup>, показана на рис. 10.5.

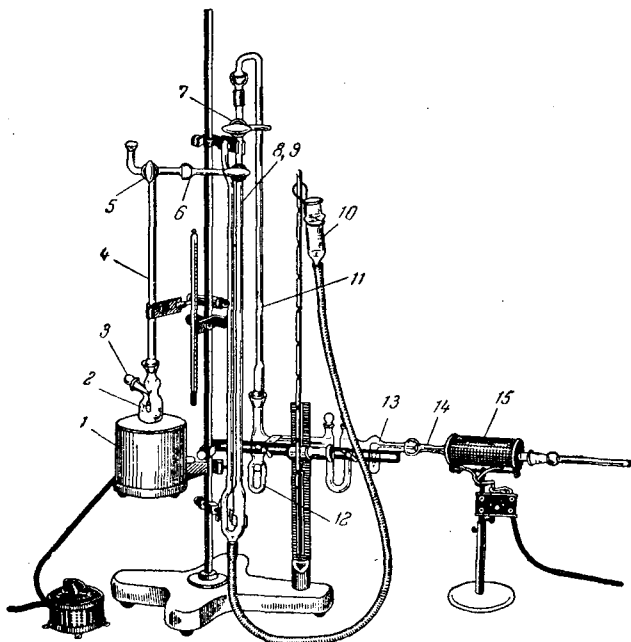


Рис. 10.1. Прибор для гидрирования по Оггу и Куперу:

1 — магнитная мешалка; 2 — реакционная колба; 3 — пробка; 4 — отводная трубка; 5, 7 — краны; 6 — шаровой шлиф; 8 — газовая бюретка; 9 — манометр; 10 — уравнительная груша; 11, 12 — трубки для насыщения водорода растворителем; 13—15 — система очистки водорода.

Прибор для количественного гидрирования при поглощении водорода в количестве 1—10 мг-экв обычно состоит из реакционного сосуда типа утки, соединенного с мотором качалки<sup>73</sup>. Такие приборы легко конструировать, но они плохо приспособлены для перехода к микроопределениям.

**3. Техника микрогидрирования.** Как можно заключить, рассматривая описанные в предыдущем разделе приборы, газометрическое определение алкеной функции осуществляют волюмометрически или манометрически. Согласно Хоцуми<sup>74</sup>, манометрический прибор сконструировать легче, чем волюмометрический, однако работать с волюмометрическим прибором проще. Энгельбрехт<sup>75</sup> описал технику анализа жидких образцов с использованием прибора Огга и Купера (рис. 10.1). Подлежащее гидрированию

соединение взвешивают в открытом капилляре, помещенном в пробирку. Прибор подготавливают к работе, затем вносят в реакционную колбу капилляр с образцом и ломают с помощью стеклянной палочки, проходящей через отводную трубку. Рекомендуется также реакционный сосуд, показанный на рис. 10.3.

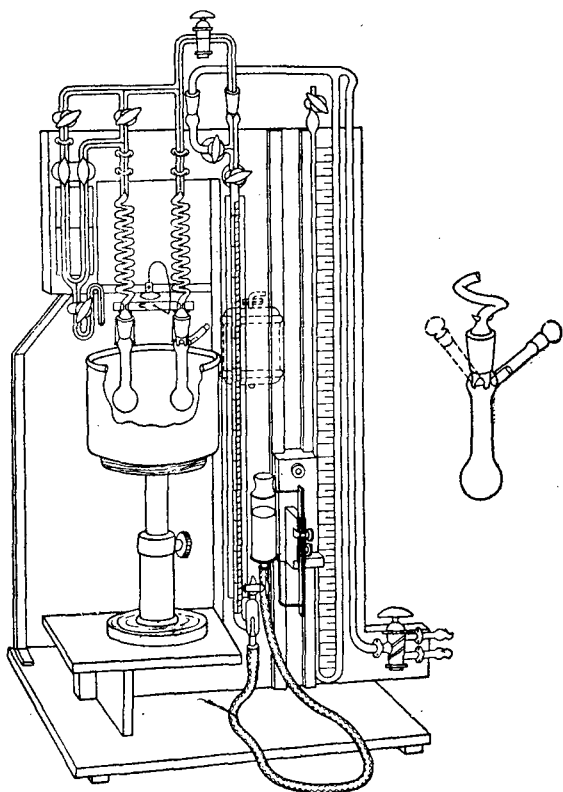


Рис. 10.2. Прибор для гидрирования по Гилсону и Констердину.

Определение алкеной функции присоединением водорода можно проводить и в приборах, разработанных для других методов анализа. Так, некоторыми исследователями был использован прибор для определения активного водорода с помощью реактива Гриньяра<sup>76-78</sup>. Пригоден для микрогидрирования и газометрический прибор Ма и Шейнталя<sup>79</sup> (см. рис. 6.15). Если объем поглощающегося водорода меньше 1 мл, то можно пользоваться прибором Варбурга<sup>80</sup>.

Были разработаны кулонометрические методы определения алкеной функции путем гидрирования электролитически генерируемым водородом<sup>81, 82</sup>. Применимость этих методов зависит от того, насколько мгновенно протекает количественное гидрирование

соединения. Возможность использования кулонометрического определения как общего метода анализа алкеной функции не была проверена.

Симен<sup>83</sup> предложил титриметрический метод определения насыщенности каталитическим гидрированием. Титрованный раствор алюмогидрида лития в дибутиловом эфире вводят в толстостенную склянку, в которую помещены образец (1 мг-экв), платиновый катализатор и сухой метанол в атмосфере азота. Избыток реактива образует водород. Его окисляют и воду определяют реактивом Фишера. Этот метод не пригоден для микроанализа.



Рис. 10.3. Модифицированный реакционный сосуд для микрогидрирования.

**4. Катализ.** Алкеной функция не реагирует с газообразным водородом без катализатора. В активировании и присоединении водорода играют роль поверхностные явления. Поэтому катализатор всегда применяют в тонкораздробленном состоянии, чтобы обеспечить максимальную поверхность, приходящуюся на единицу массы материала. В отличие от других типов каталитических реакций при микрогидрировании требуется значительно бóльшие количества ка-

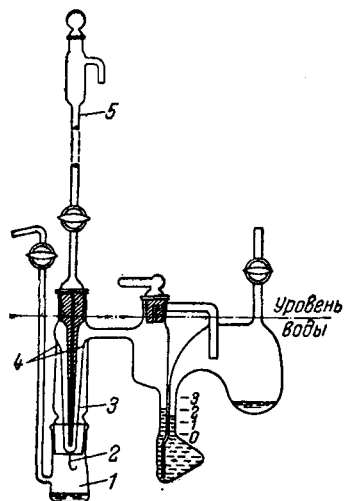


Рис. 10.4. Прибор для гидрирования по Клаусону-Кассу и Лимборгу:

1 — реакционный сосуд; 2 — платиновый крючок; 3 — сосуд для ртути; 4 — отверстия; 5 — бюретка;

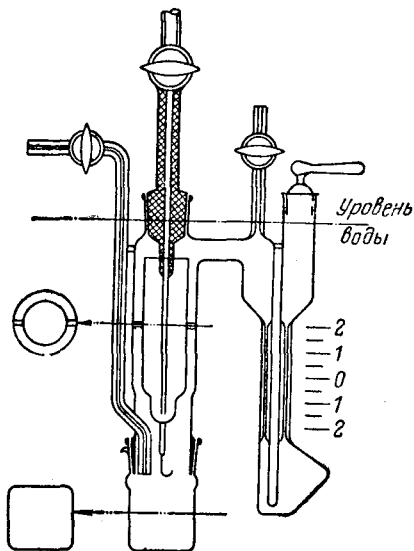


Рис. 10.5. Прибор для гидрирования по Хоцуми.

тализатора, обычно превышающие массу анализируемого образца.

Выбор катализатора является решающим при количественном микрогидрировании. Следует иметь в виду, что гидрирование проводят под давлением водорода, лишь слегка превышающим атмосферное, а между тем реакцию необходимо довести до конца за короткое время. Поэтому медленно действующие катализаторы, содержащие хром, кобальт, железо и др., которые используются для гидрирования при высоком давлении, не рекомендуются для аналитического гидрирования. Слишком активный катализатор может вызвать гидрогенизацию и других функций, помимо алкеной.

Если микроопределение алкеной функции путем гидрирования проводится в неизвестном веществе (например, при установлении структуры природного соединения или для проверки строения нового синтетического препарата), то лучше всего пользоваться как в аналитических, так и в препаративных исследованиях одним и тем же катализатором. Это поможет избежать возможных расхождений при интерпретации результатов.

При микрогидрировании обычно используются следующие катализаторы: 1) платиновая чернь, приготовленная из платинохлористоводородной кислоты<sup>84</sup>, или окись платины<sup>85</sup>, платина, отложенная на угле<sup>86</sup> или силикагеле<sup>87</sup>; 2) палладий на угле<sup>70, 86</sup>; 3) сплав никеля с алюминием (никель Ренея). Детальные указания по приготовлению палладиевого, платинового и никелевого катализаторов для микрогидрирования при атмосферном давлении были опубликованы одним из авторов книги<sup>88</sup>.

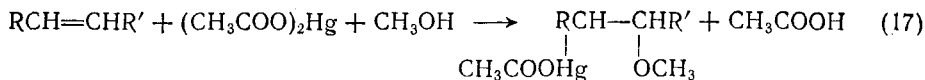
Приготовленный катализатор следует хранить под слоем жидкости или в атмосфере водорода. Контакт катализатора с воздухом может вызвать энергичное окисление, приводящее к взрыву или пожару.

Аналитическое гидрирование обычно проводят при комнатной температуре. Иногда рекомендуется реакция при повышенных температурах. Так, Шивели с сотр.<sup>89</sup> показали, что анализ с нагретым катализатором требует меньше времени и дает большую точность. Поэтому рекомендуется пользоваться прибором, снабженным нагревательной баней, чтобы определение можно было проводить сначала при низкой, а затем при высокой температуре. Предварительно следует убедиться, что катализатор не меняет свои свойства при разных температурах. Так, если установлено, что катализатор при высоких температурах действует и на алкеноую функцию, и на бензольное кольцо, то при вычлениении содержания алкеной функции необходимо вводить соответствующие поправки.

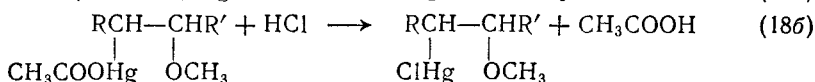
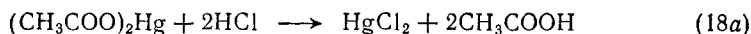
### **Г. Методы, основанные на присоединении солей ртути**

Алкеноая функция, содержащая два атома водорода в цис-положении, реагирует в присутствии метанола со способными к ионизации солями ртути, например ацетатом ртути, с выделением

эквивалентного количества кислоты:

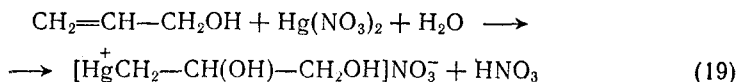


Для определения ненасыщенных соединений описан ряд макрометодов, основанных на этой реакции. В некоторых методах выделяющуюся уксусную кислоту титруют после удаления избытка ацетата ртути в виде галогенидов ртути<sup>90, 91</sup>, меркуриодида калия или металлической ртути<sup>92, 93</sup>. В других методах к олефиновому соединению добавляют измеренный объем 0,1 М раствора ацетата ртути и определение заканчивают титрованием избытка реагента. Дас<sup>94</sup> предложил метод, основанный на титровании ртутных солей как оснований в неводном растворе. При этом следует учитывать, что титруется не только ацетат ртути, но и продукт метоксимеркурирования, но на последний расходуется лишь 1 эквивалент кислоты, как показывают уравнения:



Непрямой хелатометрический метод предложили Бартелс и Хойм<sup>95</sup>. После метоксимеркурирования добавляют известный объем титрованного раствора ЭДТА и избыток последнего затем оттитровывают 0,2 М раствором сульфата цинка с эриохром черным Т в качестве индикатора. Эти методы не были приспособлены для анализа в микромасштабе.

Маллик<sup>96</sup> показал, что следы хлорной кислоты резко увеличивают скорость присоединения ацетата ртути к некоторым олефиновым соединениям. В обычных условиях  $\alpha, \beta$ -ненасыщенные кислоты, нитрилы и сложные эфиры нельзя определять реакцией метоксимеркурирования. Однако было показано, что присоединение происходит количественно, если на метакрилаты подействовать смесью ацетата ртути и метанола в присутствии хлорной кислоты при 45 °С в течение 30 мин<sup>97</sup>. Вронский<sup>98</sup> предложил в качестве реагента для определения алкеной функции в аллиловом спирте 0,01 н. водный раствор нитрата ртути:

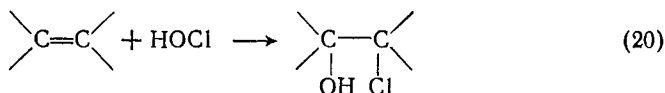


Образец обрабатывают определенным объемом титрованного раствора реагента и затем избыток ионов ртути определяют обратным титрованием 0,01 н. раствором тиогликолевой кислоты (см. раздел I-Б-2 гл. 9) с тиофлуоресцеином в качестве индикатора. Стирол определяют действием избытка перхлората ртути в присутствии хлорной кислоты с последующим обратным титрованием

тиогликолевой кислотой<sup>99</sup>. Согласно Вронскому, акрилонитрил и метилакрилат не мешают определению стирола, несмотря на присутствие перхлорат-ионов.

#### Д. Разные химические методы

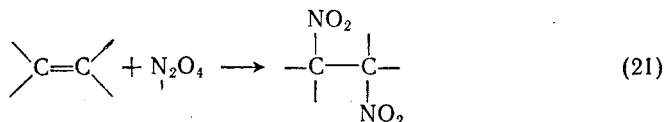
**1. Присоединение хлорноватистой кислоты.** Мукерджи<sup>100</sup> предложил 0,1 н. раствор гипохлорита натрия в качестве реагента для определения ненасыщенности в жирах и маслах. Образец растворяют в ледяной уксусной кислоте и добавляют известное количество титрованного раствора гипохлорита натрия, при этом выделяющаяся хлорноватистая кислота реагирует с алкенной функцией:



Избыток гипохлорита натрия определяют иодометрически. Другие исследователи предложили хлорамин Т в серной кислоте<sup>101</sup> и *трет*-бутилгипохлорит в органическом растворителе<sup>102</sup>. Последний реагент дает удовлетворительные результаты только со стиролом. Эти методы не были испытаны в микромасштабе.

**2. Присоединение дитиоциана.** Дитиоциан был использован для определения ненасыщенности в олефинах<sup>103</sup>. Реакция сходна с присоединением галогенов. Однако скорость присоединения дитиоциана широко варьирует в зависимости от природы соединения и условий анализа<sup>104</sup>. Когда этот реагент используется для стандартных анализов промышленных образцов, надо строго придерживаться рекомендованной методики<sup>105</sup>. Возможность использования дитиоциана для определения алкенной функции неизвестных соединений не была подтверждена.

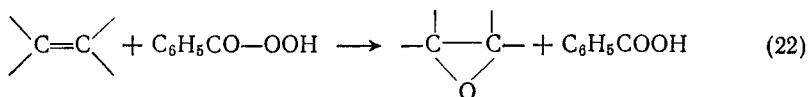
**3. Присоединение четырехоксида азота.** Четырехокись азота присоединяется к олефиновым углеводородам, как показано в уравнении:



Продукты реакции растворимы в спирте, содержащем гидроксид калия и сульфид калия. Бонд<sup>106</sup> описал следующий метод определения содержания олефинов в углеводородной смеси. На образец действуют током газообразной четырехоксида азота в специальном реакционном сосуде, пока не появятся коричневые пары, сохраняющиеся в течение 5 мин. Затем к реакционной смеси добавляют водный раствор мочевины для разложения избытка четырехоксида азота. Определение завершают либо измерением количества насыщенного углеводорода, не участвовавшего в

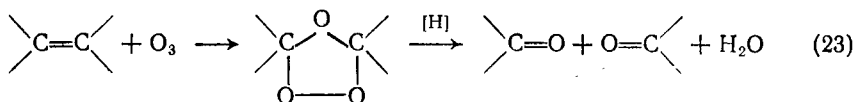
реакции, после отгонки его с паром либо гидролизом продуктов реакции спиртовым раствором смеси гидроокиси калия с сульфидом калия для выделения продуктов нитрозирования. Очевидно, этот метод не пригоден для микроопределения алкенной функции. Следует иметь в виду, что ароматические углеводороды также реагируют с четырехокисью азота.

**4. Реакция с надбензойной кислотой.** Алкенная функция реагирует с надбензойной кислотой<sup>3</sup>, образуя эпоксид и выделяя 1 моль бензойной кислоты:



Использование этой реакции для определения ненасыщенных соединений в макромасштабе было предложено рядом исследователей<sup>107, 108</sup>. К образцу добавляют титрованный 0,5 н. раствор надбензойной кислоты в хлороформе или бензоле и затем избыток реагента оттитровывают (см. раздел VI-Б гл. 7). Было показано, что при анализе терпенов<sup>109</sup> и смоляных кислот<sup>110</sup> этот метод дает более надежные результаты, чем методы галогенирования. Между скоростями эпоксицирования эндо- и экзоциклических олефиновых связей имеется значительная разница<sup>111, 112</sup>. Этот факт может быть использован при установлении строения новых соединений. К сожалению, приспособить этот метод для анализа в микромасштабе затруднительно из-за неустойчивости реагента, а также в связи с тем, что реакция между надбензойной кислотой и алкенной функцией проходит слишком медленно.

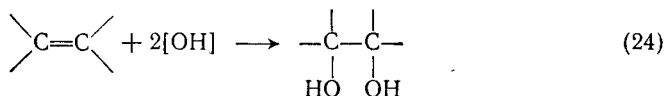
**5. Присоединение озона.** Озонолиз широко используется при исследовании строения соединений, содержащих алкенную функцию. Двойной связью поглощается 1 моль озона, а затем при восстановлении продукта реакции образуется две молекулы карбонилсодержащих соединений. Вероятно, последовательность происходящих реакций следующая:



Бур и Коогман<sup>113, 114</sup> предложили метод определения алкенной функции путем измерения количества озона, поглощенного образцом. Они сконструировали электролитический генератор озона, дающий постоянный ток этого газа. Было показано, что время между началом поглощения озона и началом выхода непоглотившегося озона является количественной мерой ненасыщенности. Появление непоглотившегося озона обнаруживают по обесцвечиванию подходящего красителя. Аналитические результаты находят по калибровочному графику. Применение этого метода для микроопределения олефиновых групп не рекомендуется. Озонолиз

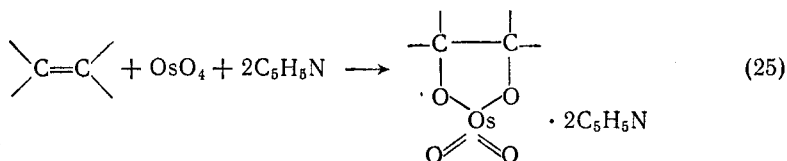
для большинства ненасыщенных соединений проходит не количественно и не мгновенно, а кроме того, часть образца может испариться и улетучиться вместе с током газа. Соединения бензеноидного типа также поглощают озон. Было показано, что смоляные кислоты реагируют с озоном как с образованием озонидов за счет присоединения его к алкеным функциям, так и с образованием гидроксильных групп <sup>115</sup>.

**6. Окисление перманганатом или периодатом.** Алкенная функция окисляется перманганатом и периодатом с образованием 1,2-диолов (см. раздел IV-Г-1 гл. 7) в качестве первичного продукта реакции:



Белл и Кранты <sup>116</sup> описали методику определения ненасыщенных соединений, присутствующих в циклопропане как примесь. Образец барботируют через титрованный раствор перманганата калия. Затем этот раствор небольшими порциями приливают к смеси, состоящей из 50 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты, при 90 °С, при этом после каждого добавления порции реагента реакцию смесь встряхивают до полного обесцвечивания. После приливания всего раствора реагента избыток щавелевой кислоты определяют титрованием 0,01 н. раствором перманганата калия. Этот метод не рекомендуется для микроопределения алкенной функции, поскольку 1,2-диол обычно окисляется дальше, хотя перманганат <sup>117</sup> и периодат <sup>118</sup> являются отличными реагентами для установления строения ненасыщенных систем.

**7. Реакция с четырехокисью осмия.** Криви с сотр. <sup>119</sup> описали реакцию олефиновых соединений с четырехокисью осмия в присутствии пиридина, которая протекает согласно уравнению:



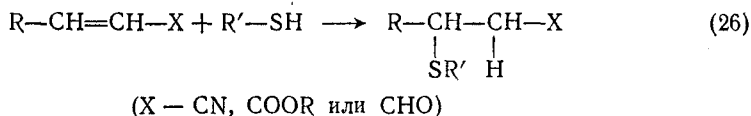
Твердый кристаллический комплекс обычно осаждается за несколько минут, причем выход его соответствует теоретическому. Это может послужить основой для создания весового метода определения алкеной функции. Следует отметить, что в реакционной смеси не должно быть воды, так как иначе продукты присоединения гидролизуются с образованием соответствующих гликолей.



## Е. Специальные методы определения алкеной функции, расположенной рядом с электроноакцепторной группой

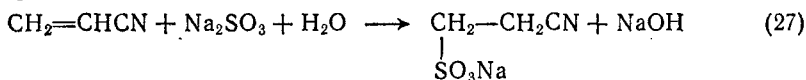
Известно, что алкеновая функция, расположенная рядом с электроноакцепторной группой, например нитрильной, карбоксильной, амидной или сложноэфирной, с трудом присоединяет галогены. Однако существуют три реагента, которые реагируют предпочтительно с алкеновыми функциями этого типа; они будут кратко рассмотрены ниже.

**1. Присоединение меркаптанов.** Меркаптаны реагируют с алкеной функцией, связанной с электроноакцепторной группой, согласно уравнению:



Белсинг с сотр.<sup>120</sup> рекомендовали в качестве реагента лаурилмеркаптан. Они установили, что в спиртовом растворе щелочи реакция проходит до конца за 2—15 мин. Избыток меркаптана можно определить иодометрически или арентометрически (см. раздел I гл. 9). Вронский<sup>99</sup> предложил для определения акрилонитрила и метилакрилата микрометод, по которому на образец действуют известным количеством тиогликолевой кислоты в растворе гидроокиси натрия. Избыток реагента обратно оттитровывают раствором ацетата ртути с тиофлуоресцеином в качестве индикатора. Стирол, аллиловый спирт и тиофен не мешают определению.

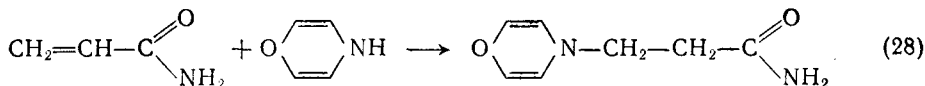
**2. Присоединение бисульфита.** В отличие от реакции с карбонильной функцией (см. раздел VI гл. 6) присоединение бисульфита натрия к олефиновой связи, когда оно возможно, происходит необратимо. Были опубликованы два метода, использующие эту реакцию для определения  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных нитрилов и кислот в макромасштабе. В одном из методов<sup>121</sup> образец (акрилонитрил) обрабатывают в течение 15 ч водным раствором сульфита натрия:



Затем определяют образующуюся гидроокись натрия титрованием 0,1 н. соляной кислотой. В другом методе<sup>122</sup> на образец действуют сульфитом натрия и затем добавляют отмеренный объем титрованного раствора серной кислоты. Избыток кислоты обратно оттитровывают раствором основания, пользуясь смесью ализаринового желтого R с ксилольным цианоловым FF в качестве индикатора. Эти методы можно приспособить и для анализа в микромасштабе. Правда, имеется сообщение, что в то время как при анализе малеиновой кислоты (цис-изомер) получаются точные результаты,

фумаровая кислота (транс-изомер) совсем не реагирует, если не подвергнуть ее сначала изомеризации<sup>123</sup>.

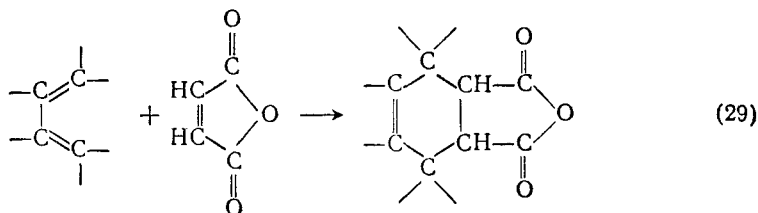
**3. Присоединение вторичных аминов.** Кричфилд с сотр.<sup>124</sup> описали макрометод определения  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных сложных эфиров, нитрилов и амидов. На образец (10—23 мг-экв), растворенный в уксусной кислоте, действуют морфолином, чтобы превратить его в третичный амин:



После удаления избытка морфолина уксусным ангидридом третичный амин определяют титрованием раствором хлористого водорода в метаноле. Конечную точку титрования устанавливают визуально или кондуктометрически. Терентьев с сотр.<sup>125</sup> предложили микрометод, в котором в качестве реагента используется пиперидин, а в качестве титранта 0,05 н. раствор соляной кислоты.

### Ж. Специальные методы определения сопряженных двойных связей

Для количественного анализа в макромасштабе<sup>126</sup> была использована хорошо известная реакция Дильса-Альдера между диенами с сопряженными двойными связями и малеиновым ангидридом:



Анализ, основанный на этой реакции, проводят следующим образом. Образец (3 г) и раствор малеинового ангидрида в толуоле кипятят в колбе с обратным холодильником. По окончании реакции к смеси добавляют воду и эфир. При этом избыток малеинового ангидрида гидролизуются и остается (в виде малеиновой кислоты) в водном слое, который отделяют и титруют 1 н. раствором гидроксида натрия с фенолфталеином в качестве индикатора. Этот метод не был приспособлен для анализа в микромасштабе. Скорость конденсации зависит от конфигурации соединения<sup>127</sup>. Цис-транс-сопряженные диены не реагируют, если не превратить их в транс-транс-изомеры с помощью катализатора, например иода.

Недавно было установлено, что новое химическое соединение тетрацианэтилен является специфическим реагентом для

обнаружения сопряженных двойных связей<sup>128</sup>. Этот факт может, вероятно, послужить основой создания микрометода для определения сопряженных алкениных связей.

### 3. Колориметрические методы

Макфи<sup>129</sup> определял содержание углеводов в атмосферном воздухе, пользуясь в качестве реагента молибдатом. В зависимости от содержания ненасыщенного соединения происходит постепенное изменение окраски реакционного раствора от желтой к зеленой. Смитс<sup>130</sup> предложил колориметрический метод определения иодных чисел в маслах, который заключается в том, что образец (10—100 *мкг*) обрабатывают иодом и ацетатом ртути, затем реакционную смесь разбавляют раствором иодида калия в метаноле и измеряют поглощение при 375 *нм*. Описан<sup>131</sup> спектрофотометрический метод определения диенов с сопряженными двойными связями. На диен действуют фтороборатом *n*-нитробензолдиазония, растворенным в 2-метоксиэтанолфосфорной кислоте. Изопрен дает окрашенный комплекс, поглощающий при 490 *нм*; комплекс с бутадиеном поглощает при 405 *нм*.

### И. Физические методы

В литературе имеется много публикаций по использованию инфракрасных спектров поглощения для определения известных соединений, содержащих алкенную функцию<sup>132–136</sup>. Цис-замещенные олефины имеют характеристическую полосу при 2,14 *мк*<sup>137, 138</sup>. Было также предложено определение олефинов по ультрафиолетовому поглощению их комплексов с иодом<sup>139</sup>.

Полярграфические методы были использованы для определения алкенов с сопряженными двойными связями, алленов<sup>140</sup>, олефинов ароматического ряда<sup>141</sup> и каротинов<sup>142</sup>. Рябов и Панова<sup>143</sup> наблюдали, что ненасыщенные соединения, не способные восстанавливаться на капельном ртутном электроде, можно бромировать раствором брома в метаноле, насыщенном бромидом натрия, а затем определять полярграфически.

## II. АЛКИННАЯ ФУНКЦИЯ

### А. Общие сведения

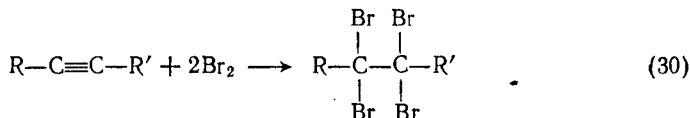
Соединениями, содержащими алкинную функцию, являются ацетилен и его гомологи, а потому эту функцию называют также ацетиленовой. Хотя алкинная функция характеризуется тройной связью и еще более ненасыщена, чем алкенная функция, реагенты, присоединяющиеся к последней, лишь медленно реагируют с первой. Это было приписано электрофильной (катионоидной) природе алкинской функции в отличие от нуклеофильной алкен-

ной. Действительно, атом водорода, связанный с алкинской функцией, считается кислотным, хотя эту кислотность нельзя определить обычными алкалометрическими методами (см. раздел I гл. 11).

Следует иметь в виду, что методы, дающие хорошие результаты при количественном анализе алкенов, могут оказаться непригодными для алкинов; в то же время существуют методы, пригодные для тройной связи, но неприемлемые для олефинов.

### Б. Методы, основанные на присоединении реагентов на ненасыщенность

Как было указано выше, реагентами, наиболее часто применяемыми для количественного присоединения к олефиновой связи, являются галогенводороды и ацетат ртути (см. раздел I этой главы). В большинстве учебников органической химии утверждается, что тройная связь обычно реагирует, как и двойная связь, и может путем присоединения образовывать насыщенные углеродные структуры. Однако исследователя, который попытается использовать эту информацию для определения алкинской функции, постигнет неудача. Так, хотя теоретически алкинская функция должна поглощать 4 атома брома, как показывает уравнение:

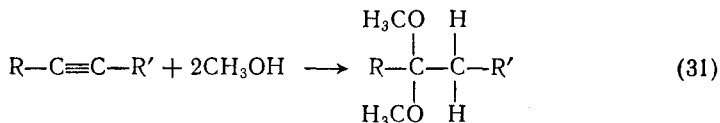


эта реакция не пригодна для аналитических целей. Определение ацетиленовой ненасыщенности бромированием в макромасштабе описали Роби<sup>144</sup> и Сиггия<sup>145</sup>. Последний для анализа ацетиленовых углеводородов пользовался смесью бромида и бромата калия, тогда как первый действовал раствором брома на ацетилениды серебра. Ма и Смит<sup>146</sup> исследовали количественное бромирование алкинской функции в микромасштабе. Оказалось, что если микрометодику определения алкенной функции (см. пример 15 в гл. 12) применить к соединениям, содержащим ацетиленовую связь, то получаются выходы 40—50%. Если увеличить продолжительность реакции, то поглощается несколько больше брома, но все же его количество никогда не превышает 70—80%, даже если реакционную смесь выдерживать в течение нескольких дней. Следовательно, присоединение брома к алкинской функции нельзя остановить в тот момент, когда образуется дибромалкенная группа, разве только если экспериментальные условия точно подобраны для какого-либо определенного известного соединения и эти условия строго соблюдаются во время анализа. Микроопределения алкинской функции за счет полного насыщения бромом неосуществимы.

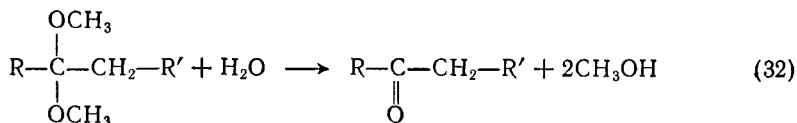
Линдлар<sup>147</sup> изучал каталитическое гидрирование алкенной и алкинной функций и сообщил, что катализатор, приготовленный из карбоната кальция, хлорида палладия и основного ацетата свинца, селективно гидрирует тройные связи в присутствии двойных. Кулькес<sup>148</sup> предложил определять двузамещенные ацетиленовые группы с помощью ацетата ртути в этаноле. Уксусную кислоту, выделяющуюся во время этой реакции (см. раздел I-Г этой главы), титруют 0,1 н. раствором гидроокиси натрия. Эти методы не были проверены в масштабе 0,1 мг-экв.

## В. Специфические реагенты на алкины

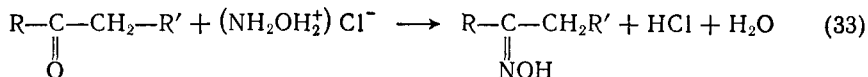
1. **Метанол.** Вагнер с сотр.<sup>149</sup> предложили макрометод определения моно- и диалкилацетиленов, основанный на присоединении метанола к алкинской функции в присутствии катализатора, состоящего из окиси ртути и трифторида бора:



К образцу (5 мг-экв), помещенному в колбу, приливают 60 мл метанола, содержащего 0,1 г окиси ртути и 1 г трифторида бора. Колбу закрывают и после размешивания реакционной смеси оставляют стоять на 75—110 мин при 25°C. Затем колбу переносят в ледяную баню и добавляют 200 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, чтобы разрушить трифторид бора. Продукт присоединения при этом гидролизуеться, образуя кетон:



Реакционную смесь отгоняют с водяным паром до тех пор, пока в приемнике, содержащем 100 мл 2,5%-ного раствора гидрохлорида гидроксиламина, соберется 200 мл дистиллата; при этом образуется кетоксим:

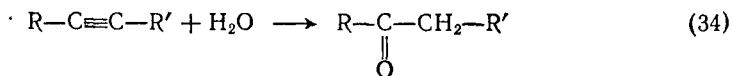


Количество выделившейся соляной кислоты определяют титрованием 0,1—0,5 н. раствором гидроокиси натрия со смешанным индикатором, состоящим из метилового оранжевого и ксилольного цианолового FF. Так как выход соляной кислоты незначительный, приходится вводить поправочный фактор 1,09.

Очевидно, эта методика непригодна для перевода в масштаб 0,1 мг-экв в связи с трудностью микроопределения кетонов окси-

мированием (см. раздел VI-Б-1-а гл. 6). Однако присоединение метанола может оказаться основой для разработки микрометода.

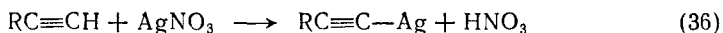
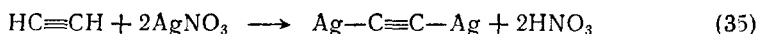
**2. Вода.** Для определения ацетиленовых соединений в масштабе 50—200 мг-экв<sup>150</sup> была использована гидратация алкинской функции в кислых растворах в присутствии сульфата ртути(II) в качестве катализатора:



Образующийся кетон определяют титриметрическим методом с помощью оксимирования или весовым методом путем образования 2,4-динитрофенилгидразона (см. раздел VI-Б-1-б гл. 6). Этот метод не был испытан в микромасштабе.

### Г. Определение алкинного водорода

**1. Образование ацетиленида серебра.** *а. Реакция с нитратом серебра.* Ряд макрометодов определения ацетиленового водорода основан на реакции с нитратом серебра. Водород, связанный с алкинской функцией, может замещаться серебром, при этом образуется эквивалентное количество азотной кислоты:



Обычно считается, что ацетиленид серебра образует с нитратом серебра комплекс, однако мольное соотношение их в двойной соли неопределенно. При разбавлении двойная соль диссоциирует, а ацетиленид серебра выпадает в осадок.

При проведении реакции в нейтральном растворе выделяющуюся азотную кислоту можно определять титрованием водным раствором гидроокиси натрия<sup>151-153</sup>. Мёке и Готье<sup>154</sup> предложили в качестве реагента нитрат серебра в пиридине и 0,1 н. раствор гидроокиси натрия в метаноле как титрант с тимолфталеином в качестве индикатора. Некоторые ацетиленовые соединения, такие, как пропаргиловый спирт и 1-фенилпропинол, нельзя определять этим методом, так как реакционная смесь становится коричневой. Барнз и Молинии<sup>155</sup> обнаружили, что при использовании концентрированного водного раствора нитрата серебра не выпадает в осадок ацетиленид. Разбавление раствора вызывает осаждение, однако мутность раствора затрудняет обнаружение конечной точки титрования. Эти исследователи работали с навесками в 2—3 мг-экв вещества и пользовались 0,1 н. раствором гидроокиси натрия и 3—4 каплями метилового пурпурного в качестве индикатора. Они утверждают, что количество индикатора играет решающую роль даже при определениях в макромасштабе.

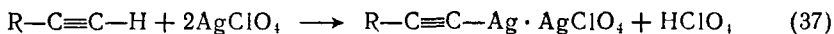
Был предложен весовой метод, основанный на определении серебра в осажденном ацетилениде серебра<sup>156</sup>. Следует иметь в виду,

что ацетилениды металлов опасны в обращении, так как они взрывчаты в сухом виде. Поэтому необходимо принимать меры предосторожности при работе по методикам, предусматривающим отделение ацетиленидов серебра фильтрованием.

Поскольку определению ацетиленового водорода с помощью нитрата серебра мешают альдегиды, была предложена модификация этого метода, включающая отделение ацетиленидов серебра до титрования. В одном из методов<sup>157</sup> избыток ионов серебра удаляют действием хлорида натрия, соль серебра отфильтровывают, а азотную кислоту в фильтрате определяют титрованием 0,1 н. раствором гидроокиси натрия. В другом методе<sup>158</sup> осаждение ацетиленидов серебра осуществляют в 2%-ном растворе ацетата натрия, в котором альдегиды лишь очень медленно окисляются нитратом серебра. После отделения осадка фильтрат, содержащий избыток нитрата серебра, титруют 0,1 н. раствором роданида аммония с железоаммонийными квасцами в качестве индикатора. Фильтрование можно избежать, пользуясь для титрования аликвотной частью находящегося над осадком раствора<sup>159</sup>.

Некоторые из методов, описанных выше, можно приспособить для анализа в микромасштабе. Однако целесообразнее использовать простой и точный микрометод, основанный на взаимодействии алкина с перхлоратом серебра. Этот метод рассмотрен ниже.

*б. Реакция с перхлоратом или бензоатом серебра.* Для определения ацетиленового водорода в неводной среде Барнзом<sup>160</sup> описан макрометод, основанный на реакции алкина с перхлоратом серебра в метаноле. При этом образуется двойная соль ацетиленидов и перхлората серебра и выделяется эквивалентное количество хлорной кислоты:

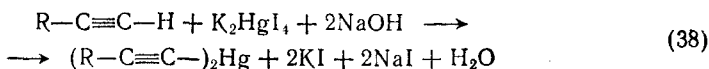


Увеличение кислотности определяется титрованием раствором трис(оксиметил)аминометана в метаноле с тимоловым синим и  $\alpha$ -азурином в качестве смешанного индикатора. Этот метод был приспособлен для анализа в масштабе 0,1 мг-экв с использованием 0,01 н. раствора титранта<sup>161</sup>. Оказалось, что ацетиленид не выпадает в осадок, если концентрация перхлората серебра в реагенте выше 0,25 М. В качестве индикатора удобнее использовать желтый Марциуса, так как смесь тимолового синего и  $\alpha$ -азурина разрушается при стоянии. Присутствие ионов галогенов и альдегидов не мешает анализу, что является существенным преимуществом перед методом, основанным на использовании нитрата серебра. Методика определения по реакции с перхлоратом серебра приведена в примере 18 в гл. 12.

Марсак и Кулькес<sup>162</sup> предложили метод определения ацетиленового водорода, основанный на использовании в качестве реагента бензоата серебра. Последний готовят осаждением из бензоата натрия и нитрата серебра. Ацетиленовое соединение растворяют в спирте, добавляют бензоат серебра и смесь встряхивают в течение

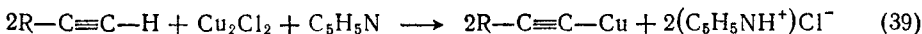
10 мин. Выпавший осадок отделяют фильтрованием и промывают водой и этанолом. Соединенный фильтрат титруют 0,1 н. раствором гидроокиси натрия с фенолфталеином в качестве индикатора. Этот метод сложнее перхлоратного. Его точность должна понизиться при переходе к анализу микрообразцов.

**2. Образование ацетиленида ртути.** Ацетиленовый водород реагирует с меркуриодидом калия в присутствии щелочи с осаждением ацетиленидов ртути <sup>163</sup>:



Было показано, что на каждый присутствующий атом ацетиленового водорода поглощается 1 эквивалент гидроокиси натрия. Ханна и Сиггия <sup>164</sup> использовали эту реакцию для определения ацетилена и его однозамещенных производных. Образец (10—15 мг-эquiv) вносят в колбу Эрленмейера, содержащую 100 мл метанола и 50 мл меркуриодида калия. Затем добавляют отмеренный объем 0,5 н. раствора гидроокиси натрия. Избыток щелочи немедленно обратнотитровывают 0,5 н. раствором серной кислоты с фенолфталеином в качестве индикатора. Этот метод не был испытан в масштабе 0,1 мг-эquiv.

**3. Образование ацетиленида меди.** Сиггия <sup>158</sup> описал макрометод определения ацетиленового водорода, основанный на осаждении ацетиленида меди в пиридиновом растворе; при этом одновременно образуется эквивалентное количество хлористого пиридиния:



Образец, содержащий 5 мг-эquiv ацетиленового соединения, растворяют в воде или пиридине и добавляют хлорид меди(I) в воднопиридиновом (1:1) растворе. Определение завершается потенциометрическим титрованием хлористого пиридиния 0,5 н. раствором гидроокиси натрия. Устанавливать конечную точку титрования визуально нельзя, так как ацетиленид меди имеет интенсивную красную окраску. Этот метод был испытан на пропаргиловом спирте. В микромасштабе он не был проверен. Хлорид меди приходится ежедневно готовить заново, так как он чрезвычайно чувствителен к окислению воздухом.

Скорость осаждения ацетиленида меди зависит от природы алкинной функции. Согласно Неббия и Пагани <sup>165</sup>, хлоридом меди(I) можно пользоваться для определения ацетилена и диацетилена в присутствии алкил-, фенил- и винулацетиленов, а также аллина.

## Д. Колориметрические методы

Все колориметрические методы определения алкинной функции, которые можно найти в литературе, относятся к самому ацетилену. Некоторые из них <sup>166-168</sup> основываются на измерении



суспензии красного ацетиленда меди. Газообразный образец пропускают через аммиачный раствор, содержащий хлорид меди (I) и желатин или коллодий. Интенсивность получающейся красной окраски определяют с помощью колориметра. Каммори<sup>169</sup> пользовался в качестве поглотителя аммиачным раствором нитрата серебра. После барботирования образца через реагент раствор погружают в баню с кипящей водой на 5 мин, а затем охлаждают. Коэффициент экстинкции пропорционален концентрации ацетилена в области 0,04—0,4 мг/л.

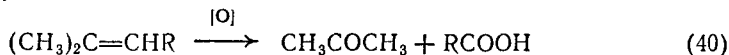
### III. АЛКИЛИДЕНОВАЯ, БЕНЗИЛИДЕНОВАЯ, КЕТЕННАЯ И КОНЦЕВАЯ МЕТИЛЕНОВАЯ ГРУППЫ

#### А. Общие сведения

Этот раздел рассматривает органические функции, которые обладают явной ненасыщенностью, но не определяются реакциями присоединения, используемыми для анализа алкеновых и алкиновых групп. Соединения, содержащие алкилиденную функцию  $R_2C=$ , производятся из алифатических альдегидов и кетонов. Так, изопронилиденная группа родственна ацетону. Аналогично бензилиденная группа  $C_6H_5-CH=$  выводится из бензальдегида. Если алкилиденная и бензилиденная функции связаны с азотом ( $R-CH=NR'$ ), то соединение называют имином, метином или основанием Шиффа. Кетены характеризуются наличием группы  $>C=C=O$ . Концевая метиленовая группа представлена структурой  $-CH=CH_2$  в конце углеродной цепи. Поэтому ее называют также «концевой» ненасыщенностью.

#### Б. Определение изопронилиденной группы

1. Определение изопронилиденной группы, связанной с углеродом. Микроопределение изопронилиденной группы, присоединенной к углероду, было описано несколькими исследователями. Основой всех этих методов является окислительное расщепление двойной связи:



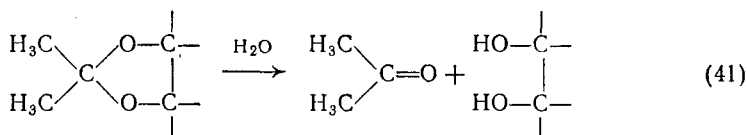
Образующийся ацетон отделяют отгонкой и определяют, как описано в разделе VI гл. 6. Кун и Рот<sup>170</sup> для расщепления двойной связи пользовались озонлизом (см. раздел I-Д-5 этой главы). Образец растворяют в уксусной кислоте и пропускают через раствор ток озона в течение 2—3 ч. Получаемую реакционную смесь полностью нейтрализуют гидроокисью натрия, а затем кипятят с обратным холодильником с нейтральным раствором перманганата калия, чтобы окислить другой осколок молекулы до карбоксильной группы, не затрагивая ацетон. После этого холодильник приспособливают для отгонки и смесь перегоняют, собирая дистиллат в кол-

бе, погруженной в ледяную баню. Дистиллат, содержащий ацетон и уксусную кислоту, доводят гидроокисью натрия до щелочной реакции, а затем добавляют 10 мл 0,05 н. раствора иода и выдерживают реакционную смесь при комнатной температуре для завершения иодоформной реакции. После подкисления избыток иода определяют титрованием 0,05 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Аналогичную микрометодику определения описал Сабо<sup>171</sup>, рекомендовавший обрабатывать продукты озонирования окисью ртути и перекисью водорода, а затем губчатой платиной. Выход ацетона обычно бывает ниже теоретического значения, особенно при анализе изопропилиденовой группы в терпенах<sup>172</sup>. Обзор методов определения изопропилиденовой группы окислительным расщеплением двойной связи был опубликован Лаккур<sup>173</sup>.

В качестве окислителя для отщепления изопропилиденовой группы, связанной с углеродом, предложен<sup>174</sup> периодат калия в присутствии следов перманганата калия. Выход ацетона превышал 98%, если щелочность реакционной смеси поддерживалась при рН 7,2—7,5. Этот метод удобнее, чем метод, связанный с озонированием.

Из уравнения (40) можно заключить, что если атом углерода, присоединенный к изопропилиденовой группе, связан с двумя алкильными группами, то образуются две молекулы кетонов. Однако второй кетон не будет мешать определению ацетона, если только ни одна из названных выше алкильных групп не является метильной.

**2. Определение изопропилиденовой группы, связанной с кислородом.** Изопропилиденовая группа, связанная с кислородом, содержится в продуктах синтеза, получаемых из ацетона и сахаров или многоатомных спиртов. Эта группа легко гидролизуеться в присутствии кислоты, давая ацетон:

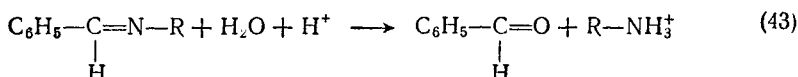
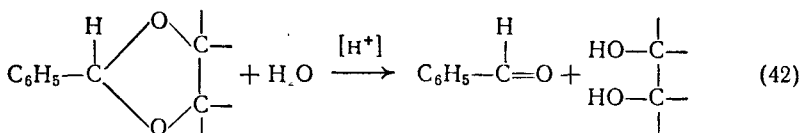


В опубликованных методиках применялась разбавленная серная кислота, однако было бы лучше пользоваться какой-либо другой кислотой, не обладающей окислительными свойствами, например *п*-толуолсульфокислотой. Если получаемый раствор не содержит веществ, затрудняющих определение ацетона иодометрическим методом, описанным в предыдущем разделе, то ацетон не обязательно отделять перегонкой. При определении изопропилиденовой группы в ацетонилглицерате и его простых и сложных эфирах Грюн и Лимпехер<sup>175, 176</sup> отметили возможность получения завышенных результатов, если анализ проводят при комнатной температуре за счет образующегося при гидролизе этилового спирта. Однако если

анализ проводить при 10 °С, реагирует только ацетон. Тем не менее стадия перегонки предусмотрена в микрометодах Куна и Рота<sup>170</sup>, Белла и Харрисона<sup>177</sup> и в полумикрометоде Элснера<sup>178</sup>. При определении ацетонных производных сахаров в реакционную смесь можно добавлять 10% три- или тетраметилглюкозы, чтобы облегчить растворение образца<sup>177</sup>.

### В. Определение бензилиденовой группы

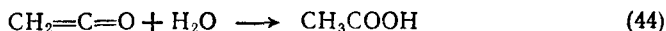
Бензилиденовые группы, связанные с кислородом или азотом, гидролизуются в кислой среде, образуя бензальдегид:



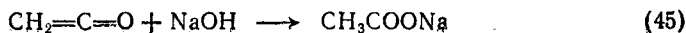
Описан микрометод<sup>179</sup>, по которому образец гидролизуют при кипячении с обратным холодильником серной кислотой и образующийся бензальдегид отгоняют с паром в 10 мл 0,01 М раствора 2,4-динитрофенилгидразина. После выдерживания реакционной смеси в течение 1 ч гидразон отделяют фильтрованием и осадок промывают шесть раз. К фильтрату добавляют смесь соляной и фтористоводородной кислот, затем 4 мл 0,4 н. раствора хлорида титана(III). Раствор кипятят 30 мин в атмосфере двуокиси углерода, затем охлаждают и титруют 0,1 н. раствором железоаммонийных квасцов с роданидом аммония в качестве индикатора. Результаты, полученные при анализе этим методом восьми соединений, имели расхождения в пределах  $\pm 2\%$  отн. Следует, однако, иметь в виду, что растворы обоих реагентов — гидразина и хлорида титана(III) — очень неустойчивы.

### Г. Определение кетенов

Кетенную функцию определяют переводом в соответствующую карбоновую кислоту или ее производное. Так, кетен можно гидролизовать водой:

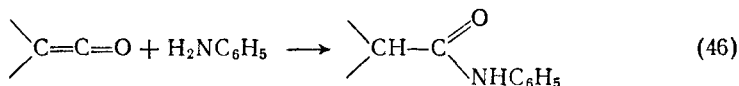


Образующуюся уксусную кислоту определяют титрованием раствором гидроксида натрия<sup>180</sup>. В другом методе<sup>181</sup> к образцу добавляют известный объем титрованного раствора гидроксида натрия, чтобы получить карбоксилат натрия:



Избыток щелочи определяют обратным титрованием соляной кислотой.

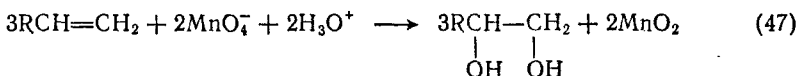
На кетонную функцию можно действовать анилином, при этом образуются анилид<sup>182</sup>:



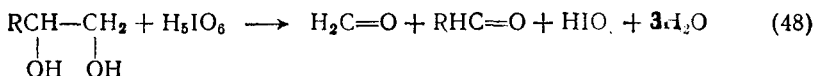
Эта реакция может послужить основой для микроопределения кетенов. На образец действуют известным количеством титрованного раствора анилина в бензоле или диоксане. По окончании реакции избыток анилина определяют нитрозированием (см. раздел III-B-1 гл. 8) или титрованием 0,01 н. раствором хлорной кислоты в уксуснокислом растворе (см. раздел III-B-2 гл. 11).

#### Д. Определение концевой метиленовой группы

**1. Определение концевой метиленовой группы, связанной с углеродом.** Если концевая метиленовая группа связана с углеродом, то ее обычно определяют окислительным отщеплением, ведущим к образованию эквивалентного количества формальдегида. Бриккер и Робертс<sup>183</sup> описали метод, основанный на окислении в две стадии. Сначала образец обрабатывают раствором перманганата калия, взятым в небольшом избытке, для получения гликоля:



Затем гликоль расщепляют иодной кислотой:



Выделившийся формальдегид отделяют перегонкой и определяют колориметрически с хромотроповой кислотой (см. раздел V-B гл. 7).

Навес<sup>184</sup> разлагал концевую метиленовую группу озонлизом и определял формальдегид колориметрически. Лемье и фон Рудлофф<sup>185</sup> сообщили, что концевые метиленовые группы дают формальдегид с высоким выходом при периодатном окислении в присутствии следов перманганата калия при pH 7—10.

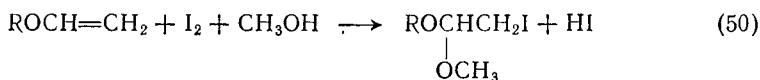
**2. Определение концевой метиленовой группы, связанной с кислородом.** Соединения с концевой метиленовой группой, связанной с кислородом, представляют собою виниловые эфиры. Эти соединения при гидролизе в присутствии кислот дают эквивалентное количество ацетальдегида:



Описано<sup>186</sup> два микрометода, в которых используется реакция, представленная уравнением (49). В первом методе ацетальдегид

определяют по присоединению бисульфита натрия (см. раздел VI-Б-2-а гл. 6), во втором методе его определяют оксимированием (см. раздел VI-Б-1-а гл. 6). Удовлетворительные результаты были получены при работе с образцами 10—40 *мг-экв*. Приспособление этих методик для анализа в масштабе 0,1 *мг-экв* не было осуществлено. Нойберг и Готтшалк<sup>187</sup> предложили метод определения миллиграммовых количеств виниловых эфиров в крови гидролизом и отгонкой ацетальдегида с точностью до  $\pm 25\%$ .

Использование галогенирования и метоксимеркурирования для определения двойной связи в виниловых эфирах требует особой тщательности. Хотя присоединение к этим веществам ацетата ртути в метаноле проходит количественно<sup>188</sup>, продукт присоединения следует хранить, по Джонсону и Флетчеру<sup>189</sup>, при температуре ниже  $-10^\circ\text{C}$ , а уксусную кислоту титровать при температуре ниже  $15^\circ\text{C}$ . Сиггия и Эдсберг<sup>190</sup> показали, что иод присоединяется к виниловому эфиру в присутствии метанола:



Заслуживает внимания тот факт, что двойная связь присоединяет только один атом иода, а не два, как в случае олефиновой связи в алкенах. Эти методы не были испытаны в микромасштабе.

### Е. Колориметрические и физические методы

Фон Рудлофф<sup>174</sup> предложил определять колориметрически ацетон, получаемый при окислении изопропилиденовых групп. Диггл<sup>191</sup> разработал колориметрический метод определения кетена в атмосферном воздухе. Образец поглощают разбавленным раствором гидроксида натрия, образующийся ацетат натрия переводят в гидроксамовую кислоту и измеряют интенсивность окраски ее комплекса с железом (см. раздел VI в гл. 3). Концевую метиленовую группу определяют колориметрически по выделяющемуся формальдегиду<sup>183, 184</sup>. Метинную группу в креатинине можно определять колориметрическим методом, пользуясь в качестве реагента нитробензоатом<sup>192</sup> щелочного металла.

Исследованы<sup>193</sup> инфракрасные спектры поглощения кетеной функции. Годду<sup>194</sup> сообщил, что концевые метиленовые группы имеют характеристическое поглощение при 1,62 и 2,1 *мк*. Группа  $-\text{CH}=\text{NR}$  имеет интенсивную полосу в области 6 *мк*<sup>195</sup>. Лонг<sup>196</sup> исследовал ультрафиолетовые спектры поглощения комплексов иода с концевыми метиленовыми группами. Для  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  максимум поглощения наблюдается при 275 *нм*, для  $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$  — при 290 *нм*.

Усами<sup>197</sup> исследовал полярографическое восстановление винилацетата в присутствии ацетата ртути и метанола. Аддукт винил-

ацетата и ртути имеет при потенциале 0,35 в волну восстановления, высота которой пропорциональна концентрации винилацетата. Полярнографическое определение иминной функции описал Холл<sup>198</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Polgar, J. L. Jungnickel. In Organic Analysis. Vol. 3, New York, 1956, p. 203.
2. B. Buděšinský, Chem. Listy, 53, 997 (1959).
3. D. Swern, Chem. Rev., 45, 1 (1949); Organic Reactions. Vol. 7, New York, 1953, p. 378.
4. C. C. Price. Mechanism of Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds. New York, 1946.
5. H. D. Dubois, D. A. Skoog, Anal. Chem., 20, 624 (1948).
6. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, M. A. Mairs, J. Polymer. Sci., 3, 66 (1948).
7. Ал. А. Перлов, ЖОХ, 23, 1896 (1953).
8. B. Buděšinský, E. Vaničková, Českosl. Farm., 6, 305 (1957).
9. F. Čůta, V. Klozar, Chem. Listy, 52, 1899 (1958); Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 1482 (1959).
10. M. R. Verma, K. C. Agrawal, S. D. Paul, J. Sci. Ind., Res. B. India, 16, 213 (1957).
11. L. Joshel, S. A. Hall, S. Palkin, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 447 (1941).
12. H. C. Johnson, R. A. Clark, Anal. Chem., 19, 869 (1947).
13. P. Duquenois, Bull. Soc. chim. [5] 5, 1207 (1938).
14. K. Burger, E. Schulek, Z. anal. Chem., 172, 98 (1960).
15. F. E. Critchfield, Anal. Chem., 31, 1406 (1959).
16. T. S. Ma, J. Smith. Unpublished work; see J. Smith. Master's Thesis. Brooklyn College, 1961, p. 68.
17. S. R. Cooper, R. P. Barnes, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 379 (1938).
18. A. Gero, J. Org. Chem., 19, 469 (1954).
19. B. Buděšinský, K. Mouček, F. Jančík, E. Kraus, Chem. Listy, 51, 1819 (1957).
20. Z. Kapisinsky, Chem. Prům., 7, 66 (1957).
21. B. M. Margosches, W. Hinner, L. Friedman, Angew. Chem., 37, 334 (1924).
22. A. H. Allen, Analyst, 6, 177 (1881).
23. K. Uhrig, H. Levin, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 90 (1941).
24. S. A. Miller, F. H. Pearman, Analyst, 75, 492 (1950).
25. J. Dodomka, Chem. Prům., 9, 363 (1959).
26. Г. Д. Гальперин, И. В. Виноградова, Нефтяное хозяйство, 1, 59 (1936).
27. S. R. Olson, C. M. Hull, W. G. France, Ind. Eng. Chem., 38, 1273 (1946).
28. N. R. Knarh, Oils and Oil Ind. J. (India), 5, 82 (1953).
29. E. Stieglitz, K. Andress, T. Demedieck, Brennstoff Chem., 30, 356 (1949).
30. J. W. Miller, D. D. DeFord, Anal. Chem., 29, 475 (1957).
31. W. Walisch, M. R. F. Ashworth, Mikrochim. Acta, 1959, 497.
32. M. Weger, Chem. Ind., 28, 24 (1905).
33. W. Vaubel, Angew. Chem., 23, 2078 (1910).
34. A. W. Francis, Ind. Eng. Chem., 18, 821 (1926).
35. T. S. Ma, J. Smith. Unpublished work: see J. Smith. Master's Thesis. Brooklyn College, 1961, p. 61.
36. H. P. Kaufmann, Z. Untersuch. Lebensm., 51, 3 (1926).
37. B. Hübl, J. Soc. Chem. Ind., 3, 641 (1884).
38. J. J. Wijs, Ber., 31, 750 (1898).
39. A. R. Kemp, H. Peters, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 453 (1943).

40. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, M. A. Mairs, *Rubber Chem. Technol.*, **21**, 835 (1948).
41. S. Komori, *Bull. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **51**, 120 (1948).
42. W. M. Phillips, W. C. Wake, *Analyst*, **74**, 306 (1949).
43. J. Hanus, *Z. untersuch. Natur. u. Genussm.*, **4**, 913 (1901).
44. J. O. Ralls, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 121 (1934).
45. L. M. Yeddapanalli, V. J. Paul, *J. Sci. Ind. Research (India)*, **B12**, 524 (1953).
46. J. O. Ralls, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2083 (1933).
47. J. C. Morrell, G. Egloff, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 1259 (1925).
48. Г. А. Васильев, *ЖОХ*, **17**, 923 (1947).
49. K. M. Greger, I. V. Szmeccsanyi, E. M. Bodi, *Mag. Kém. Lap.*, **15**, 72 (1960).
50. B. Brase, *Anal. Chem.*, **21**, 1461 (1949).
51. L. R. McNall, L. T. Eby, *Anal. Chem.*, **29**, 951 (1957).
52. E. H. Ungar, *Anal. Chem.*, **30**, 375 (1958).
53. J. C. S. Wood, *Anal. Chem.*, **30**, 372 (1958).
54. R. E. Byrne, J. B. Johnson, *Anal. Chem.*, **28**, 126 (1956).
55. K. W. Rosenmund, W. Kulshenn, *Ber.*, **56**, 1262 (1923).
56. A. M. Caccia-Bara, *Ateneo Parmense*, **18**, 467 (1948).
57. W. Ruzicka, *Mikrochem.*, **36/37**, 924 (1951).
58. C. Whalley, *Oil and Color Chemists Assoc. J.*, **35**, 596 (1952).
59. B. W. Grunbaum, *Mikrochem.*, **39**, 268 (1952).
60. A. R. Javes, *Anal. Chem.*, **30**, 1570 (1958).
61. V. W. Reid, *Analyst*, **79**, 456 (1954).
62. Л. Н. Петрова, *ЖПХ*, **22**, 122 (1949).
63. F. A. Leisey, J. F. Grutsch, *Anal. Chem.*, **28**, 1553 (1956).
64. O. Hechner, *Analyst*, **20**, 49 (1895).
65. E. Rossmann, *Ber.*, **65**, 1847 (1932).
66. H. P. Kaufmann, J. Budwig, *Fette u. Seifen*, **52**, 390 (1951).
67. R. Adams, M. Gianturo, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 168 (1956).
68. Y. Naves, *Helv. Chim. Acta*, **29**, 1450 (1946).
69. F. C. Pack, R. N. Planet, *J. Am. Oil Chemist Assoc.*, **30**, 461 (1953).
70. C. L. Ogg, F. J. Cooper, *Anal. Chem.*, **21**, 1400 (1949).
71. N. Clauson-Kass, F. Limborg, *Acta Chem. Scand.*, **1**, 884 (1947).
72. K. Hozumi, *J. Pharm. Soc. Japan*, **79**, 135 (1959).
73. R. L. Parrette, *Anal. Chem.*, **26**, 236 (1954).
74. K. Hozumi, *J. Pharm. Soc. Japan*, **80**, 410 (1960).
75. R. M. Engelbrecht, *Anal. Chem.*, **29**, 1556 (1957).
76. H. E. Zaugg, W. Lauer, *Anal. Chem.*, **20**, 1022 (1948).
77. W. Schöniger, *Mikrochem.*, **38**, 132 (1951).
78. M. R. Chapheker, T. S. Gore, *Mikrochim. Acta*, **1959**, 664.
79. T. S. Ma, B. Scheinthal. Unpublished work: see B. Scheinthal. Master's Thesis. Brooklyn College, 1961.
80. K. Suda, S. Sakamoto, *J. Pharm. Soc. Japan*, **57**, 1032 (1937).
81. H. Flaschka, M. Hoehenegger, *Mikrochim. Acta*, **1957**, 586.
82. J. W. Miller, D. D. DeFord, *Anal. Chem.*, **30**, 295 (1958).
83. W. Seaman, *Anal. Chem.*, **30**, 1840 (1958).
84. R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz, *Ber.*, **54**, 113 (1921).
85. V. Voorhees, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1397 (1922).
86. W. J. C. DeKok, H. I. Waterman, H. A. van Westen, *J. Soc. Chem. Ind.*, **55**, 225 (1936).
87. F. A. Vandenheuvel, *Anal. Chem.*, **28**, 362 (1956).
88. N. D. Cheronis. *Micro and Semimicro Methods.*, New York, 1954, p. 239—241.
89. J. H. Shively, F. Philgreen, H. Levin, *Anal. Chem.*, **21**, 1566 (1949).
90. R. W. Martin, *Anal. Chem.*, **21**, 921 (1949).
91. J. B. Johnson, J. P. Fletcher, *Anal. Chem.*, **31**, 1563 (1959).
92. R. P. Marquardt, E. N. Luce, *Anal. Chem.*, **21**, 1194 (1949).
93. R. P. Marquardt, E. N. Luce, *Anal. Chem.*, **20**, 751 (1948).

94. M. N. Das, *Anal. Chem.*, **26**, 1086 (1954).
95. U. Bartels, H. Hoyme, *Faserforsch. u. Textiltech.*, **10**, 345 (1959).
96. K. L. Mallik, *Anal. Chem.*, **32**, 1369 (1960).
97. K. L. Mallik, M. N. Das, *Chem. a. Ind. (London)*, **1959**, 162.
98. M. Wronski, *Z. anal. Chem.*, **171**, 177 (1959).
99. M. Wronski, *Chem. Analitycz.*, **5**, 823 (1960).
100. S. Mukherjee, *J. Am. Oil Chem.*, **32**, 351 (1955).
101. K. I. Brow, *Indian Soap J.*, **18**, 259 (1953).
102. C. E. van Hall, *Anal. Chem.*, **30**, 1416 (1958).
103. G. Gorbach, *Fette u. Seifen*, **47**, 499 (1940).
104. A. A. Бугоркова, Л. Н. Петрова, В. М. Родионов, *ЖОХ*, **23**, 1808 (1953).
105. *Official Method of Analysis*. 8th ed., Washington, 1955, p. 465.
106. G. R. Bond jr., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 692 (1946).
107. A. Escoruela, *Anales Fis. y. Quim.*, **40**, 1189 (1949).
108. W. R. Kragg, *Bull. Soc. chim.*, **1952**, 911.
109. L. Ruzicka, H. Silberman, M. Furter, *Helv. Chim. Acta*, **15**, 482 (1932).
110. G. Brus, G. Martin, *Congr. Tech. Intern. L'ind. peintures et Ind. Assoc.*, I Congr. Paris, **1**, 317 (1947).
111. I. M. Kolthoff, T. S. Lee, *J. Polymer Sci.*, **2**, 206 (1947).
112. A. Saffer, B. L. Johnson, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 538 (1948).
113. H. Boer, *Rec. trav. chim.*, **67**, 217 (1948).
114. H. Boer, E. Koogman, *Anal. Chim. Acta*, **5**, 550 (1951).
115. А. Новак, Н. Ф. Комшилов, *ЖПХ*, **12**, 1514 (1939).
116. F. Bell, J. Kranty, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **30**, 50 (1941).
117. T. P. Hilditch, C. H. Lea, *J. Chem. Soc.*, **1927**, 3106.
118. A. Chatterjee, S. G. Majumdar, *Anal. Chem.*, **28**, 878 (1956).
119. R. Criegee, B. Marchand, H. Wannowius, *Annalen*, **550**, 99 (1942).
120. D. W. Belsing, W. P. Tyler, D. M. Kurtz, S. A. Harrison, *Anal. Chem.*, **21**, 1073 (1949).
121. А. П. Терентьев, С. И. Обтемперанская, *ЖАХ*, **11**, 638 (1956).
122. F. E. Critchfield, J. B. Johnson, *Anal. Chem.*, **28**, 73 (1956).
123. B. Wurtzschmitt, *Z. Anal. Chem.*, **128**, 549 (1948).
124. F. E. Critchfield, G. L. Funk, J. B. Johnson, *Anal. Chem.*, **28**, 76 (1956).
125. А. П. Терентьев, М. М. Бузланова, С. И. Обтемперанская, *ЖАХ*, **14**, 506 (1959).
126. American Society for Testing Materials, Standards, Designation: D 555—54.
127. J. D. von Mikusch, *Z. anal. Chem.*, **130**, 412 (1950).
128. K. Hafner, J. Schneider, *Annalen*, **624**, 37 (1959).
129. R. D. MacPhee, *Anal. Chem.*, **26**, 221 (1954).
130. P. Smits, *Rec. trav. chim.*, **78**, 713 (1959).
131. A. P. Altshuller, I. R. Cohen, *Anal. Chem.*, **32**, 1843 (1960).
132. V. Thornton, A. E. Herald, *Anal. Chem.*, **20**, 9 (1948).
133. R. W. B. Johnston, W. G. Appleby, M. O. Baker, *Anal. Chem.*, **20**, 805 (1949).
134. A. Delsemme, *Congr. Anal. Spectrograph. Products*, **12**, 69 (1949).
135. A. Cornu, *Bull. Assoc. fr. tech. petrole*, **87**, 33 (1951).
136. E. L. Saier, A. Pozefsky, N. D. Coggeshall, *Anal. Chem.*, **26**, 1258 (1954).
137. R. F. Goddu, *Anal. Chem.*, **29**, 1790 (1957).
138. A. J. Fenton Jr., R. O. Crisler, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **36**, 620 (1959).
139. B. R. Long, *Anal. Chem.*, **27**, 1110 (1955).
140. M. von Stackelberg, W. Stracke, *Z. Electrochem.*, **53**, 118 (1949).
141. H. A. Laitinen, S. Wawzonek, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1765 (1942).
142. J. Heyrovsky, H. Hasselbach, *Z. Pflanzenzücht.*, **25**, 443 (1943).
143. А. В. Рыбов, Г. Д. Панова, *ДАН СССР*, **99**, 547 (1954).
144. R. F. Robey, *Anal. Chem.*, **24**, 1080 (1952).



145. S. Siggia, *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. 2nd ed., New York, 1954, p. 72.
146. T. S. Ma, J. Smith. Unpublished work; see J. Smith. Master's Thesis. Brooklyn College, 1961.
147. H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 446 (1952).
148. M. Koulkes, *Bull. Soc. chim. France*, **1953**, 402.
149. C. D. Wagner, T. G. Goldstein, E. D. Peters, *Anal. Chem.*, **19**, 103 (1947).
150. S. Siggia, *Anal. Chem.*, **28**, 1481 (1956).
151. R. Chevastelon, *Compt. rend.*, **125**, 245 (1897).
152. V. J. Altieri. *Gas Analysis and Testing of Gaseous Materials*. New York, 1945, p. 330.
153. R. E. Hyzer, *Anal. Chem.*, **24**, 1092 (1952).
154. M. Miocque, J. A. Gautier, *Bull. Soc. chim. France*, **1958**, 467.
155. L. Barnes Jr., L. J. Molinini, *Anal. Chem.*, **27**, 1025 (1955).
156. D. F. Novoty, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **7**, 84 (1935).
157. O. Frehden, I. Brincovesnu, *Rev. Chim. Bucuresti*, **7**, 433 (1956).
158. S. Siggia. *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. 2nd ed., New York, 1954, p. 93.
159. M. Koulkes, I. Marszak, *Bull. Soc. chim. France*, **1952**, 556.
160. L. Barnes Jr., *Anal. Chem.*, **31**, 405 (1959).
161. M. Gutterson, T. S. Ma, *Microchem. J.*, **5**, 601 (1961).
162. I. Marszak, M. Koulkes, *Mem. servies chim. etat (Paris)*, **36**, 421 (1951).
163. R. J. Spahr, R. R. Vogt, J. A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2465 (1933).
164. J. G. Hanna, S. Siggia, *Anal. Chem.*, **21**, 1469 (1949).
165. L. Nebbia, B. Pagani, *Chim. a. Ind.*, **37**, 200 (1955).
166. J. Frick, *Anal. Chem.*, **19**, 919 (1947).
167. A. С. Житкова, С. И. Кутин, *Зав. лаб.*, **15**, 674 (1949).
168. N. Henning, *Klinwochschr.*, **33**, 622 (1955).
169. O. Kammori, *J. Chem. Soc. Japan*, **58**, 538 (1955).
170. R. Kuhn, H. Roth, *Ber.*, **65**, 1285 (1932).
171. D. Szabo, *Mag. Kém. Lap.*, **4**, 603 (1949).
172. V. Grignard, J. Doeuvre, R. Escorrou, *Bull. Soc. chim. France* [4], **35**, 932 (1924).
173. A. Lacourt, *Bull. Soc. chim. belg.*, **45**, 313 (1936).
174. E. von Rudloff, *Canadian J. Chem.*, **33**, 1714 (1955).
175. A. Grün, R. Limpächer, *Ber.*, **59**, 695 (1926).
176. A. Grün, *Ber.*, **63**, 473 (1929).
177. D. J. Bell, K. Harrison, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 350.
178. H. Elsner, *Ber.*, **61**, 2364 (1928).
179. M. Jureček, K. Obruba, *Chem. Listy*, **52**, 2066 (1958); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **24**, 3578 (1959).
180. G. Schroeter, *Ber.*, **42**, 2346 (1909).
181. G. R. Cameron, *J. Path. Bact.*, **45**, 653 (1937).
182. A. M. Potts, *Arch. Biochem.*, **24**, 329 (1949).
183. C. E. Bricker, K. H. Roberts, *Anal. Chem.*, **21**, 1331 (1949).
184. Y. R. Naves, *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1152 (1949).
185. R. U. Lemieux, E. von Rudloff, *Can. J. Chem.*, **33**, 1710 (1955).
186. S. Siggia. *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. 2nd ed., New York, 1954, p. 98.
187. C. Neuberger, A. Gottschalk, *Biochem. Z.*, **146**, 164 (1924).
188. R. W. Martin, *Anal. Chem.*, **21**, 921 (1936).
189. J. B. Johnson, J. P. Fletcher, *Anal. Chem.*, **31**, 1563 (1959).
190. S. Siggia, R. L. Edsberg, *Anal. Chem.*, **20**, 762 (1948).
191. W. M. Diggie, *Analyst*, **78**, 473 (1953).
192. C. J. Julius, *Anal. Chem.*, **25**, 1859 (1953).
193. W. F. Arendale, W. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.*, **24**, 581 (1956); **26**, 793 (1957).
194. R. F. Goddu, *Anal. Chem.*, **29**, 1790 (1957).

195. E. F. Hillenbrand Jr., C. A. Pentz. In *Organic Analysis*. Vol. 3, New York, 1956, p. 195.  
196. B. R. Long, *Anal. Chem.*, 27, 1110 (1955)  
197. S. Usami, *Japan Analyst*, 5, 499 (1956).  
198. M. E. Hall, *Anal. Chem.*, 31, 2007 (1959).

## ГЛАВА 11

### РАЗНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

В настоящей главе обсуждаются функциональные группы, которые в нашей классификации обозначены словом *разные*; это те функции, которые по каким-либо причинам не были включены ни в одну из предшествующих глав. Так, кислотные и основные функции не так просто отнести к числу функциональных групп, содержащих те или иные элементы, т. е. причислить, например к функциям азота, кислорода или серы. Аналогично определение метильных групп и других углеводородных структур нельзя рассматривать в разделах, посвященных алкенам и алкинам (см. гл. 10). Наконец, число органических соединений, содержащих мышьяк, бор и другие неметаллы, а также металлы, недостаточно велико, и рассматривать их в отдельных главах нецелесообразно.

В настоящую главу включены следующие функции:

I. кислотные функции, определяемые кислотно-основной титриметрией;

II. кислотные функции, определяемые по активному водороду;

III. основные функции, определяемые кислотно-основной титриметрией;

IV. углеводородные функции;

V. фенольная функция;

VI. органические мышьяксодержащие функции;

VII. органические борсодержащие функции;

VIII. органические галогенсодержащие функции;

IX. органические ртутьсодержащие функции;

X. органические фосфорсодержащие функции;

XI. органические кремнийсодержащие функции;

XII. вода в органических материалах.

#### I. КИСЛОТНЫЕ ФУНКЦИИ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ ТИТРИМЕТРИЕЙ

##### A. Общие сведения

Как было указано в гл. 3, любой донор протонов является кислотой. Поскольку практически все органические соединения содержат водород, они являются потенциальными донорами протонов. Однако следует иметь в виду, что водород, связанный с углеродным атомом в насыщенной структуре, не ионизируется. Атом

водорода, связанный с углеродом, несущим двойную связь, ионизируется лишь в тех случаях, когда возможна енолизация (например, в нитросоединениях,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонах). Ацетиленовый водород (см. раздел III в гл. 10) обладает кислотными свойствами и легко замещается металлами, но он не определяется кислотно-основной титриметрией.

Определять сильные кислоты титрованием растворами щелочей легко и просто. Однако сильные кислоты с константой диссоциации  $K_a$   $10^{-1}$ — $10^{-2}$ , например *n*-толуолсульфокислота и трихлоруксусная кислота, являются редкостью среди органических кислот. Самая большая группа органических кислот — карбоновые кислоты, их  $K_a$  лежат в области  $10^{-5}$ , что лишь немногим выше, чем у угольной кислоты ( $K_a = 4 \cdot 10^{-7}$ ). Поэтому большинство органических кислот относится к группе промежуточных или слабых кислот с  $K_a$  в интервале  $10^{-5}$ — $10^{-7}$ . Присутствие основной функции в молекуле органической кислоты резко уменьшает ее силу. Так, *n*-аминобензолсульфокислота ( $pK_a = 3,19$ ), слабее *n*-толуолсульфокислоты. Поэтому при определении органических кислотных функций кислотноосновной титриметрией надо решать две проблемы: а) как устранить влияние двуокиси углерода из атмосферного воздуха и б) каким растворителем и титрантом воспользоваться, чтобы получить точки эквивалентности, соответствующие полной нейтрализации кислоты.

Обзор микрометодов определения эквивалентов нейтрализации карбоновых кислот написан Стейермарком<sup>1</sup>. Симон<sup>2</sup> описал микрометод определения кажущихся констант диссоциации органических кислот в смешанном растворителе, содержащем 80% метилцеллозольва и 20% воды. Беккетт и Тинли<sup>3</sup> составили обзор по титрованию в неводных растворителях. В их публикации рассматриваются методы определения органических кислот и оснований только в макромасштабе. Для перехода к определениям в микромасштабе с использованием 0,1 мг-экв образцов и 0,01 н. растворов титрантов эти методы придется модифицировать.

## Б. Аппаратура и техника микротитрования

1. Титрование в открытой колбе. Коническая колба емкостью 50 мл — удобный реакционный сосуд для микротитрования кислотных функций, степень диссоциации которых выше, чем у угольной кислоты. Такую колбу можно применять лишь для титрования карбоновых кислот и соединений с кислотной функцией, содержащей серу или фосфор, и только для немногих других групп. Смешивание титранта с раствором образца легко осуществляется вращательным движением колбы от руки. Для удаления из колбы двуокиси углерода не предусмотрено никаких приспособлений. Однако при определении карбоновых кислот колбу приходится нагревать, доводя образец до кипения. Таким путем двуокись углерода вытесняется из реакционной смеси и не мешает установлению точки эк-

вивалентности. Методика титрования приведена в примере 1 (гл. 12).

**2. Прибор для титрования очень слабых кислот.** Описанные выше колбы для титрования и техника работы неприемлемы для микроопределения органических кислот с константой диссоциации ниже  $10^{-5}$ . Использование для микротитрования очень слабых кислот аппаратуры, предназначенной для титрования в макромасштабе<sup>2, 3</sup>, приводит к ненадежным результатам. Следует иметь в виду, что такое сильное основание как метилат натрия энергично поглощает

двуокись углерода из воздуха. Поэтому если титрованный раствор этого основания имеет концентрацию в области 0,01 н., то даже кратковременное взаимодействие титранта с атмосферной двуокисью углерода, имеющее место при наполнении открытой бюретки раствором из склянки, а также при подаче титранта струей или каплями в раствор об-

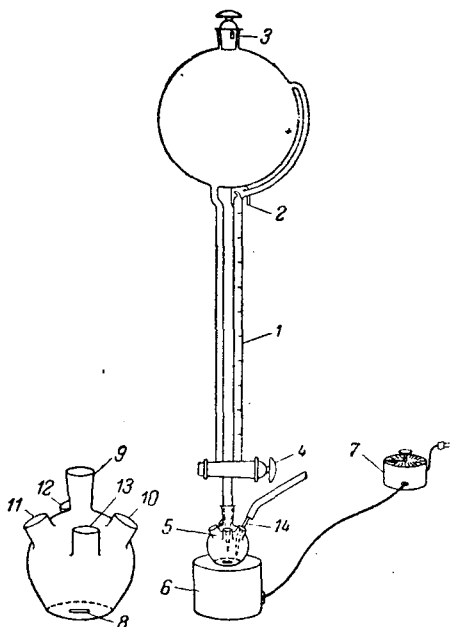


Рис. 11.1. Прибор для титрования очень слабых кислот

1 — микробюретка; 2 — ввод для азота; 3 — отверстие для спуска избыточного давления; 4 — тefлоновый трехходовой кран; 5 — сосуд для титрования; 6 — магнитная мешалка; 7 — реостат; 8 — размешиватель; 9 — стеклянный шлиф; 10, 11 — горла для ввода электродов; 12, 13 — горла для ввода и выхода азота; 14 — трубка для ввода азота.



Рис. 11.2. Пенициллиновая склянка с резиновой пробкой-колпачком.

разца, может привести к настолько большим ошибкам, что микротитрование станет просто бессмысленным. Поэтому микротитрование очень слабых кислот следует проводить в инертной атмосфере. Прибор<sup>4</sup>, предназначенный для проведения такого титрования, показан на рис. 11.1. Сосуд для микротитрования представляет собой маленькую пятигорлую колбу Флоренса емкостью 50 мл. Одно из горл расположено вдоль вертикальной оси сосуда, а остальные четыре — на равном расстоянии друг от друга, слегка наискось и ниже первого. Вертикальное горло имеет стеклянный шлиф, соответствующий шлифу на конце микробю-

ретки. Два диаметрально противоположных боковых отверстия диаметром в 1 см предназначены для ввода электродов. Два других отверстия позволяют продувать колбу азотом, для этого в одно из отверстий вставляется капиллярная трубка, которая заканчивается на 2—3 мм выше дна колбы. В выводной тубус вставляется просверленная в центре резиновая пробка. Помимо перемешивания реакционной смеси при титровании током азота рекомендуется еще пользоваться магнитной мешалкой.

Прибор снабжен микробюреткой с автоматической установкой уровня, которая относится к типу питаемых за счет силы тяжести

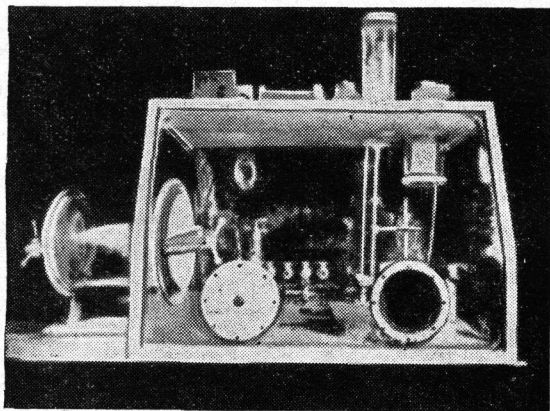


Рис. 11.3. Бокс с контролируемой атмосферой.

(бюретка Мачлетта). Тefлоновая пробка микробюретки устойчива к щелочам и не нуждается в смазке. Применять микробюретку Прегля (см. рис. 5.15) не рекомендуется, так как из-за высокого давления пара и большого коэффициента расширения бензол-метанольного смешанного растворителя, используемого для приготовления титранта, такая бюретка могла бы самозаполняться при стоянии и раствор мог бы перетекать в предохранительную трубку. Микрометодика титрования с помощью прибора, изображенного на рис. 11.1, приведена в примере 32 в гл. 13.

**3. Микротитрование в закрытом сосуде.** Пенициллиновой скляной емкостью 30—60 мл можно пользоваться в качестве сосуда для титрования в замкнутом пространстве. Ее следует закрывать резиновой пробкой-колпачком, охватывающим все горло сверху (см. рис. 11.2). После того как образец, растворитель и индикатор введены в склянку, на ее горло надевают пробку-колпачок, а титрант вводят в склянку через резиновый колпачок градуированным шприцем с ценой деления 0,01 мл. Титрованный раствор щелочи набирают этим шприцем из другой пенициллиновой склянки, также герметично закрытой резиновой пробкой-колпачком. Смешивание

реакционной смеси производят встряхиванием склянки или же с помощью магнитной мешалки. Для учета количества двуокиси углерода, содержащейся в склянках, проводят холостой опыт.

Этот метод экономичен, но утомителен. Он не пригоден для потенциометрического титрования. Смитом, Митчеллом и Беллмейером<sup>5</sup> описана полумикрометодика титрования, в которой израсходованное количество титранта определяют взвешиванием закрытого сосуда.

**4. Микротитрование в «камере для сухого воздуха».** Камеру с контролируемым составом атмосферы часто называют «камерой для сухого воздуха». Ею можно пользоваться для титрования очень слабых кислот. В данном случае атмосфера внутри камеры может и не быть сухой, так как влага не мешает анализу. Нет также необходимости замещать воздух азотом, так как кислород не влияет на определение. Достаточно в один из углов камеры поместить стакан с таблетированной гидроокисью натрия для поглощения двуокиси углерода из воздуха. Камера должна быть достаточно большой, чтобы в ней уместилась микробюретка<sup>6</sup> (см. рис. 11.3). Если в камере помещается еще и устройство для взвешивания, то все аналитические операции можно проводить с помощью резиновых перчаток, не открывая камеры\*.

## В. Растворители

Выбор растворителя для микроалкалометрии зависит от константы диссоциации и растворимости вещества, подлежащего титрованию. Жидкость или смесь жидкостей, используемые в качестве растворителя, должны удерживать реагирующие вещества и продукты реакции в растворе и обеспечивать эффект выравнивания<sup>7</sup> (явления, состоящего в том, что сильные и слабые кислоты обретают существенно одинаковую силу в основных растворителях) даже для очень слабых кислотных функций. Например, хотя большинство карбоновых кислот можно определять в водном растворе, при титровании нерастворимых в воде жирных кислот с длинными цепями необходимо применять спирт. Однако очевидно, что водно-этанольные смеси не пригодны для определения органических кислот с константами диссоциации ниже чем  $10^{-7}$ , даже если анализируемые соединения, например фенол с  $K_a = 1,3 \cdot 10^{-10}$  и его натриевая соль, хорошо в них растворимы.

Растворители, предложенные для определения кислотных функций, делятся на три группы.

1) *Амфипротические (амфотерные) растворители:* вода и спирты метиловый, этиловый, изопропиловый и бензиловый.

2) *Протофильные (основные) растворители:* диметилформамид (ДМФ), пиридин, *n*-бутиламин и этилендиамин.

3) *Апротические, или нейтральные (инертные), растворители:*

\* См. также: Полиэтиленовый блок. В. А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967. — *Прим. ред.*

бензол, хлороформ, ацетонитрил, ацетон, метилэтилкетон и метилизобутилкетон (4-метилпентанон-2).

Как правило, по мере уменьшения силы кислотной функции надо применять для ее титрования все более основную растворитель. Хейде и Дамен<sup>8</sup> предложили эмпирическую шкалу потенциал-кислотность для 12 растворителей. Основную растворитель надо подбирать так, чтобы область его кислотности лежала выше полупотенциала нейтрализации титруемой кислоты. Стрэйли и Мирон<sup>9, 10</sup> показали, что кислотность фенолов возрастает в пиридине. Следует помнить, что основные растворители легко поглощают двуокись углерода. Хранить такие растворители удобно в «камере для сухого воздуха».

Считается, что инертные растворители не должны оказывать влияния на кислотную функцию. Однако их присутствие нередко делает более резким излом хода потенциала на кривой титрования, что очень помогает при микроопределениях. Это явление не было полностью объяснено. Согласно Манковской<sup>11</sup>, ацетон понижает степень диссоциации жирных кислот. Инертные органические жидкости, если их используют при кислотно-основной титриметрии, обычно смешивают с амфипротическим или протофильным растворителем.

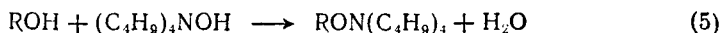
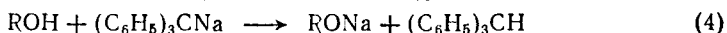
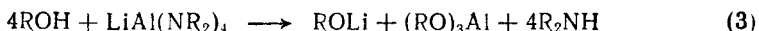
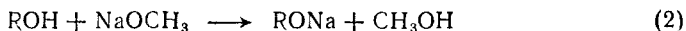
### Г. Титранты

В качестве титрантов для определения органической кислотной функции было предложено большое число разных оснований. Некоторые типичные титранты для алкалиметрии указаны в табл. 11.1.

Таблица 11.1. Титранты для алкалиметрии

Основание	Формула	Растворитель	Литература
Неорганическая гидро- окись	NaOH	Вода	1
	NaOH	Метанол	12
	NaOH	Бензиловый спирт	13
	KOH	Изопропиловый спирт	14
	Ba(OH) <sub>2</sub>	Вода	15
Алкоксид щелочного ме- талла	NaOCH <sub>3</sub>	Метанол/бензол	4
	KOCH <sub>3</sub>	Метанол/бензол	16
	LiOCH <sub>3</sub>	Метанол	17
	NaOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Этанолламин/этиленди- амин	18
Амид щелочного метал- ла	LiAl[N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Тетрагидрофуран	19
Гидрид щелочного ме- талла	LiAlH <sub>4</sub>	Тетрагидрофуран	20
Алкил щелочного ме- талла	NaC(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Бензол	21
Четвертичное аммоние- вое основание	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NOH	Метанол/бензол	14, 22—24
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NOH	Метанол/бензол	25
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NOH	Пиридин	26, 27

Реакции нейтрализации для соответствующего типа оснований показаны в следующих уравнениях:



Следует иметь в виду, что здесь R изображает любой остаток органической кислоты, а вовсе не обязательно углеводородную группу. Атом водорода в группе —ОН может быть связан не только с кислородом, но и с азотом или серой.

Из приведенных в табл. 11.1 титрантов гидроокись натрия, этилат натрия и гидроокись тетрабутиламмония обычно применяются в концентрации порядка 0,01 н. Гидроокись натрия применяют для определения органических кислот с константами диссоциации выше  $10^{-5}$ , остальные два — для кислот, имеющих еще более низкое значение этой константы. Теоретически можно приготовить титрант с самой высокой силой основности для определения кислых функций, лежащих в широком интервале силы кислотности. Однако практически это невозможно, особенно в микроанализе. Например, алюмогидрид лития и трифенилметилнатрий нельзя использовать в виде 0,01 н. растворов, так как эти соединения чрезвычайно чувствительны к двуокиси углерода, кислороду и влаге. Трудно поддерживать крепость даже их 0,1 н. раствора. Метилат калия более сильное основание, чем метилат натрия, и более растворим в бензоле. Это имеет большое значение, поскольку метанол обладает кислотными свойствами и весьма желательно уменьшать относительную долю метанола в его смеси с бензолом. Однако металлический калий, используемый для приготовления метилата, значительно опаснее натрия. Метилат лития может быть удобным реагентом при микроопределениях. Единственным неудобством при работе с металлическим литием является то, что его трудно резать при комнатной температуре. Поэтому рекомендуется пользоваться литиевой лентой, которую можно резать ножницами. Казо и Чефола<sup>17</sup> рекомендовали сульфаминовую кислоту в качестве первичного стандарта для установления титра растворов метилата лития. Двуокись углерода при этом не мешает, а конечную точку титрования можно определять потенциометрически.

Использование в качестве титрантов растворов четвертичных аммониевых оснований является последней новинкой. Согласно Кундиффу и Маркунасу<sup>23</sup>, гидроокись тетрабутиламмония надо готовить из соответствующего иодида и окиси серебра, так как титрант, приготовленный ионным обменом, не пригоден. Это основание было использовано для титрования фенолов, тиолов, имидов и нитросоединений. Клюэтт<sup>24</sup> показал, что этот титрант представляет



собой фактически смесь гидроокиси и ее метилата:



Харлоу и Уайлд<sup>28</sup> заметили, что гидроокись тетрабутиламмония, приготовленная в изопропиловом спирте, — лучший титрант для фенолов, чем приготовленные в этаноле, метаноле или воде.

## Д. Определение точки эквивалентности

**1. Применение визуальных индикаторов.** Конечную точку титрования карбоновых или более сильных кислот водными растворами щелочей удобно устанавливать по фенолфталеину (см. пример 1 в гл. 12). Так как титрованный раствор гидроокиси натрия в воде легче готовить и сохранять, чем другие основания в органических растворителях, для определения карбоксильных групп целесообразно пользоваться водным титрованием. Однако переход к неводным титрованиям иногда совершенно необходим. Так, Поль<sup>13</sup> определял концевые карбоксильные группы в полимерах, совершенно нерастворимых в водно-этанольной смеси, растворяя их в бензиловом спирте при 200 °С. Раствор быстро смешивают с хлороформом и титруют 0,1 н. раствором гидроокиси натрия в бензиловом спирте до конечной точки титрования по феноловому красному. Эспозито и Сванн<sup>29</sup> предложили макрометод определения дикарбоновых кислот в алкидных смолах; растворителем по этому методу служит смесь этиленгликоля с этанолом, титрантом — 0,2 н. раствор гидроокиси калия в метаноле, индикатором — *m*-крезоловый пурпурный.

Хотя аминосульфо- и аминокарбоновые кислоты можно титровать в 90%-ном этаноле 0,01 н. раствором гидроокиси натрия с тимолфталеином в качестве индикатора<sup>29, 30</sup>, эти кислотные функции лучше определять титрованием в неводных растворителях. При титровании 0,01 н. растворами в неводных средах<sup>4</sup> в качестве индикаторов рекомендуются тимоловый синий и азо фиолетовый.

Опубликовано несколько статей<sup>31–34</sup>, посвященных выбору индикаторов для определения кислотных функций. В табл. 11.2 сведен ряд таких индикаторов, а также указаны соответствующие переходы окраски и приемлемые области рН. Понятно, что выбор индикатора зависит от константы диссоциации подлежащей анализу кислотной функции. Чем слабее органическая кислота, тем выше должна быть область рН перехода используемого индикатора. Была произведена оценка следующих индикаторов для микротитрования: фенолфталеина, тимолфталеина, азо фиолетового и тимолового синего. Следует помнить, что индикатор, дающий резкую конечную точку с 0,1 н. растворами титранта, может оказаться неудовлетворительным при микротитровании 0,01 н. растворами. При анализе кислотных функций неизвестной природы следует до визуального титрования или одновременно с ним провести потенциметрическое

титрование, так как изменение окраски индикатора в точке эквивалентности может и не произойти.

Таблица 11.2. Индикаторы для алкалометрии

Индикатор	Интервал рН перехода окраски	Изменение окраски	Литература
Тимоловый синий	1,2—2,8 8,0—9,6	Красная — желтая Желтая — синяя	4
Хиनाльдиновый красный	1,4—3,2	Бесцветная — красная	2
Феноловый красный	6,8—8,4	Желтая — красная	13
m-Крезоловый пурпуровый	7,4—9,0	Желтая — красная	29
Фенолфталеин	8,3—10,0	Бесцветная — розовая	1
Тимолфталеин	9,3—11,0	Бесцветная — синяя	30
Азо фиолетовый	—	Красная — синяя	4
n-Оксиазобензол	—	Оранжевая — желтая	16
o-Нитроанилин	—	Желтая — красная	16
4-Амино-4'-нитроазобензол	—	Красная — синяя для $\text{KOCN}_3$	23
1-Нафтиламиноазобензол	—	для $(\text{R}_2\text{N})_4\text{LiAl}$	19

2. Электрометрические методы. а. Потенциометрические методы. Для потенциометрического титрования необходимо иметь дорогостоящее оборудование и требуется больший расход времени, чем

Таблица 11.3. Системы электродов для потенциометрического определения кислотной функции

Система электродов	Растворитель	Титрант	Литература
Стекланный—каломельный	Вода, спирты	NaOH	
Стекланный—каломельный	Диметилформамид, пиридин	NaOCH <sub>3</sub>	4
Стекланный—каломельный	Ацетонитрил, кетоны	NaOCH <sub>3</sub>	2
Стекланный—каломельный	Диметилформамид, этилендиамин	R <sub>4</sub> NOH	2
Стекланный — платиновый	Метилизобутилкетон	R <sub>4</sub> NOH	2
Стекланный — сурьмяный	Бутиламин	NaOCH <sub>3</sub>	36
Платиновый — платиновый	Этилендиамин	R <sub>4</sub> NOH	2, 37
Сурьмяный — сурьмяный	Этилендиамин	NaOCH <sub>3</sub>	2
Алюминиевый — алюминиевый	Вода	NaOH	38
Платиновый—каломельный	Этилендиамин	NaOCH <sub>3</sub>	39
Сурьмяный—каломельный	Этилендиамин	NaOCH <sub>3</sub>	2

при визуальном титровании. Однако потенциометрические методы дают абсолютно точный ответ о месте точки эквивалентности и часто являются единственно возможными способами определения очень слабых кислотных функций. Система со стеклянным каломельным электродом хорошо работает при микроопределениях с 0,01 н. водными растворами гидроокиси натрия, но эта система дает плохие результаты при титровании очень слабых кислотных функций в протофильных растворителях с помощью очень сильных оснований. Для устранения этой трудности был предложен ряд методов. Сводка систем электродов<sup>35</sup>, используемых в органической алкаиметрии, дана в табл. 11.3.

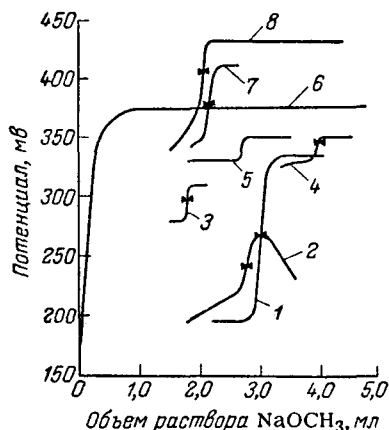


Рис. 11.4. Сопоставление визуального и потенциометрического титрования соединений разных классов (▲▲ — изменение окраски):

1 — бензойная кислота в диметилформамиде; 2 — бензойная кислота в пиридине; 3 — сульфадiazин в диметилформамиде; 4 — сульфаниламид в пиридине; 5 — сульфаниламид в диметилформамиде; 6 — диметилформамид — холостой опыт; 7 — барбитал в диметилформамиде; 8 — дифенилпропандион в диметилформамиде.

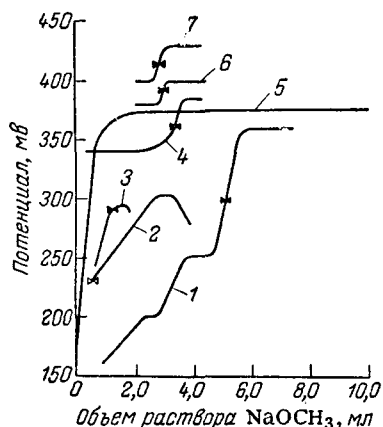


Рис. 11.5. Сопоставление визуального и потенциометрического титрования фенолов (▲▲ — изменение окраски):

1 — тетраклоргидрохинон в диметилформамиде; 2 — тимол в пиридине; 3 — 2-нафтол в пиридине; 4 — 2-нафтол в диметилформамиде; 5 — диметилформамид — холостой опыт; 6 — тимол в диметилформамиде; 7 — 3,5-диметиленфенол в диметилформамиде.

При потенциометрическом определении кислотных функций обычно для обнаружения конечной точки строят кривую титрования. Некоторые кривые, получаемые при титровании приблизительно 0,1 мг-экв слабых кислотных функций 0,02 н. раствором метилата натрия, показаны на рис. 11.4 и 11.5. Там же показана зависимость между используемым индикатором (тимоловым синим или азо фиолетовым) и точкой эквивалентности<sup>4</sup>. Гэйдж<sup>40</sup> предложил метод преобразования кривых титрования в линейную форму, что облегчает нахождение конечной точки. Шайн и Свобода<sup>37</sup> применили потенциометрию при постоянной силе тока для неводного титрования слабых кислот. Два платиновых индикаторных электрода поляризуются постоянным током порядка 1 мка. Разность

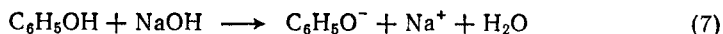
потенциалов между двумя электродами измеряют ламповым вольтметром или рН-метром. В большинстве случаев получаются типичные кривые титрования с пиками, что позволяет прямо отсчитывать положение конечной точки по шкале потенциометра.

Новый способ установления конечной точки потенциометрического титрования был описан Якубиком с сотр.<sup>41</sup> Они использовали систему из стеклянного и серебряного электродов в сочетании с некоторыми нейтральными или основными растворителями и гидроокисями щелочных металлов в качестве титрантов. Большая часть кислот дает потенциометрические кривые с пиками при определенных разностях потенциалов. Эти кривые напоминают кривые, построенные для первых производных при обычном потенциометрическом титровании. Пик разности потенциалов совпадает с точкой эквивалентности и обнаруживается по резкому изменению знака потенциала.

*б. Кондуктометрические, высокочастотные и кулонометрические методы.* Кондуктометрическое титрование кислотных функций описано в ряде статей. Некоторые исследователи<sup>42-44</sup> использовали в качестве титрантов четвертичные аммониевые основания. Гаслини и Нахум<sup>45</sup> сообщают, что очень слабые кислоты можно растворять в водном аммиаке или слабых азотистых основаниях и титровать 2 н. раствором гидроокиси лития. Недостатком кондуктометрического титрования является необходимость работы с концентрированными растворами титрантов, чтобы уменьшить влияние разбавления на электропроводность. Поэтому для микроопределений требуется ультрамикробюретка.

Высокочастотное титрование слабых кислот обсуждалось в ряде публикаций<sup>46-48</sup>. Тэйлор и Смит<sup>49</sup> для кислотно-основного титрования рекомендовали кулонометрию при постоянной силе тока. Этот метод точен и пригоден для микроанализа.

**3. Спектрофотометрические методы.** Спектрофотометрические методы определения кислотных функций основаны на различии спектров поглощения или флуоресценции свободной кислоты и ее аниона. Например, если молекулы фенола и фенолят-ионы поглощают при разной длине волны, то при действии на фенол гидроокисью натрия:



спектр поглощения раствора будет меняться по мере протекания реакции. Было показано, что если фенолы<sup>50, 51</sup>, некоторые ароматические амины и карбонильные соединения<sup>52</sup> растворить в протофильном растворителе и титровать сильным основанием, то область поглощения органического аниона смещается в сторону более длинных волн. Можно выбрать подходящую длину волны и следить за ходом титрования, измеряя оптическую плотность реакционной смеси. Точку эквивалентности находят по точке пересечения прямолинейных участков кривой титрования, построенной в координатах оптическая плотность — объем титранта (рис. 11.6).

Мальмштадт и Вассилло<sup>53</sup> предложили устройство для автоматического спектрофотометрического титрования органических кислот. Имеются описания флуоресцентного титрования кислотных

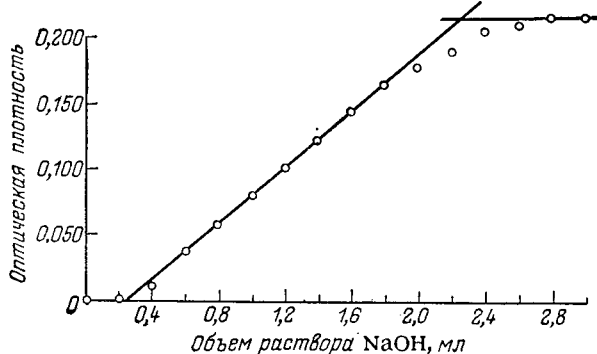


Рис. 11.6. Кривая фотометрического титрования *n*-оксибифенила.

функций<sup>54, 55</sup>. Так как спектрофотометрические измерения очень чувствительны, эти методы можно предложить и для микроопределений.

### Е. Область применения алкаиметрии

Применение алкаиметрии для определения карбоксильных, сульфо-, фосфоновых и других сильных кислотных функций очевидно. Алкаиметрическое титрование является простым методом определения этих групп. Использование неводной алкаиметрии — сравнительно новое достижение. Тем не менее, благодаря широкой применимости этого приема, ему уже посвящено много исследований. В табл. 11.4 указаны органические слабокислотные функциональные группы, которые были уже определены неводным титрованием. Следует иметь в виду, что большая часть литературных ссылок, приведенных в этой таблице, относится к макроопределениям с помощью 0,1 н. или более концентрированных растворов титрантов.

Возможность применения неводного титрования для микроопределения слабых кислотных функций с помощью метилата натрия была установлена достаточно надежно<sup>4</sup>. Фенолы титруют в диметилформамиде. Если фенолы содержат один или более атомов хлора, два или несколько гидроксильных, а также карбоксильных групп, то в качестве индикатора можно использовать тимоловый синий, а фенолы, содержащие amino- или алкильные группы, можно титровать с азо фиолетовым. Сульфамиды, барбитураты, енолы, имиды и некоторые гидразиды титруют в диметилформамиде. Возможная область применения алкаиметрии распространяется вплоть до соединений с  $pK_a$  около 9 при визуальном титровании и 10,5 при потенциометрическом титровании. Пиридином пользуются в каче-

Таблица 11.4. Слабокислотные функциональные группы, титруемые в неводных средах

Определяемое соединение	Титрант	Литература
Карбоновая кислота	NaOH	1
	NaOH	30, 56, 57
Аминокислота	KOH	33, 58
	NaOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	59
Надкислота	NaOH	51
Фенол	KOH	60
	NaOCH <sub>3</sub>	4
	KOCH <sub>3</sub>	61—63
	NaOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	64
	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NOH	65, 66
Спирт	LiAl[N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	19
	LiAlH <sub>4</sub>	20
Барбитуровая кислота	NaOH	67, 68
	KOH	69
	LiOCH <sub>3</sub>	70, 71
	NaOCH <sub>3</sub>	4, 72, 73
	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NOH	74
Имид	NaOCH <sub>3</sub>	4, 31, 75
Гидразид	NaOCH <sub>3</sub>	4
Пиррол	NaC(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	21
Нитросоединение	NaOCH <sub>3</sub>	31, 76
	NaOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	77
	R <sub>4</sub> NOH	78—81
Нитрат (нитроглицерин)	R <sub>4</sub> NOH	79
Соль слабого основания	NaOH	82
	NaOCH <sub>3</sub>	3, 26
	KOCH <sub>3</sub>	83
	KOCH <sub>3</sub>	84
Фенолят	NaOCH <sub>3</sub>	4, 85
Сульфамид	NaOCH <sub>3</sub>	4, 85
Соединение с активной метиленовой группой (малоновый эфир)	KOCH <sub>3</sub>	86

стве растворителя для визуального титрования слабых кислот с  $pK_a$  до 10,5. Если воспользоваться тимоловым синим в качестве индикатора, то метилизобутилкетон может служить растворителем при визуальном титровании кислотных функций с  $pK_a$  около 9 и ниже. Сенсабуж с сотр.<sup>80</sup> сообщили, что 2,4-динитрофенилгидразоны и 3,5-динитробензоаты<sup>81</sup> можно титровать потенциометрически 0,01 н. раствором гидроокиси тетрабутиламмония.

## II. КИСЛОТНЫЕ ФУНКЦИИ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ПО АКТИВНОМУ ВОДОРОДУ

### A. Общие сведения

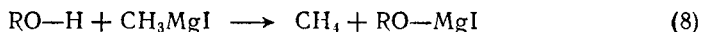
Большинство органических соединений содержит водород. До сих пор, однако, не существует метода количественного определения водорода, связанного с насыщенной алкильной группой, хотя

в подходящих условиях такие водородные атомы можно замещать галогенами. Вместе с тем имеется возможность в известных условиях определять атомы водорода, связанные с ненасыщенными углеродными атомами или с такими элементами, как кислород, азот и сера. Такие атомы водорода называют активными или подвижными. Водородные функции, которые можно ацетилировать (см. раздел IV-Б гл. 7 и раздел II-Б гл. 8), титровать основанием (см. раздел I этой главы) или замещать атомом металла (см. раздел II-Г гл. 10), уже обсуждались в предыдущих разделах. Здесь будет рассмотрено еще несколько методов.

Термин определение активного водорода был впервые предложен Церевитиновым<sup>87</sup> для обозначения определения атома водорода, связанного с кислородом, азотом и другими атомами и способного реагировать с реактивом Гриньяра. Для определения активного водорода были предложены и другие металлоорганические соединения. В настоящее время в газометрических методах определения активного водорода пользуются либо метилмагнийгалогенидом и измеряют выделяющийся метан, либо алюмогидридом лития и измеряют выделяющийся водород. Обзор, охватывающий литературу вплоть до 1950 г., был опубликован Оллеманом<sup>88</sup>.

## Б. Использование реактива Гриньяра

**1. Реакция и методы определения на ее основе.** Реакция между активным водородом и реактивом Гриньяра показана на примере взаимодействия метилмагнийиодида с атомом водорода, связанным с кислородом в молекуле спирта:



Выделяющийся газообразный метан измеряют. Эта техника используется практически во всех методах, описанных в литературе. Эвансом с сотр.<sup>89</sup> был предложен весовой метод, по которому метан вытесняют в прибор для сжигания, а образующуюся двуокись углерода и воду улавливают в поглотительных трубках и взвешивают. Для этого метода лучше использовать бутилмагнийиодид, чем метильный аналог, так как он дает больше двуокиси углерода и воды на эквивалент функции активного водорода.

Следует помнить, что реактив Гриньяра реагирует также с кислородом, парами воды и двуокисью углерода, причем эти реакции сопровождаются выделением или поглощением постоянных газов. Поэтому при использовании газометрической аппаратуры (см. следующий раздел) находящуюся в ней атмосферу необходимо очищать до контактирования реактива Гриньяра с образцом, содержащим функцию подвижного водорода. Аппаратура и используемые растворители должны быть совершенно сухими.

**2. Аппаратура.** В литературе появилось описание многочисленных приборов для определения активного водорода. Приборы для

микроопределения по Роту<sup>90</sup> и Сольтису<sup>91</sup> показаны на рис. 11.7 и 11.8. Хотя оба прибора были одно время популярны, сейчас они заменены в связи с развитием новой техники. В приборе Рота реакционный сосуд 3 разделен на два отростка. Образец помещают в отросток 1, а реактив Гриньяра в отросток 2. После продувания системы азотом реактив переливают в отросток 1, наклоняя реакционный сосуд. Смешивать реагенты в этом приборе довольно трудно и нельзя добавить, если нужно, еще сколько-нибудь реагента. Прибор Сольтиса был сконструирован так, чтобы объем раствора реактива Гриньяра (в резервуаре) можно было измерять и таким образом оценивать поглощенное количество. К сожалению, созданное для этой цели дополнительное устройство затрудняет работу с прибором.

Газометрический прибор Ма и Шейнталя<sup>92</sup> (см. рис. 6.15), модифицированный Брауном и Хафлигером<sup>93</sup>, дает возможность просто и удобно проводить определение активного водорода в масштабе 0,1 мг-экв. Образец помещают в реакционную камеру 6, которую затем сообщают с газовой бюреткой 9. После продувания системы током очищенного метана (получаемого из баллона) через пробку шприцом в реакционный сосуд вводят реактив Гриньяра. Смешивают реагенты с помощью магнитной мешалки. Реакционный сосуд можно погружать в баню с постоянной температурой (см. рис. 13.2), чтобы проводить реакцию при повышенной температуре. Детальная техника работы с этим прибором описана в примере 40 в гл. 13.

Прибор для полумикроопределений активного водорода описали Бинаги<sup>94</sup> и Соучек<sup>95</sup>. Прибор (см. рис. 11.9) удобен тем, что в нем исключена дорогостоящая \* ртуть. Прибор состоит из реакционного сосуда 2, соединенного с манометром 1 и бюреткой 5. Все узлы прибора изготовлены из легкоплавкого стекла с большим коэффициентом расширения. Манометр и бюретку заполняют дибутиловым эфиром. Реактив Гриньяра вводят в реакционный сосуд, а образец помещают в корзинку 6, подвешиваемую на крючкообразном конце трубки 3 для ввода азота. После того как давление газа в приборе уравнено с атмосферным, корзинку сбрасывают с помощью магнита. По завершении реакции жидкость из бюретки сливают до тех пор, пока уровень жидкости в манометре не вернется к первоначальному положению, и измеряют объем выделившегося метана.

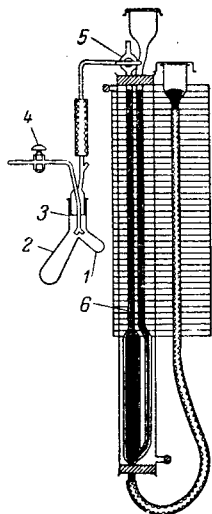


Рис. 11.7. Прибор для определения активного водорода по Роту:

- 1 — отросток для образца; 2 — отросток для реактива Гриньяра; 3 — реакционный сосуд; 4, 5 — краны; 6 — микробюретка.

\* и вредная для здоровья работающих. — Прим. ред.



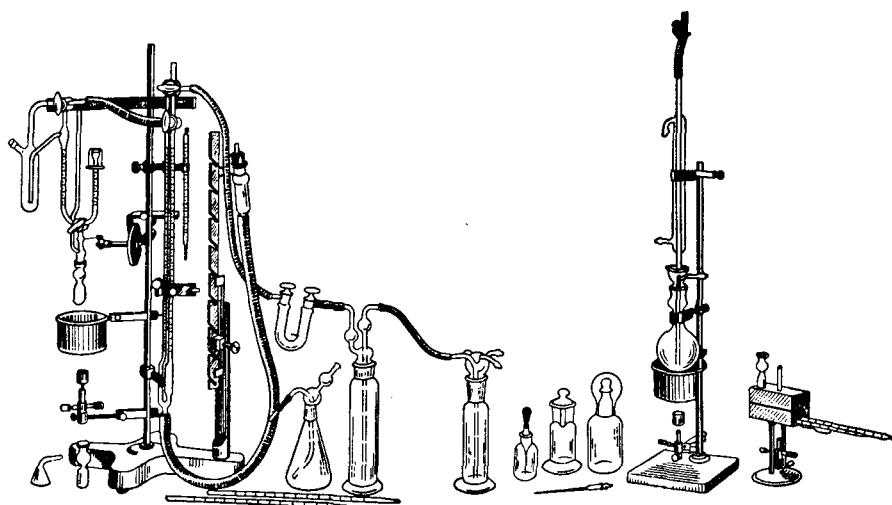


Рис. 11.8. Прибор для определения активного водорода по Солтису.

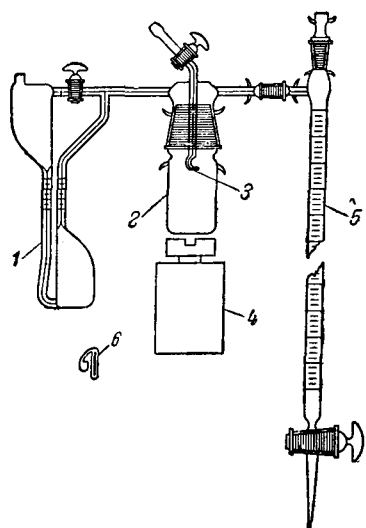


Рис. 11.9. Прибор для определения активного водорода по Соучеку:

1—манометр; 2—реакционный сосуд;  
3—трубка с крючком; 4—магнит;  
5—бюретка; 6—корзинка для образца.

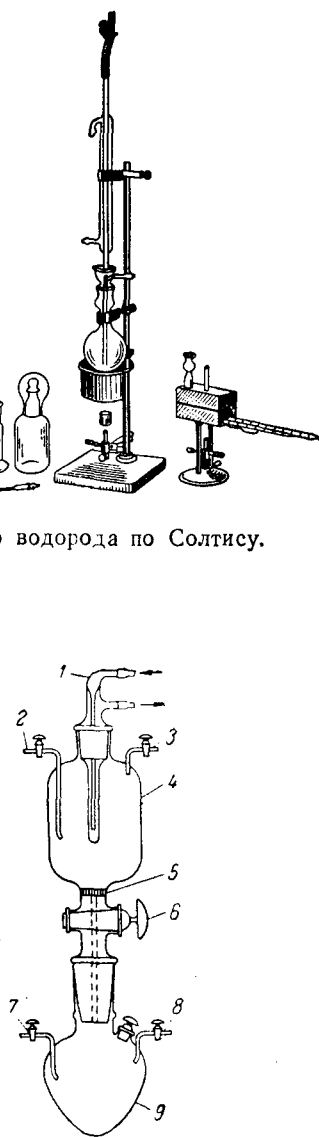


Рис. 11.10. Прибор для приготовления реактива Гриньяра:

1—микрохолодильник; 2, 3—трубки для ввода и вывода азота; 4—реакционная колба; 5—стеклянный фильтр; 6—кран; 7, 8—трубки с кранами; 9—колба для хранения реактива.

Люттгенс и Генелайн<sup>96</sup> описали кварцевый прибор для определения активного водорода манометрическим методом; этот прибор позволяет анализировать навески менее 1 мг. Аппаратуру, пригодную для проведения серийных определений активного водорода, описали Хорнер и Элах<sup>97</sup> и Орчин и Вендер<sup>98</sup>.

Терентьев с сотр.<sup>99, 100</sup> описали устройство, в котором выделяющийся углеводород собирают в микроазотомере. Реакционный сосуд устроен так, что реактив Гриньяра вводится под слой эфирного раствора образца, при этом исключается возможность протекания какой-либо реакции в начале опыта между двуокисью углерода и реактивом Гриньяра. Затем ток двуокиси углерода прекращают. Образующийся метан вытесняет двуокись углерода из сосуда, и реакция завершается в атмосфере метана. По окончании реакции снова пропускают сухую двуокись углерода, чтобы вытеснить метан в азотомер. Ясно, что любой преждевременный контакт двуокиси углерода с реактивом Гриньяра — до завершения реакции с подвижным водородом — неизбежно повредит определению\*.

**3. Приготовление реактива Гриньяра.** Реактив Гриньяра для определения активного водорода лучше всего готовить из метилиодида и чистой магниевой стружки. В отличие от приготовления реактивов Гриньяра для синтетических целей здесь в качестве растворителя не следует пользоваться диэтиловым эфиром (см. следующий раздел). Концентрация раствора реактива Гриньяра должна быть приблизительно 1 М. Рекомендуется приготовить реактив несколько концентрированнее, чем 1 М, оттитровать порцию его кислотой, а затем разбавить до нужной концентрации. Техника приготовления небольшого количества реактива Гриньяра, достаточного для нескольких микроопределений, была описана Черонисом<sup>101</sup>. Изображенный на рис. 11.10 прибор состоит из реакционного сосуда с краном на дне, чтобы легко было освобождать получаемый раствор от непрореагировавшего магния. Небольшая муть в реактиве не мешает микроопределению активного водорода<sup>102</sup>. Если приготовлено большое количество реактива Гриньяра, его следует хранить в ампулах объемом 5—30 мл в атмосфере азота.

Некоторые исследователи предлагали в качестве исходных продуктов для получения реактива Гриньяра при анализе активного водорода метилбромид<sup>103—106</sup> или метилхлорид<sup>105, 107</sup>. Метилхлорид удобен тем, что он имеется в продаже в небольших баллонах, однако реактив Гриньяра на его основе менее реакционноспособен и быстрее теряет титр, чем раствор соответствующего бромид<sup>105</sup>.

**4. Растворители.** Выбор растворителя имеет решающее значение при определении активного водорода. Поскольку при анализе используется газометрическая техника измерения, то для

---

\* В дальнейшем двуокись углерода была заменена эфиром, пары которого вытесняют воздух, а затем метан из реакционного сосуда. Пары эфира поглощаются спиртом. См. А. П. Терентьев, Л. И. Киреева, Изв. АН СССР, ОХН, 172 (1951). — *Прим. ред.*

приготовления реактива Гриньяра нельзя пользоваться растворителем с высоким давлением пара \*. В качестве растворителя для приготовления реактива Гриньяра пригодны дибутиловый эфир, диамилловый эфир<sup>95</sup>, анизол<sup>90</sup> и эфиры гликоля<sup>107</sup>.

Растворитель для анализируемого вещества не должен вызывать осаждения реактива Гриньяра. Поэтому многими исследователями<sup>90, 108, 109</sup> для растворения образца был рекомендован пиридин. Оказалось, что он дает более устойчивые результаты, чем диоксан<sup>108</sup>. К сожалению, пиридин чрезвычайно гигроскопичен, а его очистка через перхлорат<sup>110, 111</sup> связана с опасностью взрыва. Перольд и Снаймен<sup>112</sup> в качестве растворителя при микроопределениях активного водорода в очень малорастворимых веществах предложили кайролин (1-метил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин). Углеводороды (бензол, ксилол) и хлорированные углеводороды (хлороформ, хлористый метилен) применялись Терентьевым и Щербаковой<sup>113</sup> в их методе, использующем микроазотометр для сбора метана<sup>99</sup>.


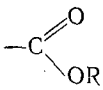
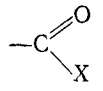
**5. Использование реактива Гриньяра и пределы применимости при определении активного водорода.** Органические функции, содержащие активный водород, и их метановые эквиваленты сведены в табл. 11.5. Следует иметь в виду, что метановый экви-

Таблица 11.5. Соединения, содержащие активный водород

Тип соединения	Формула	Выделяется эквивалентов метана	Литература
Кислота	RCOOH	1	96
	RSO <sub>2</sub> OH	1	—
	RPO(OH) <sub>2</sub>	2	—
Спирт	ROH	1	87, 114, 115, 116
Фенол	ArOH	1	87, 96
Тиоспирт	RSH	1	87
Тиофенол	ArSH	1	—
Амин	RNH <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> NH	2	114, 117
		1	87, 96
Амид	RCONH <sub>2</sub>	2	87, 118
Замещенный амид	RCONHR	1	87, 118
Семикарбазон	R <sub>2</sub> C=N—NH—CO—NH <sub>2</sub>	2	87
Сульфамид	RSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2	118
Замещенный сульфамид	RSO <sub>2</sub> NHR	1	118
Нитросоединение	RCH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	1	117
Соединение с активной метиленовой группой	=C—CH <sub>2</sub> —	1	87, 119
Ацетилен	R—C≡CH	1	87

\* Однако Терентьев и Киреева использовали именно высокое давление паров эфира. Это позволило освободиться от необходимости применять двуокись углерода при определении активного водорода с помощью реактива Гриньяра. — *Прим. ред.*

Таблица 11.6 Функциональные группы, взаимодействующие с реактивом Гриньяра без выделения газа

Функциональная группа	Структура	Потребляется $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ , эквивалент	Реакции присоединения
Карбонильная		1	Уравнение (67) в гл. 6
Сложноэфирная		2	Уравнения (18) в гл. 7 и (54) в гл. 8
Галогенангидридная		2	Аналогично уравнению (18) в гл. 7
Карбоксилатная *		1—2	—
Нитрильная	—CN	1	Уравнение (53) в гл. 8
Изонитрильная	—NC	1	Уравнение (54) в гл. 8

\* Реакция идет сложно с присоединением 1—2 моль реактива Гриньяра в зависимости от условий реакции, а также от природы реактива Гриньяра и катиона соли. — Прим. ред.

валент отвечает максимальному выходу, который не всегда достигается. Например, Церевитинов<sup>87</sup> сообщил, что первичные амины и амиды выделяют один эквивалент метана при комнатной температуре, а при нагревании дают два эквивалента. Юречек<sup>117</sup> показал, что реакция второго атома водорода в первичных аминах может быть и не количественной, а выход метана зависит от растворителя и температуры реакционной смеси. У диаминосоединений с четырьмя активными атомами водорода четвертый атом вообще не реагирует, а третий не всегда реагирует количественно. Кислоты, фенолы и сульфамиды легко реагируют с реактивом Гриньяра и количественно выделяют метан. Аналитические результаты с первичными и вторичными спиртами получаются правильные, а с третичными неудовлетворительные<sup>116</sup>. Нитроалканы<sup>117</sup> выделяют один эквивалент метана; ароматические нитросоединения не реагируют с реактивом Гриньяра при комнатной температуре, а при 85°C выделяют только 0,1—0,3 эквивалента метана. Мак-Альпин и Онгли<sup>119</sup> показали, что подвижность атомов водорода в активных метиленовых группах значительно колеблется: под влиянием соседних групп. Церевитинов<sup>87</sup> утверждает, что малоновая кислота имеет три активных атома водорода, тогда как диэтилмалонат, этилацетоацетат и ацетилацетон выделяют по одному эквиваленту метана при 100°C.

Если точно измерять количество реактива Гриньяра, вводимого в реакционный сосуд, то объем метана, выделившегося под действием активного водорода, можно проверять по избытку реактива.

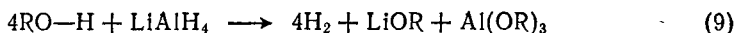
Это можно делать в приборах Солтиса<sup>91</sup> и Ма и Шейнталя<sup>92</sup>. Для этого после измерения объема образовавшегося метана в реакционную смесь вводят в избытке гексанол, анилин<sup>91</sup> или воду<sup>120</sup> и определяют дополнительное количество выделившегося метана.

Целый ряд функциональных групп потребляет метилмагний-йодид без выделения метана или какого-либо изменения объема газа в приборе. Эти функциональные группы (см. табл. 11.6) можно определять с помощью реактива Гриньяра, используя непрямую газометрическую технику (см. пример 41 в гл. 13).

Если анализируемые вещества содержат оба типа функций, одна из которых реагирует без выделения газа, а другая образует метан, то можно проводить одновременное определение обеих функций из одной навески. Так, карбоновые кислоты выделяют один эквивалент метана и потребляют два эквивалента метилмагний-йодида. Другим примером является определение соотношения между енольной и кетонной формами 1,3-дикетоннов. Методика одновременного определения подвижного водорода и карбонильной функции приведена в примере 41 в гл. 13.

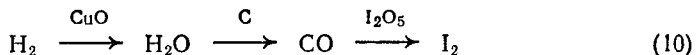
## В. Использование алюмогидрида лития

**1. Реакция и методы определения на ее основе.** Реакция между активным водородом и алюмогидридом лития показана в уравнении на примере спирта:

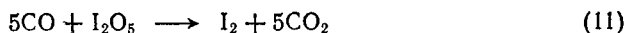


Из уравнения реакции видно, что каждый эквивалент активного водорода дает 1 моль газообразного водорода. Как и при определении функции активного водорода с помощью реактива Гриньяра, измерение объема образующего водорода является наиболее распространенной техникой данного анализа.

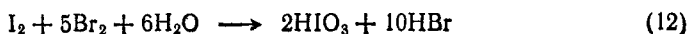
Шенигером<sup>121</sup> был предложен титриметрический метод, основанный на непосредственном выделении иода. Реакция протекает в несколько стадий:



Водород, выделяющийся из функции подвижного водорода, пропускают через трубку для сжигания, заполненную окисью меди. Образующиеся пары воды пропускают над углем при 1100°C, при этом выделяется окись углерода. Последняя реагирует с пятиокисью иода при 120°C с выделением иода:



Иод поглощают уксусной кислотой, содержащей бром. При этом образуется иодноватая кислота:



После удаления избытка брома добавляют иодид калия и выделяющийся при этом иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Этот метод требует дорогостоящего оборудования и таит в себе различные источники ошибок.

**2. Аппаратура.** Для газометрического определения активного водорода с помощью алюмогидрида лития пригодна аппаратура, описанная в разделе II-Б-2 этой главы. Прибор Рота<sup>90</sup> (рис. 11.7) применялся двумя группами исследователей<sup>122, 123</sup>, а прибор Солтиса<sup>91</sup> (рис. 11.8) — Либом и Шенигером<sup>124</sup>. Микрометодика определения с использованием прибора Ма и Шейнталя<sup>92</sup> приведена в примере 40 в гл. 13. Другая аппаратура была описана Колсоном<sup>125</sup> и Криницким с сотр.<sup>126</sup>

**3. Реагент и растворители.** Алюмогидрид лития является продажным реагентом. Он чрезвычайно чувствителен к кислороду, влаге и двуокиси углерода. Если кусок твердого алюмогидрида лития положить на бумагу, то на воздухе может произойти самовозгорание. Хранить его следует завернутым в алюминиевую фольгу в сухом закрытом металлическом сосуде.

Для растворения алюмогидрида лития обычно рекомендуются тетрагидрофуран. Однако реагент растворяется с трудом даже в этом растворителе. Следует помнить, что очищенный тетрагидрофуран образует взрывчатые перекиси при стоянии в течение нескольких дней. Ульбрих и Макес<sup>127</sup> применяли в качестве растворителя смесь тетрагидрофурана и анизол, а Штефанац<sup>128</sup> предложил дибутиловый эфир. Для микроопределений функции подвижного водорода удобно пользоваться 0,2 М раствором реагента.

**4. Использование алюмогидрида лития и пределы применимости при определении активного водорода.** Алюмогидрид лития реагирует со всеми соединениями, указанными в табл. 11.5, но его применимость для количественного анализа ограничивается спиртами, аминами, фенолами, карбоновыми кислотами и еще небольшим числом соединений других типов, которые выделяют газообразный водород без побочных реакций. Так, хотя и были опубликованы<sup>124</sup> данные об успешных микроопределениях нитросоединений с помощью алюмогидрида лития, все же этот реагент не рекомендуется для анализа нитро-групп (из-за осложнений, связанных с восстановлением нитросоединений водородом). Количественные исследования реакций с алюмогидридом лития были опубликованы Хохштейном<sup>129</sup>. Браун и Мак-Фарлин<sup>130</sup> показали, что алюмогидрид лития выделяет только три эквивалента своего водорода при взаимодействии с *трет*-амиловым и *трет*-бутиловым спиртами даже при избытке спирта.

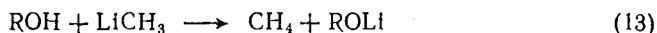
В ряде статей<sup>131–133</sup> было проведено сравнение реактива Гриньяра с алюмогидридом лития. Противоречивые результаты получаются обычно, когда имеют место таутомерные превращения, что может быть связано с сильными восстановительными свойствами алюмогидрида лития. В связи с этим данный реагент не пригоден для определения способных к восстановлению групп, приведенных

в табл. 11.5. Поэтому, если, например, нужно определить карбонильную группу газометрическим методом, в качестве восстановительного реагента следует взять борогидрид натрия (см. пример 33 в гл. 13), а не алюмогидрид лития.

### Г. Разные методы

**1. Реакция с металлоорганическими соединениями.** Терентьев и Шор<sup>134</sup> исследовали возможность применения метилцинкиодида для определения активного водорода, но не нашли никаких преимуществ. При взаимодействии с метилцинкиодидом анилин теряет один атом водорода при комнатной температуре и два атома при 70—80 °С, дифениламин и *n*-толуидин реагируют не полностью.

Кайнц с сотр.<sup>133</sup> рекомендуют в качестве реагента литийметил, который обладает способностью специфически реагировать с некоторыми соединениями, например со спиртами:



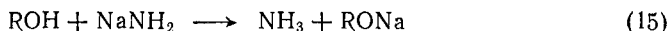
Будешински<sup>135</sup> пользовался аланатом лития.

**2. Реакция с натрием или амидом натрия.** Либхафский<sup>136</sup> опубликовал количественное исследование реакции между спиртами и амальгамой натрия:



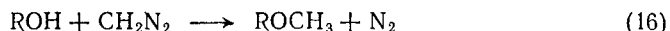
В качестве растворителя использовали ацетонитрил. Реакционную смесь энергично встряхивали, прежде чем измерить объем выделившегося водорода. Результаты получаются нестабильные и в некоторых случаях бывают на 30% ниже теоретических. Поэтому такой метод не пригоден для определения функции активного водорода.

Палфре с сотр.<sup>137</sup> действовали на первичные, вторичные и третичные спирты амидом натрия в атмосфере азота:



Образующийся аммиак поглощали водой и определяли титрованием раствором серной кислоты. Обычно получались завышенные результаты.

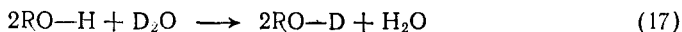
**3. Реакция с диазометаном.** Диазометан реагирует с функцией активного водорода, давая азот и метилированное производное. В качестве примера можно привести реакцию со спиртом, идущую с образованием азота и метилового эфира:



Ардт<sup>138</sup> составил подробный обзор по использованию диазометана для определения активного водорода. Однако этот реагент более полезен для качественного анализа активного водорода в различных соединениях, чем для количественных оценок. Так, Шмидт и Цейзер<sup>139</sup> показали, что кислоты реагируют легко, фе-

нолы — труднее, спирты — медленно, а алифатические амиды совсем не реагируют с диазومتаном. Если реакция метилирования проходит быстро и количественно, как при микросинтезах сложных метиловых эфиров<sup>140</sup>, то продукты реакции можно выделять и определять, например, путем газо-жидкостной хроматографии.

**4. Метод изотопного обмена с дейтерием и тритием.** Атом активного водорода замещают дейтерием или тритием с последующим определением степени обмена с помощью соответствующей техники. В одном из методов<sup>141–144</sup> анализируемое вещество обрабатывают тяжелой водой. Происходит реакция изотопного обмена:



Степень замещения можно определять измерением плотности получаемой воды<sup>142</sup> или количественной инфракрасной спектрофотометрией<sup>144</sup>.

В другом методе<sup>145</sup> активный водород замещают тритием, растворяя анализируемое вещество в избытке изопропилового спирта, который содержит тритий. По завершении реакции изотопного обмена растворитель удаляют упариванием и затем с помощью счетчика Гейгера или иного радиометрического устройства измеряют радиоактивность тритированного образца.

### III. ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИИ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ ТИТРИМЕТРИЕЙ

#### A. Общие сведения

Органические основания являются акцепторами протонов (или, говоря по-старому, образуют соли с кислотами), а следовательно, их можно титровать кислотами определенной молярности. Алкиламины в течение многих лет определяют титрованием кислотой, и эти определения можно проводить в микромасштабе, пользуясь 0,01 н. соляной кислотой с бромкрезоловым зеленым и метиловым красным в качестве смешанного индикатора<sup>146</sup>. Систематическое количественное определение основных функций не пользовалось достаточным вниманием до тех пор, пока не приобрела популярность техника неводного титрования<sup>147–149</sup>. В настоящее время определение органических оснований кислотно-основой титриметрией широко применяется в исследовательской работе и в промышленности, особенно в области производства фармацевтических препаратов.

Ацидиметрическое определение основано на реакции:

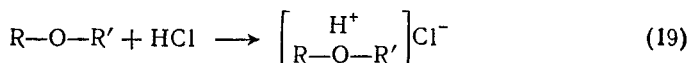


где B — органическое основание, HA — кислотный титрант.

Большинство органических функций, которые можно определять кислотно-основой титриметрией, содержит азот. Поэтому



органические основания обычно называют азотистыми основаниями. Следует, однако, иметь в виду, что основность не является свойством только азота. Например, эфирная функция может образовывать оксониевые соли с хлористым водородом <sup>150</sup>:



Однако эта реакция не использовалась для количественного анализа. Основными свойствами обладает также ряд функций серы. Так, сульфоксиды <sup>151</sup> можно титровать как основания в уксусном ангидриде хлорной кислотой, растворенной в уксусной кислоте. При соответствующем усовершенствовании техники титрования, вероятно, окажется возможным определять и другие неазотистые основные функции кислотно-основной титриметрией.

## Б. Ацидиметрические методы

**1. Ацидиметрия в водных средах.** Число органических оснований, которые можно определять ацидиметрически в водных растворах, ограничено четвертичными аммониевыми основаниями и алифатическими аминами. Первые являются сильными основаниями, последние имеют константы диссоциации немного более высокие, чем у аммиака. Константы диссоциации у ряда оснований в водном растворе имеют значение в пределах  $10^{-3}$ — $10^{-5}$ , например  $K_b$  этиламина составляет  $5,65 \cdot 10^{-4}$ , диэтиламина —  $1,26 \cdot 10^{-3}$ , триметиламина —  $5,65 \cdot 10^{-4}$  и аммиака —  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Основные функции, для которых константа диссоциации в воде больше  $1 \cdot 10^{-5}$ , можно титровать в водных растворах. Низшие члены ряда алкиламинов очень хорошо растворимы в воде. Как и аммиак, их можно отделить от реакционной смеси перегонкой с паром <sup>152, 153</sup>, поглощать 2%-ным раствором борной кислоты и определять в масштабе 0,1 мг-экв титрованием 0,01 н. раствором кислоты (см. пример 34 в гл. 13). Амины, малорастворимые в воде, но обладающие константой диссоциации порядка  $10^{-5}$ , можно растворять в изопропиловом спирте или диоксане и титровать водным раствором кислоты (см. пример 2 в гл. 12).

Установление конечной точки при микроопределении визуальным способом не представляет труда, хотя окраска оказывается бледнее, чем при макроопределении с использованием 0,1 н. раствора титранта. При ацидиметрическом титровании нет необходимости защищать титруемый раствор и титрант от влияния примесей в атмосфере, если только в лабораторном воздухе нет высокой концентрации аммиака.

**2. Ацидиметрия в неводных средах.** Ацидиметрия в неводной среде означает определение основного вещества титрованием в системе, свободной от воды, и в присутствии растворителя. Неорганические неводные растворители, такие, как жидкая двуокись серы, не применялись для этой цели.

В отличие от алкалиметрии в неводных растворах в масштабе 0,1 мг-экв, которую приходится осуществлять в специальных реакционных сосудах (см. раздел I-Б-2 этой главы), для проведения микроацидиметрии можно пользоваться обычными коническими колбами и микробюретками. Простота неводных ацидиметрических методов очень привлекательна.

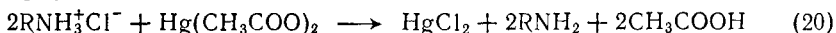
*а. Методы прямого титрования.* Возможность применения 0,01 н. уксуснокислого раствора хлорной кислоты для прямого титрования органических оснований, растворенных в уксусной кислоте или уксусном ангидриде, в количестве 0,1 мг-экв надежно установлена<sup>154</sup>. Если растворителем служит уксусная кислота, то можно определять визуально или потенциметрически основные соединения, константа диссоциации которых в воде равна  $10^{-12}$  или выше, а если растворять образец в уксусном ангидриде, то область микроопределений распространяется и на основные соединения с константой диссоциации вплоть до  $3 \cdot 10^{-14}$ . Методика прямого микротитрования оснований приведена в примере 3 в гл. 12. Описаны<sup>155</sup> определения в масштабе 0,3—0,5 мг и в масштабе 50 мкг с 0,01 н. раствором титранта. Белчер с сопр.<sup>155</sup> сообщают, что при титровании ароматических аминов в уксусной кислоте или уксусном ангидриде в некоторой степени происходит ацетилирование, что приводит к ненадежным результатам. По-видимому, эти затруднения не возникают при определениях в масштабе 0,1 мг-экв. Однако следует помнить, что уксусная кислота может участвовать и в реакциях, не имеющих отношения к кислотно-основному равновесию. Так, показано<sup>156</sup>, что двуокись углерода, образующаяся при окислении оксалатов церием (IV) в уксуснокислом растворе, образуется из растворителя.

*б. Методы обратного титрования.* Если прямая реакция между основной функцией и кислотным титрантом [уравнение (18)] в органических средах протекает медленно, то можно вводить точно отмеренный объем кислоты, взятой в избытке, и затем обратно оттитровать неиспользованную кислоту. Этот метод анализа, называемый обратным титрованием, осуществляют следующим образом. Анализируемое вещество растворяют в подходящем растворителе в колбе Эрленмейера и из микробюретки добавляют известный объем раствора кислотного титранта. Реакционную смесь выдерживают 5—10 мин и затем титруют 0,01 н. раствором ацетата натрия в уксусной кислоте. Конечную точку титрования можно устанавливать визуально по индикатору кристаллическому фиолетовому или потенциметрически (см. раздел III-Д-2-а этой главы).

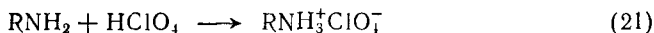
*в. Непрямые методы титрования.* Некоторые основные соединения, которые не удается титровать ни одним из упомянутых выше способов, можно определять непрямыми методами кислотно-основного титриметрии. Рассмотрим некоторые примеры.

Титрование гидрохлоридов аминов, растворенных в уксусной кислоте, раствором хлорной кислоты не дает резкого перегиба на потенциметрической кривой. Однако если перед титрованием

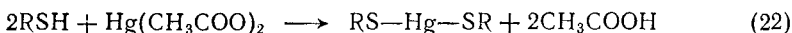
добавить ацетат ртути, то на кривой появляется резкий перегиб<sup>157</sup>, указывающий на достижение точки эквивалентности. В основе этого метода лежит образование недиссоциирующего галогенида ртути:



и реакция выделяющегося свободного основания с хлорной кислотой:



Было показано<sup>158</sup>, что меркаптаны и другие соединения, содержащие тиольную группу, можно титровать как основания уксуснокислым раствором ацетата ртути, при этом образуются недиссоциирующие органические меркурсульфиды:



Алицино<sup>159</sup> установил, что, добавив ацетат ртути, можно проводить прямое титрование тиомочевины 0,01 н. раствором хлорной кислоты. Тиоурацил даже после обработки ацетатом ртути можно определять, только пользуясь техникой обратного титрования.

Соли алкалоидов можно подвергать ионному обмену на сильно-основной ионообменной смоле (ОН-форма):



соль алкалоида

алкалоид-  
основание

Алкалоид элюируют подходящим растворителем и определяют титрованием кислотой<sup>160</sup>.

Были предложены различные методы для перевода органических соединений в производные, обладающие основными свойствами, а следовательно, пригодные для титрования кислотой. Так, Неббия и Герриери<sup>161</sup> действовали на сероуглерод вторичными аминами, а образующийся дитиокарбамат (см. раздел III-Д-4-а гл. 9) переводили в никелевые комплексы, которые можно титровать как основания. Сальвезен и Солли<sup>162</sup> предложили следующий метод определения мепробамата (производного мочевины). Мепробамат нагревают с соляной кислотой для получения хлорида аммония. Реакционную смесь упаривают почти досуха и остаток растворяют в ледяной уксусной кислоте. Затем в реакционную смесь добавляют ацетат ртути и диоксан и раствор ацетата аммония оттитровывают 0,1 н. раствором хлорной кислоты.

## В. Неводные растворители

Органические жидкости, предложенные в качестве растворителей для неводных титрований основных функций, можно разделить на четыре типа.

1) *Основные, или протофильные, растворители*: ацетон<sup>163</sup>, метилизобутилкетон<sup>164</sup>, диоксан<sup>157</sup> и диэтиловый эфир<sup>163</sup>.

2) *Амфипротические растворители*: спирты и гликоли<sup>165</sup>.

3) *Кислотные, или протогенные, растворители*: уксусная<sup>154, 166</sup>, трифторуксусная<sup>167</sup>, пропионовая<sup>154, 168</sup>, муравьиная<sup>154, 169</sup> кислоты, фенол<sup>165</sup>, нитробензол<sup>170</sup> и нитрометан<sup>171</sup>.

4) *Нейтральные, или апротические, растворители*: уксусный ангидрид<sup>154, 172</sup>, пропионовый ангидрид<sup>168</sup>, ацетонитрил<sup>173</sup>, акрилонитрил<sup>174</sup>, хлороформ, четыреххлористый углерод, хлористый метилен, хлорбензол, бензол и петролейный эфир.

Как правило, чем слабее титруемая основная функция, тем сильнее должен быть кислотный растворитель, чтобы получить эффект выравнивания при реакции нейтрализации. Поэтому ледяная уксусная кислота (кислота средней силы) наиболее часто применяется как растворитель для неводного титрования органических оснований. В отличие от сильных основных растворителей для неводного титрования органических кислот ледяная уксусная кислота устойчива и не взаимодействует с окружающим воздухом.

Иногда, чтобы получить подходящий растворитель для анализируемого вещества и добиться резкой конечной точки титрования, рекомендуют пользоваться смесями двух жидкостей. Известно, что свойством делать конечную точку титрования резкой обладают нейтральные растворители. Смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом<sup>154</sup> и пропиленгликоля с хлороформом являются наиболее обычными смешанными растворителями. Другой применяемый смешанный растворитель состоит из изопропилового спирта и этиленгликоля. Для титрования оснований, содержащих длинные алифатические цепи, обычно углеводородный растворитель смешивают с гликолем. Такую смесь часто называют гликоль-углеводородным растворителем. Роль растворителя при титровании сложна, и часто наблюдаются неожиданные явления. Так, Стрейли<sup>171</sup> сообщил, что амины, амиды и мочевины обладают противоречивыми титрационными характеристиками в нитрометане. Хотя амиды и мочевины более слабые основания, чем амины, при их титровании наблюдаются хорошо выраженные кривые титрования.

## Г. Титранты

1. Титранты для водных сред. 0,01 н. соляная кислота и 0,02 н. серная кислота в настоящее время имеются в продаже<sup>175</sup>. Эти реагенты устойчивы, и их можно прямо применять для микротитрования. Если в распоряжении аналитика имеются 0,1 н. растворы кислот или соответствующие фиксажи, их можно разбавить до концентрации 0,01 н. дистиллированной водой, предварительно прокипяченной для удаления растворенной двуокиси углерода.

Удобным веществом для приготовления 0,01 н. раствора кислоты служит биодат калия ( $KIO_3 \cdot HIO_3$ ). Для приготовления 1 л 0,01000 н. раствора отвешивают на микровесах точно 3,8994 г чистой соли. Эта соль негигроскопична, ее можно сушить при комнатной температуре и пониженном давлении, но нельзя нагревать в вакууме<sup>176</sup>.

**2. Титранты для неводных сред. а. Хлорная кислота.** С тех пор как Конант и Холл<sup>166</sup> впервые продемонстрировали возможность титрования слабых органических оснований в уксуснокислой среде хлорной кислотой, она заняла уникальное положение в неводной ацидиметрии. Было показано, что в уксуснокислых растворах хлорная кислота является сильной кислотой, значительно более сильной, чем серная или соляная<sup>177</sup>. При этом 0,01 н. растворы хлорной кислоты легко готовить и они устойчивы<sup>154</sup>, а Кин и Фриц<sup>178</sup> предложили 0,001 н. раствор хлорной кислоты для ультрамикротитрования. В качестве растворителя обычно рекомендуют ледяную уксусную кислоту<sup>154</sup>, но были предложены также диоксан<sup>179</sup> и трифторуксусная кислота<sup>167</sup>. Если анализируемое основание растворено в смешанном гликоль-углеводородном растворителе, то и хлорную кислоту надо растворять в той же среде. Нельзя забывать, что хлорная кислота является сильным окисляющим средством и обладает взрывоопасными свойствами. Хотя такая опасность исключена при использовании 0,01 н. растворов, склянку для хранения 70%-ной хлорной кислоты нужно тщательно оберегать от попадания в нее восстановителей и металлов. Если 0,01 н. уксуснокислый раствор хлорной кислоты хранится в микробюретке с резервуаром, желательно, чтобы микробюретка была снабжена краном с игольчатым регулирующим клапаном<sup>180</sup>. Если используется обычный кран и колбу для титрования встряхивают от руки, необходимо убедиться, что кран не подтекает. Надо также следить за тем, чтобы температура титранта не изменялась, так как уксусная кислота имеет высокий коэффициент объемного расширения<sup>181</sup>.

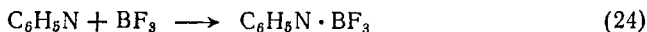
Титр хлорной кислоты обычно определяют по бифталату калия<sup>154, 182</sup>. Фриц<sup>163</sup> рекомендует дифенилгуанидин, но это соединение не легко получить в чистом виде.

**б. Другие титранты.** *n*-Толуолсульфо-кислота<sup>183, 184</sup> в хлороформе и нафталин-2-сульфо-кислота в ацетоне<sup>185</sup> были предложены в качестве титрантов для неводной ацидиметрии. К сожалению, эти кислоты очень трудно получить в чистом состоянии. Дэвис и Хетцер<sup>186</sup> исследовали титрование оснований дифенилфосфатом. Это соединение обладает сильными кислотными свойствами, однако оно не может заменить хлорную кислоту, растворенную в уксусной кислоте.

Токар и Шимонь<sup>187</sup> использовали гидрохлорид хлористого ди-зопропилата алюминия  $\text{ClAl}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2 \cdot \text{HCl}$  для определения основных соединений с константой диссоциации в воде выше  $10^{-10}$ . Для макротитрования оснований с константой диссоциации более  $10^{-9}$  Гилленбранд и Пенц<sup>188</sup> рекомендуют в качестве титранта раствор соляной кислоты в метаноле. Следует, однако, иметь в виду, что даже 0,1 н. метанольные растворы соляной кислоты изменяются в течение суток, поэтому их применение для микроанализа ограничено.

О титриметрии слабых основных функций кислотами Льюиса в апротических растворителях опубликовано две работы, Пиринин,

хинолин и  $\alpha$ -пиколин титровали трифторидом бора в растворе хлористого тионила, хлористого тиофосфорила и нитробензола соответственно<sup>189</sup>:



Конечную точку титрования определяли кондуктометрически. Эти основания можно титровать также растворами хлорида титана (III) и хлорида олова (II) с кристаллическим фиолетовым в качестве индикатора<sup>190</sup>. Практическая применимость этих методов не была проверена.

#### Д. Определение точки эквивалентности

Если титрование органических оснований можно провести в водном растворе, то наблюдение конечной точки титрования обычно удается осуществить визуально с помощью индикатора. Так, для титрования алифатических аминов 0,1 н. растворами кислот применялись фенолфталеин<sup>191</sup> и нафтиловый красный<sup>192</sup>. Этими индикаторами можно пользоваться при микроопределении с 0,01 н. растворами титрантов таких сильных органических оснований, как четвертичные аммониевые основания. Однако они не дают удовлетворительных результатов при проведении микроанализов менее сильных оснований, например аминосоединений с  $K_b$  порядка  $10^{-5}$ . Наиболее очевидные причины, объясняющие этот факт, следующие. Во-первых, при титровании слабых оснований рН раствора в точке эквивалентности изменяется значительно меньше, чем при титровании сильных оснований. Во-вторых, концентрация окрашенного вещества, служащего индикатором, уменьшается почти в 100 раз при переходе от макротитрования (1 мг-экв образца и 0,1 н. раствор титранта) к микротитрованию (0,1 мг-экв образца и 0,01 н. раствор титранта). Поэтому приходится применять смеси индикаторов, которые почти бесцветны в узкой области изменения рН, соответствующей<sup>20</sup> точке эквивалентности. Такие смешанные индикаторы называют экранированными индикаторами. Например, для основных функций, при микротитровании которых точка эквивалентности достигается около рН 5, была рекомендована смесь, содержащая 5 частей бромкрезолового зеленого и 1 часть метилового красного. Этот экранированный индикатор придает основному раствору синюю окраску. По мере поступления из микробюретки 0,01 н. раствора кислоты раствор постепенно окрашивается в зеленый цвет, а в точке эквивалентности он становится серым или бесцветным. Небольшой избыток (0,02 мл) титранта вызывает появление красного окрашивания, которое становится интенсивнее, если добавить еще некоторое количество титранта<sup>146, 176</sup>.

Определение точки эквивалентности потенциометрическим методом можно проводить в микромасштабе, используя рН-метр со стеклянным и каломельным электродами. После того как область изменения рН раствора при потенциометрическом титровании

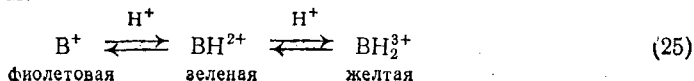
определена на кривой титрования, можно подобрать подходящий индикатор (см. табл. 11.7).

Таблица 11.7. Индикаторы для ацидиметрического определения основных функциональных групп

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Изменение окраски	Литература
Кристаллический фиолетовый	0,0—1,8	Пурпурная — синяя	149, 154
Малахитовый зеленый	0,1—2,0 11,4—13,0	Желтая — зеленая Синяя — бесцветная	154
Метилловый фиолетовый	0,2—1,8 2,0—3,2	Бесцветная — синяя Синяя — фиолетовая	149, 154
Тимоловый синий	1,2—2,8 8,0—9,6	Желтая — красная Синяя — желтая	165
Эозин Y	2,0—3,5	Бесцветная — желтая	154
Метилловый оранжевый	3,1—4,4	Желтая — красная	188
Этиловый оранжевый	3,5—4,8	—	187
$\alpha$ -Нафтиловый красный	3,7—5,0	Синяя — желтая	192
Бромкрезоловый зеленый	3,8—5,4	Желтая — красная	146
Метилловый красный	4,2—6,2	Желтая — красная	146
Нейтральный красный	6,8—8,0	Желтая — красная	154
Фенолфталеин	8,2—10,0	Розовая — бесцветная	191
$\alpha$ -Нафтолбензеин	8,2—10,0	Желтая — зеленая	154
Тропеолин O	11,0—13,0	Оранжевая — желтая	193
Ксилольный цианоловый FF	—	Желтая — коричневая	188
Диметилловый желтый	—	—	187
Трифенилкарбинол	—	Бесцветная — желтая	154
Дибензальацетон	—	Бесцветная — желтая	154
Сафранин O	—	Розовая — желтая	154
o-Нитроанилин	—	Желтая — бесцветная	154
Орацетовый голубой B	—	Синяя — розовая	149
Трифенилметановые красители	—	—	194

Кондуктометрическое определение аминокислот титрованием соляной кислотой<sup>193</sup> и слабых оснований с константами диссоциации  $10^{-8}$ — $10^{-12}$  трихлоруксусной кислотой<sup>194</sup> было проведено в макромасштабе. В микромасштабе эти вещества лучше определять неводным титрованием.

**2. Неводное титрование.** а. *Применение визуальных индикаторов.* Кристаллический фиолетовый наиболее широко применяется как визуальный индикатор для неводной ацидиметрии. Следует иметь в виду, что этот индикатор обладает способностью несколько раз изменять окраску во время титрования. Конант и Вернер<sup>195</sup> постулировали, что молекула кристаллического фиолетового ( $V^+$ )  $Cl^-$  может приобретать разное число протонов, образуя ряд окрашенных форм:



Реакция кислот Льюиса с кристаллическим фиолетовым в апротических растворителях исследовал Райс с сотр.<sup>196</sup> Симен и Аллен<sup>181</sup> показали, что ионная сила раствора оказывает влияние на изменение окраски кристаллического фиолетового и конечная точка титрования зависит от природы кислоты, основания, а также растворителя. Типичная кривая титрования 0,01 н. уксуснокислым раствором хлорной кислоты с соответствующими изменениями окраски кристаллического фиолетового показана на рис. 11.11.

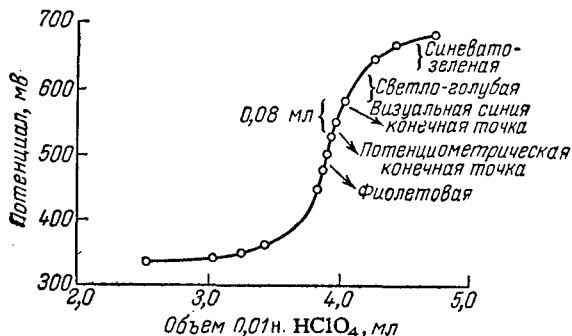


Рис. 11.11. Сопоставление потенциометрического титрования бифтала калия с ходом изменения окраски кристаллического фиолетового.

Для титрования основных функций 0,01 н. раствором хлорной кислоты были изучены кроме кристаллического фиолетового следующие индикаторы<sup>154</sup>: метиловый фиолетовый, малахитовый зеленый, эозин Y, *o*-нитроанилин, нейтральный красный, сафранин O,  $\alpha$ -нафтолбензеин, трифенилкарбинол и дибензальацетон. Все эти индикаторы меняют свою окраску в интервале рН перехода, но их характеристики различаются. Так, окраска эозина Y быстро исчезает в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом, а изменение окраски *o*-нитроанилина в той же среде необратимо. Согласно Татхиллу с сотр.<sup>197</sup>, при титровании некоторых алкалоидов 0,05 н. раствором хлорной кислоты малахитовый зеленый дает более четкий переход окраски, почти совпадающий с потенциометрической конечной точкой титрования. Некоторые индикаторы (например, орацетовый синий В), которые дают удовлетворительные результаты при титровании 0,02 н. растворами титрантов, плохо показывают конечную точку титрования в более разбавленных растворах. Микрометодику титрования можно найти в примере 2 в гл. 12.

**б. Фотометрический метод с применением индикаторов.** Так как визуальное наблюдение конечной точки по индикатору при неводном титровании требует некоторого опыта, было предложено спектрофотометрическое определение перехода окраски. Татхилл с сотр.<sup>197</sup> описали фотометрическое наблюдение перехода окраски малахитового зеленого при титровании алкалоидов. Эллерт с сотр.<sup>198</sup>



изучали конечные точки при фотометрическом титровании с метиловым фиолетовым и 0,1 н. хлорной кислотой в качестве титранта в смешанных растворах уксусной кислоты с уксусным ангидридом. Хигучи с сотр.<sup>199, 200</sup> описали метод, в котором применяется очень слабоосновной индикатор, переход окраски которого происходит только тогда, когда анализируемое вещество уже перетитровано. В этом случае конечную точку титрования можно найти путем экстраполяции по графику зависимости оптической плотности раствора от объема израсходованного титранта.

*в. Потенциометрический метод.* В отличие от определения очень слабых кислот в неводных средах потенциометрическое титрование слабых оснований в органических растворителях не требует специального оборудования, кроме применяемого при водном титровании. Большинство титрований можно проводить со стеклянным электродом в качестве индикаторного, электродом сравнения может служить насыщенный каломельный электрод (в частности, с полупроницаемыми диафрагмами разного типа, отделяющими каломельный электрод от титруемого раствора). Методика микротитрования с использованием этой пары электродов и 0,01 н. раствора хлорной кислоты в качестве титранта приведена в примере 3 в гл. 12. Были предложены и другие системы электродов, такие, как стеклянный электрод в совокупности с серебряным, хлорсеребряным<sup>163</sup>, платиновым<sup>167</sup> или сурьмяным<sup>201</sup>. Обзор потенциометрических систем электродов для неводной титриметрии написали Стокк и Парди<sup>202</sup>.

Следует иметь в виду, что равновесие в реакциях нейтрализации устанавливается в неводных средах довольно медленно. Поэтому реакционную смесь нужно энергично размешивать после каждого добавления титранта. После отсчета показаний потенциометра раствор снова размешивают и еще раз производят отсчет. Если два отсчета совпадают в пределах 2 мв, то равновесие можно считать установившимся.

Потенциометрическим методом определения конечной точки титрования можно воспользоваться, чтобы подобрать подходящий индикатор для визуального титрования какой-либо конкретной основной функции в неводном растворителе. Потенциометрическое титрование обычно требуется и для одновременного определения нескольких основных веществ в растворе. Кенттамаа и Хейнонен<sup>203</sup> вычисляли отношение констант диссоциации основания и его соли в уксусной кислоте по наклону кривой титрования основания в ледяной уксусной кислоте.

*г. Другие электрометрические методы.* Рядом исследователей описано кулонометрическое определение основной функции<sup>204–206</sup>. Анализируемый образец растворяют в ацетонитриле или в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом. Индифферентным электролитом может служить 0,05 М раствор перхлората лития<sup>204</sup> или 0,1 М раствор перхлората натрия<sup>205</sup>. Ионы водорода получают анодным окислением воды и детектируют с помощью системы элект-

тродов: стеклянный — каломельный или стеклянный — ртутный [ацетат ртути(I)].

Мейрс с сотр.<sup>170</sup> описали кондуктометрическое титрование азотистых оснований хлорной кислотой в нитробензоле. Генри с сотр.<sup>189</sup> пользовались для титрования трифторидом бора как кислотой. В нескольких статьях<sup>207–209</sup> описано высокочастотное титрование органических оснований. Эти методы разработаны в макромасштабе и не были приспособлены для микроанализа.

*д. Спектрофотометрические методы.* Спектрофотометрическое титрование слабых оснований в уксусной кислоте или ацетонитриле было исследовано Гуммельштедтом и Хьюмом<sup>210</sup> в макромасштабе. В качестве титранта был использован 0,5 н. раствор хлорной кислоты. Этот метод очень полезен для раздельного титрования нескольких веществ, так как в ходе титрования оптическую плотность раствора можно измерять при разных длинах волн.

## Е. Область применения ацидиметрии

Как было указано выше, основные функции, имеющие константу диссоциации вплоть до  $10^{-5}$ , удобно определять титрованием кислотой в водных растворах. Развитие техники неводной титриметрии значительно расширило область анализа основных функций. Ниже перечислены типы органических соединений, которые были определены как основания в неводных средах: амин<sup>154, 213</sup>, кетимин<sup>214</sup>, алкалоид<sup>154, 215–218</sup>, N-гетероциклическое соединение<sup>154, 219–224</sup>, основная ионообменная смола<sup>225</sup>, амид карбоновой кислоты<sup>226</sup>, мочевины<sup>154</sup>, гидразид<sup>227</sup>, аминокислота<sup>228–230</sup>, соль амина со слабой кислотой<sup>146, 231</sup>, гидрогалогенид амина<sup>157, 233</sup>, нитрат амина<sup>232</sup>, карбоксилат щелочного металла<sup>154, 234</sup>, тиол<sup>158</sup>, тиомочевина<sup>158, 159</sup>, сульфамид<sup>219</sup>, сульфоксид<sup>151</sup>, производное фосфина<sup>235</sup>. В качестве титрантов для всех соединений, кроме последнего, использовали раствор хлорной кислоты, а производное фосфина титровали соляной кислотой.

Метод определения конечной точки титрования амида карбоновой кислоты, нитрата амина, сульфоксида и производного фосфина — потенциометрический, остальных соединений — визуальный. Следует отметить, что большая часть работ, приведенных в указанных ссылках, посвящена либо определениям в макромасштабе, либо микроопределениям, основанным на использовании 0,1 н. растворов титрантов в ультрамикробюретках. Однако при количествах основной функции порядка 0,1 мг-экв<sup>154</sup> эти методы можно приспособить для анализа в макромасштабе с использованием 0,01 н. раствора хлорной кислоты.

Неводная ацидиметрия не является специфической для анализа основных функций какого-либо определенного типа. Тем не менее эта техника, если пользоваться ею с некоторой осторожностью, позволяет создать простые и удобные микрометодики определения разнообразных органических соединений. Приступая к разработке

методики определения какого-либо соединения неводным титрованием, следует прежде всего изучить характер основности этого соединения. Например, показано<sup>211</sup>, что 0,1 н. хлорной кислотой титруются только две из трех амино-групп в мепакрингидрохлориде\* и только одна из двух амино-групп в молочнокислом диаминно-7-этоксиакридине. Гуттерсон и Ма<sup>154</sup> нашли, что кофеин не дает конечной точки при титровании 0,01 н. раствором хлорной кислоты в уксуснокислой среде, но легко получить правильные результаты, растворив его в уксусном ангидриде. Чиачио с сотр.<sup>212</sup> наблюдали, что 1,4-двузамещенные пиперазины дают только одну конечную точку титрования в уксуснокислом растворе и две, если растворителем служит ацетонитрил или нитрометан.

#### IV. УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ФУНКЦИИ

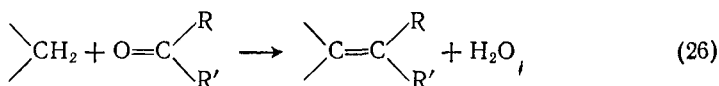
##### А. Общие сведения

Число известных углеводородных структур и групп конечно велико, однако среди них относительно мало таких, для которых разработаны методы количественного определения. Из них наиболее важны С-метильная функция, называемая также концевой метильной группой, фенильная функция, характеризующаяся бензольной структурой, и активная метиленовая группа. Последняя относится к концевым группам =CH<sub>2</sub> (см. раздел III-Д-1 гл. 10), к енолизирующимся группам —CH<sub>2</sub>—CO— (см. раздел II-Б-5 этой главы) и к некоторым другим.

##### Б. Определение активной метиленовой группы

Как указывалось выше, название активная метиленовая группа распространяется на группы —CH<sub>2</sub>—, реакционная способность которых обусловлена ненасыщенностью или влиянием соседних групп, обладающих индуктивным эффектом. Определение ненасыщенных групп =CH<sub>2</sub> и енолизирующихся групп —CH<sub>2</sub>—CO— обсуждалось в предшествующих разделах. Настоящий краткий обзор посвящен группам —CH<sub>2</sub>—, проявляющим активность лишь в определенных углеводородах.

**1. Реакция с карбонильными соединениями.** Активные метиленовые группы в углеводородах реагируют с альдегидами или кетонами согласно общей схеме:

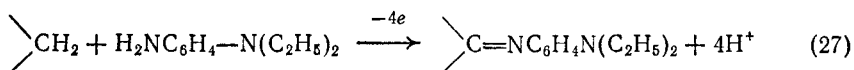


Уриг с сотр.<sup>236</sup> применили эту реакцию для определения циклопентадиена, а Поуэлл с сотр.<sup>237</sup> — для определения метилцикло-

\* Мепакрин (акрихин) — антималярийный лекарственный препарат — 6-хлор-9-[4-диэтиламино-1-метилбутил]-амино]-2-метоксиакридин. — *Прим. ред.*

пентадиена, пользуясь бензальдегидом в качестве карбонильного реагента. Продукты реакции имеют цвет от желтого до оранжевого, поэтому в основу аналитических методик было положено колориметрическое определение. Однако при работе в масштабе 0,1 мг-экв титриметрические методы дают более точные результаты. Реакцию конденсации между соединениями с активной метиленовой группой и кетонами исследовали Гера и Спринжак<sup>238</sup>.

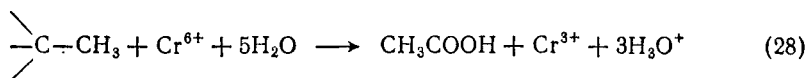
**2. Реакция с *n*-амино-*N,N*-диэтиланилином.** Рыба<sup>239</sup> предложил метод определения активных метиленовых групп, основанный на их реакции с *n*-амино-*N,N*-диэтиланилином:



На образец действуют 5 мл щелочного 0,05 М раствора *n*-амино-*N,N*-диэтиланилина. По окончании реакции избыток реагента определяют потенциометрическим титрованием 0,1 н. раствором феррицианида калия.

## В. Определение С-метильной группы

**1. Методы, основанные на окислении.** Определение С-метильной группы в соединениях типа R—CH(CH<sub>3</sub>)—CH<sub>2</sub>—R' основано на окислении до уксусной кислоты. Микрометод определения С-метильных групп был впервые описан Куном и Ротом<sup>240</sup> в 1933 г. Образец (5—12 мг) нагревают с 1 мл концентрированной серной кислоты и 4 мл 5 н. раствора хромовой кислоты в колбе с обратным холодильником в течение 1—1,5 ч. При этом происходит окисление С-метильной группы до уксусной кислоты:



По окончании реакции смесь обрабатывают гидразингидратом для разрушения избытка хромовой кислоты и частично нейтрализуют раствором гидроксида натрия. Затем добавляют фосфорную кислоту и отгоняют с паром уксусную кислоту. Последнюю определяют в дистиллате титрованием 0,01 н. раствором гидроксида натрия с фенолфталеином в качестве индикатора.

Каррер с сотр.<sup>241</sup> описали два микрометода определения С-метильной группы путем окисления ее перманганатом калия в щелочном растворе или смесью хромовой и фосфорной кислот. Эти реагенты не упоминаются другими исследователями.

Стандартным окислительным средством для определения С-метильной группы стала смесь трехоксида хрома с серной кислотой. Трехокись хрома должна быть весьма чистой<sup>242, 243</sup>, ее необходимо перекристаллизовывать из 80%-ной серной кислоты<sup>243</sup>.

Микрометодика определения С-метильной группы с помощью хромовой кислоты приведена в примере 43 в гл. 13. Следует

обратить внимание на то, что реакционную смесь переносят после окисления непосредственно в прибор для перегонки с паром и не удаляют избыток хромовой кислоты. Было показано<sup>244</sup>, что перегонка с паром позволяет выделить примерно 0,1 мг-экв уксусной кислоты из ее растворов в хромовой смеси. Восстановление гидразингидратом и нейтрализация гидроокисью натрия по методу Куна и Рота<sup>240</sup> при навесках такого масштаба дает неустойчивые результаты.

**2. Аппаратура.** Для микроопределения С-метильной функции было предложено несколько типов приборов<sup>240, 245–248</sup>. Прибор Куна и Рота<sup>240</sup> (см. рис. 6.1) был первоначально предназначен для определения ацетильных групп. Этот прибор пытались использовать для определения С-метильных групп, однако встретились трудности при отгонке уксусной кислоты. Из-за присутствия больших количеств солей при кипячении реакционной смеси обычно происходят энергичные толчки. Поэтому для перегонки с паром реакционную смесь после окисления рекомендуется перенести в другой сосуд (сходный с колбой для перегонки с паром, применяемой в микрометоде Кьельдаля). В приборе, предложенном Визенбергером<sup>247</sup> (рис. 11.12), пары пропускают через горячую хромовую смесь, чтобы разрушить все продукты окисления, кроме уксусной кислоты. Удобный прибор с разборным сосудом для перегонки с паром представлен на рис. 6.6.

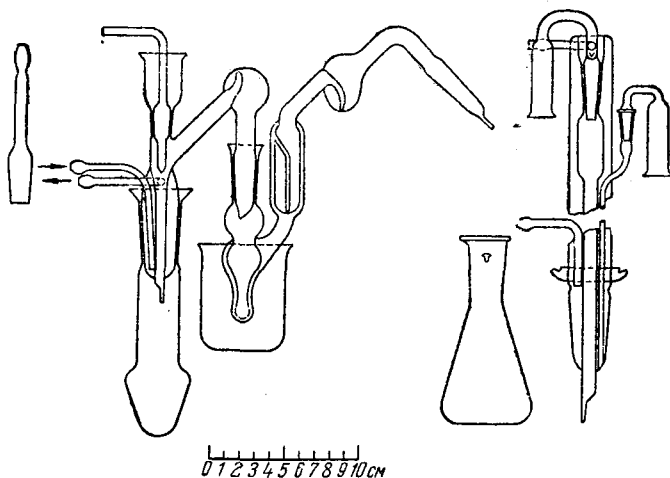


Рис. 11.12. Прибор для определения С-метильных групп по Визенбергеру.

Окисление низкокипящих жидкостей, например простых эфиров, или образцов, разлагающихся с образованием ацетона, который, в свою очередь, может окисляться в уксусную кислоту, нельзя проводить в сообщающемся с воздухом сосуде, даже если он снабжен обратным холодильником. Поэтому желательно проводить

реакцию окисления в запаянной трубке, регулируя температуру нагревания. На рис. 11.13 показана качающаяся печь, сконструированная для этого Ташинымом с сотр.<sup>248</sup>. Можно также пользоваться песчаной баней или металлическим блоком с устройством для медленного вращения.

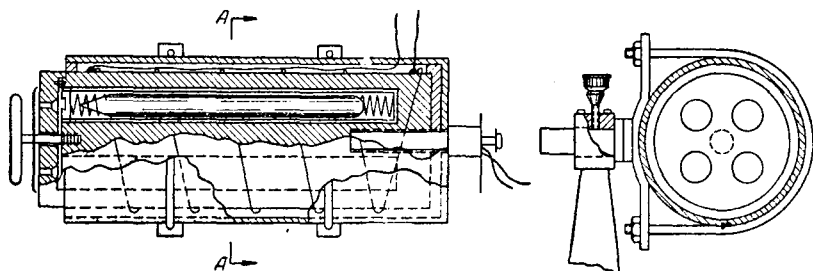
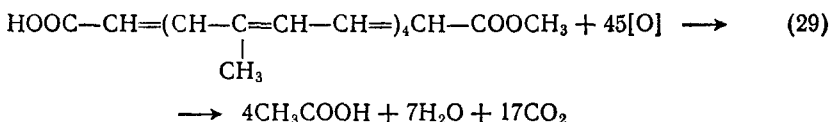


Рис. 11.13. Печь для окисления С-метильных групп по Ташияну, Бэйкеру и Коху.

### 3. Интерпретация аналитических данных. а. Полное окисление.

Аналитические данные по определению С-метильных групп следует интерпретировать с осторожностью. Метод полного окисления был разработан для оценки числа метильных боковых цепей в каротиноидах<sup>240</sup>. Так, 1 моль биксина дает 4 моль уксусной кислоты, т. е. каждая метилбутадиеновая связь дает 1 моль кислоты:

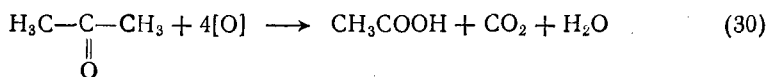


Рот<sup>249</sup> сообщил, что при окислении хромовой смесью в течение 1 ч найденная доля групп  $\text{CH}_3$  составила 15,13% при теоретическом значении 15,24%. Однако повторная оценка метода показала значительно более низкие результаты<sup>244</sup>. Рот<sup>249</sup> также утверждает, что группа  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}$  дает лишь 85—90%-ный выход уксусной кислоты. Следовательно, при определении соединения, содержащего шесть или более таких групп (например,  $\gamma$ -каротин), ошибка может достигать значения, соответствующего содержанию одной С-метильной группы.

Анализ С-метильных групп методом полного окисления использован<sup>250</sup> для определения числа концевых метильных групп в разветвленных жирных кислотах. Результат анализа составил 75—80% от расчетного значения. Кемпбелл и Мортон<sup>251</sup> вновь исследовали метод полного окисления и сообщили, что этот метод не позволяет надежно устанавливать число метильных групп.

Известно, что при окислении насыщенные алифатические кислоты дают 1 моль уксусной кислоты на 1 моль исходной кислоты<sup>248, 250, 251</sup>. Кирстен<sup>252</sup> утверждает, что были получены удовлетворительные результаты при анализе соединений, содержащих до 44

углеродных атомов. Между тем ненасыщенные кислоты нормального строения имеют тенденцию давать ненадежные результаты<sup>253</sup>. При окислении изопропильных и *трет*-бутильных групп в условиях анализа *С*-метильных групп уксусной кислоты образуется мало или вообще не образуется<sup>249, 254, 255</sup>. Хэмптон с сотр.<sup>256</sup> исследовали механизм расщепления *трет*-бутилфенилкарбинола хромовой кислотой. Неспособность двух метильных групп, связанных с одним углеродным атомом, давать при окислении уксусную кислоту была приписана образованию ацетона<sup>257</sup>. Однако применение газо-жидкостной хроматографии к исследованию продуктов окисления ацетона хромовой смесью<sup>244</sup> показало, что ацетон окисляется, образуя эквимолекулярные количества уксусной кислоты и двуокиси углерода:



Поэтому уксусная кислота должна была бы образоваться, если ацетон является промежуточным продуктом окисления образца хромовой смесью.

Следует помнить, что микроопределения *С*-метильных групп связано с использованием сильных окислительных агентов. Небольшие изменения экспериментальных условий могут привести к противоречивым результатам. Так, при изменении концентрации хромовой кислоты могут быть получены разные продукты окисления<sup>258</sup>. Трудность интерпретации данных, получаемых при определениях *С*-метильных групп, становится ясной из сообщения Петру и сотр.<sup>259</sup>. По их данным результаты анализов оказываются воспроизводимыми при проведении их только в одинаковых условиях, однако никаких выводов о связи между строением молекулы и выходом уксусной кислоты сделать не удается. Соединения, способные к изомеризации, не всегда дают воспроизводимые результаты.

Метильные группы, непосредственно связанные с ароматическим ядром, не образуют уксусной кислоты при окислении. Однако в качестве промежуточного продукта в этой реакции получается бензойная кислота. Если она не окисляется далее до двуокиси углерода, то ее можно отогнать с паром и оттитровать, как и уксусную кислоту. Было сообщено<sup>280</sup>, что при окислении *n*-пропильной группы и высших алкильных боковых цепей в бензольном кольце получают количественные выходы уксусной кислоты, тогда как изопропил-, этил- и метилбензолы дают отрицательные результаты. Из этого, по-видимому, следует, что расщепление начинается у второго углеродного атома, считая от ароматического кольца, а затем окисление идет до тех пор, пока не образуется двуокись углерода или уксусная кислота. Следует иметь в виду, что сама уксусная кислота не полностью инертна к окислению хромовой смесью. Однако разложение уксусной кислоты в этой среде становится замет-

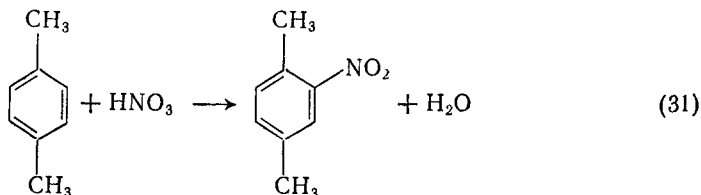
ным лишь в запаянных трубках при нагревании до 120°C в течение 2 ч<sup>244</sup>.

**б. Неполное окисление.** Юречек с сотр.<sup>261</sup> показали, что алкильные боковые цепи в алициклических и ароматических соединениях при окислении хромовой смесью дают смесь жирных кислот. Для установления природы исследуемой карбоновой кислоты был предложен метод<sup>262</sup>, основанный на использовании значения отношения между результатом титрования дистиллата, полученного при окислении, и кислотным числом исходного образца. Это отношение меньше единицы для жирных и смоляных кислот и выше единицы для нафтеновых кислот.

Барбер и Клигмен<sup>263</sup> разделяли карбоновые кислоты, получаемые при окислении ароматических углеводородов хромовой смесью, на хроматографических колонках и установили, что одноосновные кислоты легко отделяются от двухосновных.

### Г. Определение фенильной группы

**1. Нитрование.** Нитрование бензольного кольца использовалось для количественного анализа<sup>264, 265</sup>. Например, *n*-ксилол нитруется следующим образом:



Однако выход получается незначительный. Поэтому приходится готовить заранее калибровочные графики, пользуясь чистыми известными соединениями.

**2. Бромирование.** Шулек и Бургер<sup>266</sup> наблюдали, что в реакции замещения фенильной функции монохлорид брома действует исключительно как бромлирующий агент. Так, антипирин дает *n*-бромпроизводное. Избыток монохлорида брома можно определять иодометрически обратным титрованием. Этот метод не был проверен в масштабе 0,1 мг-экв.

Если у бензольного кольца имеется такая активирующая группировка, как амино-функция, то появляется возможность определения ее бромированием<sup>267, 268</sup>. Микрометоды определения фенолов бромированием обсуждаются в разделе V-V этой главы.

**3. Реакция с тетрацианэтиленом.** Ароматические углеводороды реагируют с тетрацианэтиленом, давая окрашенные продукты реакции. Описан<sup>269</sup> метод фотометрического титрования, в котором 0,3—0,6 мг-экв ароматического углеводорода титруют 0,1 М раствором тетрацианэтилена в хлористом метиле. Чистые ароматические углеводороды с такой же или большей основностью, чем у нафталина, определяются с точностью до  $\pm 1\%$ .



## Д. Колориметрические методы

Колориметрические методы определения активных метиленовых групп были описаны в нескольких статьях<sup>236, 237, 270, 271</sup>. Все методы основываются на получении окрашенных продуктов конденсации действием альдегида или кетона на соединения, содержащие активную метиленовую группу.

Бензолное кольцо можно определять колориметрически нитрованием с последующим действием на нитросоединение гидроокисью натрия<sup>264</sup>. Новый реагент — тетрацианэтилен — был использован как колориметрический агент для определения строения ароматических соединений<sup>272</sup>. Для определения бифенила было предложено два колориметрических метода. Райзман<sup>273</sup> действовал формальдегидом и сульфатом железа(III) на образец, растворенный в смеси уксусной и серной кислот. Интенсивность получаемого синего окрашивания измерялась при 610 *нм*. Брюс и Говард<sup>274</sup> определяли бифенил в биологических материалах. Они нитровали образец до *n*-нитросоединения, затем восстанавливали его в амин и последний сочетали с *N*-(1-нафтил)-этилендиамином. Интенсивность получаемой пурпурной окраски раствора можно измерять при 570 *нм*.

## Е. Физические методы

Так как для определения углеводородных функций существует лишь очень небольшое число химических методов, широкое использование получили физические методы. В ряде статей<sup>275–281</sup> были опубликованы инфракрасные спектры поглощения углеводородов. Определение метиленовых групп в соединениях с открытой цепью было описано Глебовской с сотр.<sup>282</sup> Егоров и Петров<sup>283</sup> пользовались инфракрасными спектрами поглощения для определения степени разветвления парафиновых углеводородов. Хоукс и Нил<sup>284</sup> описали инфракрасные спектры поглощения 42 моноалкилбензолов.

Для определения диалкилбензолов была использована<sup>285</sup> дифракция. Углеводород окисляют до фталевой кислоты и измеряют интенсивности характеристических рентгеновских дифракционных линий.

Было предложено<sup>286</sup> определять фенильные группы в полимерных метилфенилсилоксанах при помощи ПМР-спектров. Число групп каждого типа, вычисленное по площади соответствующих пиков, согласуется с результатами, полученными с помощью инфракрасных спектров поглощения. Для анализа парафинов  $C_7$ — $C_{10}$  Шварц и Брасе<sup>287</sup> воспользовались молекулярными ситами.

Новый метод группового структурного анализа углеводородов предложили Монтгомери и Бойд<sup>288</sup>. Три химических и два физических свойства связывают с пятью структурными группировками такими уравнениями, которые можно решать одновременно на электронносчетной машине. Такими свойствами являются: химиче-

ские — содержание углерода и водорода и число ароматических углеродных атомов в каждой молекуле, физические — молекулярный объем и молекулярная рефракция.

## V. ФЕНОЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ

### A. Общие сведения

Фенольная функция, называемая также ароматической гидроксильной функцией, характеризуется гидроксильной группой, связанной с бензольным ядром. Химическую реакционную способность фенольной функции объясняют суммарным действием гидроксильной и фенильной групп, а не каждой из них отдельно. Поэтому, например, микрометодику определения гидроксильных групп приходится модифицировать, чтобы применить ее для определения фенолов (см. раздел IV гл. 7). Следует отметить, что все методы

Таблица 11.8. Некоторые методы определения фенолов

Метод	Анализируемые количества
<b>Титриметрические</b>	
Галогенирование	0,1 мг-экв
Неводное титрование	0,1 мг-экв
<b>Весовые</b>	
Газометрические	1 мг-экв
С реактивом Гриньяра	0,1 мг-экв
С алюмогидридом лития	0,1 мг-экв
Реакция сочетания и измерение азота	500 мкг
<b>Колориметрические</b>	
С хлориминами хинонов	5—100 ppb *
С 4-аминоантипирином	5—50 мкг
С фосфорномолибденовой или фосфорновольфрамовой кислотой	25 мкг/мл
С $Hg + HNO_2 + HNO_3$	4 мг
Со смешанным бромидом натрия и меди	10—50 мкг/мл
С солью диазония	1 ppt **
С <i>p</i> -амино- <i>N,N</i> -диэтиланилином + окислитель	1—50 мкг
С азотистой кислотой	0,5—5 мкг
С 1-нитрозо-2-нафтолом	10 мкг/мл
<b>Флуорометрические</b>	
С раствором гидроокиси натрия в этаноле	1—10 мкг/мл
<b>Физические</b>	
Инфракрасная спектрометрия	0,2—1 мг
Ультрафиолетовая спектрометрия	25—100 мкг/мл

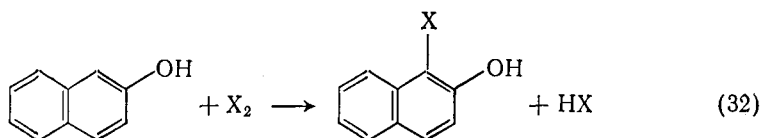
\* ppb — частей на миллиард.

\*\* ppt — частей на миллион.

определения фенолов, основанные на атаке реагентом бензольного ядра, не применимы для определения фенольной функции (см. раздел IV-Г этой главы). Этот факт, а также важная роль, которую рассматриваемая группа играет в природных и промышленных веществах, являются причиной отдельного рассмотрения фенольной функции. Для определения органических соединений, содержащих фенольную функцию, было предложено много методов. Методы, пригодные для анализа промышленных продуктов, рассмотрены в обзоре Гупила и Манженси<sup>289</sup>. Некоторые методы определения фенолов приведены в табл. 11.8; здесь же указаны анализируемые количества вещества, что позволит исследователю подобрать приемлемый метод количественного определения образца. Следует иметь в виду, что большинство методов предназначены для анализа известных соединений и не могут быть использованы для определения фенольных функций в образцах неизвестного строения.

## Б. Методы, основанные на галогенировании

**1. Реагенты для галогенирования.** Поскольку фенольная гидроксильная группа способствует быстрому замещению в бензольном ядре, был предложен ряд методов количественного определения фенольных соединений галогенированием. В основе этих методов лежит обработка фенольной функции известным количеством галогенирующего агента, взятого в избытке, и затем по окончании реакции замещения определение избытка реагента. Например, ожидается, что 1 моль 2-нафтола должен реагировать с 1 моль галогена:



Реагенты для галогенирования, предложенные разными авторами, могут быть разделены на три группы.

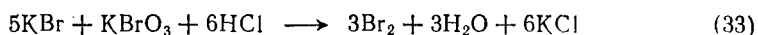
- 1) *Индивидуальные галогены*: иод<sup>290, 291</sup>.
- 2) *Галогенированные галогены*: трихлорид иода<sup>292</sup>, монохлорид иода<sup>293, 294</sup>, монобромид иода<sup>295, 296</sup>, монохлорид брома<sup>297</sup>.
- 3) *Смеси галогенидов щелочных металлов с окислителями*: иодид-иодат калия<sup>297, 298</sup>, бромид-бромат калия<sup>297, 299-301</sup>, бромид калия и хлорамина Б<sup>302</sup>.

Шулек и Бургер<sup>296</sup> наблюдали, что монохлорид брома в реакциях замещения действует исключительно как бромлирующий агент и хлорфенолы совершенно не образуются, а монобромид иода дает иод- и бромпроизводные. Так как титрованные 0,01 М растворы галогенов и галогенированных галогенов очень трудно готовить и хранить, эти реагенты не рекомендуются для определения фенольной функции в масштабе 0,1 мг-экв. Для микроопределений

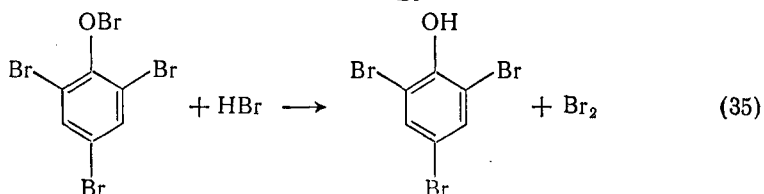
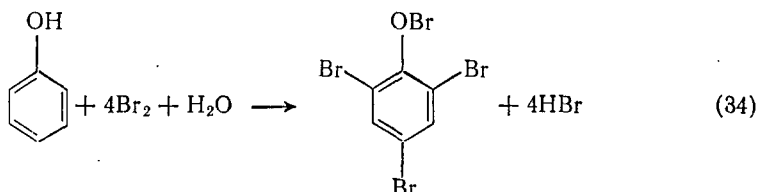
фенолов обычно пользуются смесью бромид калия с 0,02 M раствором бромата калия.

**2. Использование бромид-броматной смеси.** Определение фенольных соединений в масштабе 0,1 мг-экв с помощью бромид-броматной смеси с последующей иодометрией было критически рассмотрено<sup>301</sup>. Методика этого определения приведена в примере 14 гл. 12. На образец, содержащий фенольные группы, действуют известным избытком подкисленной смеси бромид калия с 0,02 M раствором бромата калия. Затем добавляют иодид калия и выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Последовательность протекающих в этом анализе реакций показана на примере определения фенола:

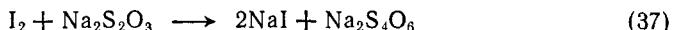
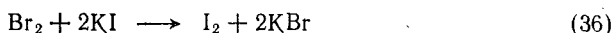
*Выделение брома*



*Бромирование фенола*

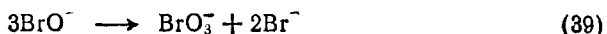
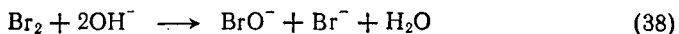


*Определение избытка брома*

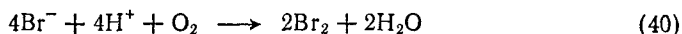


Следует отметить, что этот метод основан не на реакции гидроксильной группы, а на электрофильном замещении атомов водорода фенильной группы атомами брома. Бромат-ионы [(уравнение (33))] определяют количество брома, способного к реакции бромирования. Бромид калия добавляют в большом избытке, чтобы обеспечить полное восстановление бромат-ионов, а также чтобы удерживать бром в растворе (бром очень малорастворим в воде, но очень хорошо растворим в растворах бромидов).

Реакционная смесь для бромирования должна быть кислой, так как в щелочной среде бром превращается в гипобромит и бромид:



Количественное бромирование фенола надо проводить в отсутствие прямого солнечного света, так как солнечный свет в присутствии кислоты способствует окислению бромида в бром:



Следует заранее выяснить, сколько эквивалентов брома требуется для данного фенольного соединения, а также, в каких условиях бромирование проходит количественно. Ма и Бурштейн<sup>301</sup> исследовали бромирование различных типов фенольных соединений в зависимости от температуры, количества реагента и продолжительности реакции. Полученные результаты сведены в табл. 11.9.

Таблица 11.9. Микроопределение соединений, содержащих фенольную функцию, методом бромирования

Соединение	Избыток реагента, %	Температура, °С	Продолжительность реакции, мин	Содержание брома в бромпроизводном, экв/моль		Число определений	Абсолютная ошибка (в расчете на группу ОН), %
				рассчитано	найденно		
Фенол	8—250	20	2—20	3	3,0	4	0,54
Резорцин	115—150	20	2—20	3	3,0	4	0,59
Флороглюцин	40—75	20	10—60	3	3,0	3	0,75
<i>n</i> -Оксибензойная кислота	10—260	20	1—40	3	3,0 *	7	0,30
Бензил- <i>n</i> -оксибензоат	180—570	20	5—60	2	2,3	2	0,01
	55—615	0	5		2,2	3	0,68
<i>n</i> -Оксибензальдегид	320	20	20	2	2,0	1	—
	80—320	0	1—20		2,0	4	0,19
5-Бром-2-оксибензальдегид	366—1120	20	5—25	1	1,0	2	0,33
	350—1200	0	20—25			2	0,62
<i>o</i> -Нитрофенол	285—385	20	5—50	2	2,0	7	0,13
<i>n</i> -Нитрофенол	315—525	20	5—40	2	2,0	7	0,45
	335—830	0	20—40			4	0,24
2,4-Динитрофенол	730—1000	20	5—60	1	1,0	4	0,46
<i>o</i> -(Ацетиламино)-фенол	10—255	20	10—30	3	2,9	4	0,98
<i>n</i> -(Ацетиламино)-фенол	30—45	20	10—60	3	2,9	2	0,31
	15—110	0	10—30			3	0,81
3,4-Диметилфенол	30—270	20	5—40	2	2,0	6	0,75
3,5-Диметилфенол	100—330	20	10—40	3	2,9	2	0,33
2,6-Диметилфенол	70—310	20	1—20	1	1,9 **	3	0,37
<i>n</i> -трет-Амилфенол	45—165	20	5—40	2	2,0	3	0,24
Тимол	145—190	20	10—60	2	2,1	2	0,33
1-Нафтол	45—75	20	30—60	3	2,9	2	0,13
	20—280	0	15—25	2	2,0	3	0,70
2-Нафтол	200—430	0	1—15	1	1,0	4	0,71
Нафторезорцин	290	20	15	2	2,0	1	—
	80—210	0	30—60		2,0	3	0,74

\* Одновременно происходит декарбоксилирование с образованием 2,4,6-трибромфенола.

\*\* Второй эквивалент брома служит для образования *o*-хинона.

Оказалось, что если определение фенольной функции проводят с целью идентификации соединения, то бромирование можно проводить в широком интервале экспериментальных условий. Если определение предназначено для контроля качества продукта или для установления степени его чистоты, то условия анализа можно варьировать лишь в очень узких пределах. В последнем случае оптимальные условия анализа надо устанавливать отдельно для каждого фенола. Например, Млодецка<sup>303</sup> предложила следующую методику определения фенола и крезола бромированием. К образцу, содержащему 5—50 мг фенола в 20 мл раствора, приливают 5 мл концентрированной соляной кислоты, а затем добавляют из бюретки 0,1 н. раствор смеси бромида и бромата калия до тех пор, пока не появится желтое окрашивание. После этого добавляют еще 20—25% избытка смеси и закрывают колбу. Точно через 2 мин вносят 2 г иодида калия и реакционную смесь оставляют стоять на 5 мин. Выделяющийся иод определяют титрованием 0,02 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Карбонильная группа не мешает определению<sup>301, 304</sup>. Однако в некоторых случаях происходит декарбоксилирование и окисление до хинона (см. табл. 11.9). Джонсон с сотр.<sup>305</sup> сообщают, что при бромировании нитрофенолов нитро-группа может вытесняться бромом.

**3. Другие методы бромирования.** Хотя бромирование фенольной функции с последующим обратным титрованием тиосульфатом натрия является наиболее обычным и часто рекомендуемым методом, были предложены и другие методы анализа, основанные на бромировании. Берка и Зыка<sup>306</sup> оттитровывали избыток брома, оставшегося после взаимодействия образца с 0,1 н. раствором бромид-броматной смеси, 0,05 М раствором гидразин сульфата. Конечную точку титрования устанавливали потенциметрически. Другие исследователи<sup>307</sup> определяли фенолы прямым потенциметрическим титрованием бромид-броматной смесью. Воробьев<sup>308</sup> описал метод амперометрического титрования 0,1 н. раствором бромата калия в присутствии бромида калия и соляной кислоты. Несколькими исследователями<sup>309—311</sup> были предложены кулонометрические методы. Чута и Кучера<sup>311</sup> пользовались бромом, электролитически генерируемым из бромистоводородной кислоты. Они сообщили, что степень бромирования соединения зависит от рН раствора. Так, *o*-крезол дает монобромпроизводное в 0,1 н. растворе бромистоводородной кислоты и трибромпроизводное при рН = 7. Гидрохинон во время определения окисляется в *p*-бензохинон.

Разработан<sup>312</sup> микрометод определения фенола в присутствии восстанавливающих агентов. Этот метод основан на потреблении молекулой фенола четырех атомов брома, как показано в уравнении (34). Образец, содержащий фенол, бромруют бромной водой и после удаления избытка брома реакционную смесь титруют иодометрически.

## В. Разные титриметрические методы

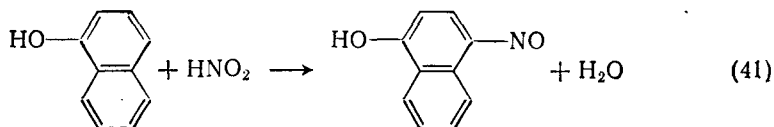
**1. Неводная алкаиметрия.** Как правило, фенольную функцию нельзя определять алкаиметрически в водной среде, однако ее без труда можно титровать как кислоту в неводных растворах. Шривер<sup>313</sup> в 1899 г. определял фенол с помощью амида натрия. С этим щелочным реагентом работать трудно. Для микроопределений рекомендуется 0,02 н. раствор метилата натрия<sup>314</sup> (см. пример 32 в гл. 13). В качестве титрантов для определения фенолов были предложены: метилат калия<sup>315</sup>, четвертичные аммониевые основания<sup>316–318</sup>, гидроокись калия в спирте<sup>318</sup>, гидроокись бария<sup>319</sup>, алумогидрид лития<sup>320</sup> и литий-алюминий пиперидид<sup>321</sup>. Последние два реагента не пригодны для работы в микромасштабе. В качестве специального индикатора для титрования фенолов был рекомендован<sup>322</sup> 4-амино-4'-нитроазобензол.

Рядом исследователей были описаны кондуктометрическое<sup>323</sup>, высокочастотное<sup>324–326</sup> и амперометрическое<sup>327</sup> титрования фенолов. Различия в спектрах поглощения фенольной и соответствующей феноксильной функции можно использовать для установления конечной точки при фотометрическом титровании фенолов<sup>328, 329</sup>.

**2. Оксидиметрия.** Для определения фенольной функции, содержащей две или более гидроксильных групп, были предложены окислительные методы. Михельсон<sup>330</sup> описал микрометод определения гидрохинона с помощью феррицианида калия в качестве окислителя. Образец обрабатывают раствором сульфата цинка и ацетата натрия. Затем добавляют известный объем 0,1 н. раствора феррицианида калия в растворе карбоната натрия. Реакционную смесь перемешивают в течение 5 мин, вносят иодид калия и серную кислоту и титруют выделившийся иод 0,05 н. раствором тиосульфата натрия. Рао и Састри<sup>331</sup> предложили метод определения гидрохинона и метода титрованием 0,05 н. раствором ванадата натрия в присутствии серной и щавелевой кислот с N,N'-дифенилбензидином в качестве индикатора. Эти авторы утверждают, что бензохинон и соли ванадила тормозят реакцию между титрантом и индикатором, тогда как щавелевая кислота ее ускоряет. Некоторые исследователи<sup>332</sup> для определения фенолов в макромасштабе пользовались сульфатом церия(IV). Смит с сотр.<sup>333</sup> описали методику титрования таннинов раствором перманганата калия.

Прежде чем воспользоваться любым из этих методов, надо установить стехиометрию окисления исследуемого соединения.

**3. Нитрозирование.** Матрка<sup>334</sup> предложил титриметрическое определение 1-нафтола нитрозированием:

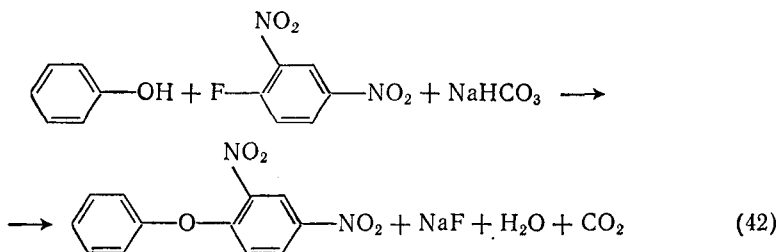


Образец растворяют в растворе, содержащем *m*-ксилолсульфонат натрия и соляную кислоту, и титруют потенциметрически 0,1 н. раствором нитрита натрия.

**4. Этерификация.** Как уже упоминалось в разделе, посвященном ацилированию окси-групп (раздел IV-Б гл. 7), этерификация фенола происходит не так быстро, как спиртов. Разработан<sup>335</sup> макрометод определения фенола ацетилизированием в присутствии хлорной кислоты в качестве катализатора. Этот метод был приспособлен для анализа в микромасштабе (см. пример 5 в гл. 12). Надо иметь в виду, что реагент для таких микроопределений приходится ежедневно готовить заново.

### Г. Весовые методы

Фенольную функцию можно количественно переводить в нерастворимый 2,4-динитрофениловый эфир действием 2,4-динитрофторбензола:



Весовой метод для определения 1 ммоль фенольного соединения, основанный на этой реакции, описали Цан и Вюрц<sup>336</sup>. Этот метод можно приспособить для определений в масштабе 0,1 мг-экв<sup>337</sup>, применив технику обратного фильтрования (см. раздел VIII-В гл. 5).

Франсуа и Сегин<sup>297</sup> определяли фенолы, выделяя и взвешивая продукт иодирования. Сообщается, что иодпроизводные не всегда имеют ожидаемый состав, хотя между массой осадка и массой исходного фенола имеется определенная связь.

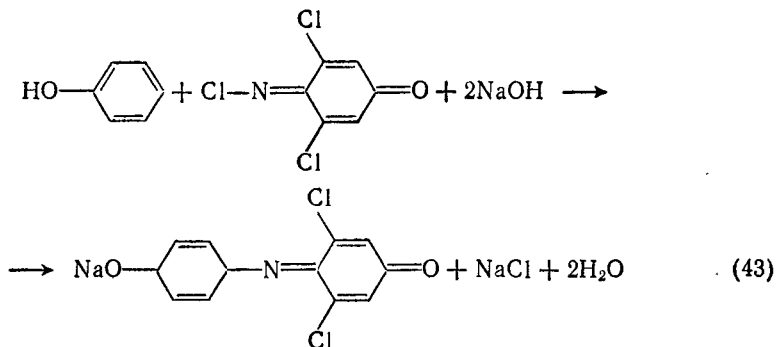
### Д. Газометрические методы

Фенольную функцию можно определять как функцию подвижного водорода газометрическими методами (см. раздел II этой главы). Ямагиши с сотр.<sup>338</sup> предложили не прямое газометрическое определение. На образец действуют известным количеством диазобензолсульфокислоты при pH = 9 и по окончании реакции сочетание избыток диазосоединения определяют, разлагая его с выделением азота, который затем измеряют в азотомере.



## Е. Колориметрические методы

Колориметрические методы рекомендуют для определения фенольных соединений в масштабе *мкг-экв* и еще ниже. Наиболее чувствительный метод<sup>339–345</sup> основан на реакции фенольной функции с 2,6-дихлор- или 2,6-дибромхинонхлориминном в щелочном растворе:



Этим методом пользовались<sup>345</sup> для обнаружения фенольных пятен при бумажной хроматографии. Горбах с сотр.<sup>340</sup> сообщают об определении с помощью этой реакции 0,01 *мкг* фенола в 1 *мл* раствора с точностью до 2,5%.

Сочетание с солями диазония<sup>346–349</sup>, образование индофенолов<sup>350, 351</sup> и появление окраски при действии фосфорномолибдата<sup>333, 352–355</sup> или 4-аминоантипирина<sup>356–362</sup> часто используются для количественного анализа фенолов. Был предложен и ряд других реагентов, таких, как 1-нитрозо-2-нафтол<sup>363, 364</sup>, *n*-диметиламинобензальдегид<sup>365</sup>, ксантгидрол<sup>366</sup>, азотистая кислота<sup>367</sup>, ртуть с азотистой и азотной кислотами<sup>368</sup>, смешанный бромид натрия и меди<sup>369</sup> и тартрат железа(II)<sup>370</sup>. Неустойчивость этих реагентов — один из недостатков колориметрических методов определения фенолов. В большинстве случаев приходится строго придерживаться предписанных в методике условий анализа. Например, окраска, возникающая при взаимодействии 4-аминоантипирина с фенолами, существенно зависит от рН и от ионной силы реакционной смеси<sup>361</sup>.

Описана<sup>371</sup> методика кулонометрического определения *o*-замещенных фенолов и *o*- и *m*-диоксибензолов, основанная на иодировании фенильной группы. *o*-Замещенные фенолы титруют 0,1 *n*. раствором иода в буферном растворе на основе карбоната натрия в течение 1 *мин.* Избыток иода удаляют 0,1 *n*. раствором тиосульфата натрия, пользуясь крахмалом в качестве индикатора. Для извлечения окрашенного продукта добавляют толуол и аликвотную часть раствора пропускают через фильтровальную бумагу в трубку колориметра. Интенсивность окраски определяют в спектрофото-

метре, варьируя длину волны в зависимости от природы соединения. Следует иметь в виду, что реакция не стехиометрична. Для определения *o*-диоксибензола образец смешивают с определенным количеством *m*-изомера, а затем иодируют в буферном растворе из ацетата натрия. После удаления избытка иода добавляют ацетон для растворения осадка. Интенсивность окраски измеряют при 725 *нм*. Для определения *m*-диоксибензола применяют аналогичную методику с той лишь разницей, что добавляют фиксированное количество *o*-изомера. Для расчетов аналитических результатов необходимы разные калибровочные графики, хотя в обоих случаях образуется один и тот же окрашенный продукт.

Было бы очень желательно иметь цветные реакции, специфические для каждого вещества, подлежащего анализу. Млодецка<sup>364</sup> описала определение *n*-крезола по красному окрашиванию, возникающему при взаимодействии с 1-нитрозо-2-нафтолом, растворенным в смеси азотной и уксусной кислот. Она утверждает, что присутствие фенола, а также *o*- и *m*-крезолов не влияет на результат анализа. Были разработаны колориметрические методы<sup>372</sup> раздельного определения диоксибензолов в их совместном присутствии. Резорцин в разбавленном уксуснокислом растворе дает коричневое окрашивание с нитратом ртути(I); гидрохинон образует зеленый продукт при реакции с цианидом натрия; пирокатехин образует коричневый продукт с бихроматом калия. Эти реакции, вероятно, можно использовать для количественного анализа.

Предложено флуорометрическое определение фенольной функции. Эркюль и Роджерс<sup>373</sup> измеряли флуоресценцию нафтолов, растворенных в этанольном растворе гидроокиси натрия. Лейнингер и Кац<sup>374</sup> пользовались яблочной кислотой в качестве реагента для получения флуоресцирующего продукта из 2-нафтола в сернокислотном растворе. Черонис с сотр. исследовали реакцию фенолов с флуоресцирующими реагентами, в результате которой образуются соединения с разными максимума флуоресценции. Эта реакция, по-видимому, может быть использована для анализа навесок вплоть до микрограммов.

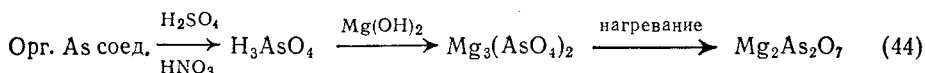
## Ж. Физические методы

Появилось много работ<sup>375–381</sup>, в которых описано использование полосы поглощения гидроксильной группы в инфракрасной области спектра для определения фенолов. Следует учесть, что интенсивные полосы поглощения, которые соединения дают в областях 2,75–3,00 *мк* и около 9,5 *мк*, характеристичны вообще для гидроксильной группы, а не только для фенолов. Фенольную функцию в отличие от алифатической гидроксильной группы можно измерять с помощью ультрафиолетовых спектров поглощения<sup>382, 383</sup>, поскольку она обладает резонансной структурой,

## VI. ОРГАНИЧЕСКИЕ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИИ

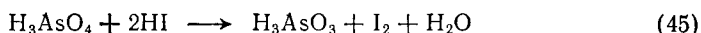
### А. Определение переводом в арсенаты

Сведений об определении мышьяковоорганических соединений опубликовано очень мало. Обычно эти соединения принято окислять до арсенатов. В одном из методов образец обрабатывают смесью азотной и серной кислот в колбе для проведения микрометода Кьельдаля. Образующуюся мышьяковую кислоту определяют весовым методом в виде пироарсената магния<sup>384</sup>. Последовательность реакций, лежащих в основе этого метода, следующая:



Данный метод служит для определения содержания мышьяка в различных органических соединениях, но этим методом нельзя различать такие мышьяксодержащие органические функции, как арсоновые кислоты, арсины, арсено- и арсониевые группы.

В другом методе используется окисление образца азотной кислотой в трубке Кариуса для разложения с последующим иодометрическим определением мышьяковой кислоты<sup>385</sup>:



### Б. Осаждение металлических солей арсоновых кислот

Пич<sup>386</sup> сообщает, что ионы многих металлов количественно осаждаются *о*-, *м*- и *п*-аминофениларсоновыми кислотами, а также соответствующими нитроарсоновыми кислотами. Это может послужить основой для микровесовых методов определения арсоновых кислот.

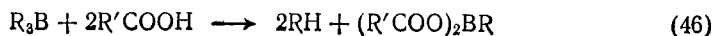
### В. Колориметрическое определение солей арсоновых кислот

Курсье и сөтр.<sup>387</sup> обнаружили, что фтороборные кислоты реагируют с тетрафениларсоний хлоридом, образуя фтороборат тетрафениларсония. Продукт реакции окрашен, его можно экстрагировать хлороформом, а затем измерить интенсивность поглощения раствора при 540 *нм*. Возможно, что это свойство является общим для солей всех ариларсоновых кислот.

## VII. ОРГАНИЧЕСКИЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИИ

### А. Определение алкильных и арильных соединений бора

Алкильные соединения бора можно деалкилировать в присутствии карбоновых кислот:

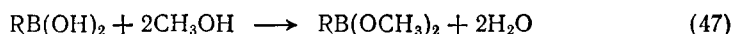


Крайтон с сотр.<sup>388</sup> нагревали образец с безводными пропионовой, уксусной или трифторуксусной кислотами в запаянной трубке при 130 °С, а затем определяли образовавшийся алкан. Выход алканов при анализе триметил- и трибутилбора составил 95—100%.

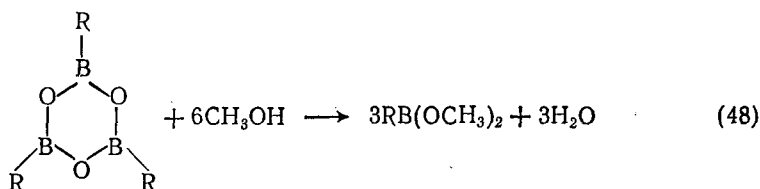
Предложен<sup>389</sup> метод определения ароматических соединений бора титрованием ионами двухвалентной ртути. Образец растворяют в 0,1 н. растворе ацетата натрия, а затем титруют раствором нитрата или перхлората ртути. Конечную точку титрования устанавливают либо потенциометрически, применяя в качестве индикаторного электрода амальгамированный платиновый и в качестве электрода сравнения каломельный, либо амперометрически с капельным ртутным электродом. Этим методом были успешно проанализированы тетрафенилборат натрия, трифенилбор, кислый дифенилборат и кислый монофенилборат.

## Б. Определение алкилбороксинов и алкилоксиборанов

Реактив Фишера (см. раздел XII-B этой главы) был использован для определения окисной функции бора, а также гидроксильной группы в боранах. Алкилдиоксибораны<sup>390</sup> реагируют с метанолом, выделяя два эквивалента воды:



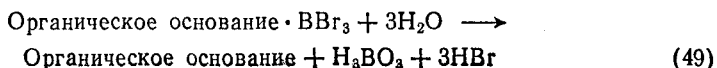
Триалкилбороксины выделяют три эквивалента воды:



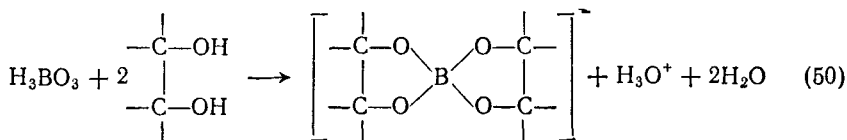
При титровании соединений бора реактивом Фишера, реагирующим с водой по мере ее выделения, обе реакции доходят до конца. Удовлетворительные результаты были получены в макроанализе, при котором несколько миллимолей воды титруются реактивом Фишера с титром, соответствующим 2,5—5 мг воды на 1 мл раствора. Присутствие соединений бора, содержащих группы В—С и В—О—С, не мешает определению<sup>391</sup>. Этот метод можно приспособить для анализа в масштабе 0,1 мг-экв (см. стр. 564).

## В. Определение продуктов присоединения к трибромиду бора

Шуэле с сотр.<sup>392</sup> описали методику определения продуктов присоединения к трибромиду бора. Образец (3 мг-экв) растворяют в воде и, если нужно, осторожно нагревают. Происходит реакция:



Затем раствор пропускают через катионообменную смолу амберлит IR-100 (H<sup>+</sup>-форма), находящуюся в трубке редуктора Джоунса. Элюат, содержащий смесь борной и бромистоводородной кислот, титруют раствором гидроксида натрия в две стадии. После достижения первой конечной точки титрования, определяющей содержание бромистоводородной кислоты, добавляют маннит и продолжают титрование, чтобы определить количество борной кислоты<sup>393</sup>. Следует иметь в виду, что такую очень слабую кислоту, как борная, нельзя титровать водными растворами щелочей. Однако она образует комплекс с двумя гидроксильными группами полиоксисоединения, выделяя один эквивалент ионов гидроксида<sup>394, 395</sup>:



Поэтому при титровании в присутствии маннита каждый 1 моль борной кислоты поглощает 1 моль щелочи.

## VIII. ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИИ

### А. Определение соединений, содержащих ионизирующиеся атомы галогенов

Ионизирующийся галоген в таких органических соединениях, как хлорангидриды кислот и иодиды четвертичного аммония, можно определять обычными для ионов галогенов методами. Органические соединения, содержащие ионизирующийся галоген, обычно растворимы в воде или разбавленном этаноле. Вполне возможно прямое определение их в микромасштабе как весовыми<sup>396</sup>, так и титриметрическими методами<sup>397</sup>. Органический остаток молекулы не рекомендуется разрушать сожжением, если только сама углеродная структура не создает каких-либо помех для анализа, однако с равным успехом можно проводить определение галогенов в органических соединениях методом микросожжения.

### Б. Определение соединений, содержащих галоген при α-углеродном атоме

Атом галогена, связанный с углеродом, расположенным рядом с электрооттягивающей группой, должен быть реакционноспособным. Обычно α-галогензамещенные кислоты, такие, как хлоруксусная, α-бромпропионовая и др., легко подвергаются гидролизу при нагревании с разбавленным раствором гидроксида натрия. После этого галоген можно определять титриметрическим методом (метод Фольгарда). Если α-углеродный атом, расположенный

рядом с карбоксильной группой, кроме галогена связан еще и с алкильной группой, реакционная способность галогена резко возрастает. Так,  $\alpha$ -бром- $\alpha$ -метилгексановая кислота быстро гидролизуется водой при 25 °С, давая в почти равных количествах соответствующие ей окси- и ненасыщенную кислоты<sup>398</sup>.

Войдих и сотр.<sup>399</sup> предложили метод определения бромуксусной кислоты, основанный на переводе ее путем аммонолиза в глицин с последующим определением образующегося глицина:

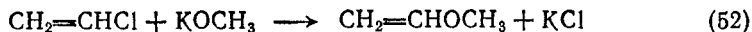


Однако в этом методе вызывает сомнение, можно ли аминоксусную кислоту получать с количественным выходом хотя бы из бромуксусной. Действительно, выход первичного аминосоединения при аммонолизе  $\alpha$ -галогензамещенных кислот существенно зависит от мольного соотношения исходной кислоты и аммиака. Даже при соотношении 1 : 60 выход не превышает 75%<sup>400, 401</sup>. Во всех реакциях  $\alpha$ -галогензамещенных кислот с аммиаком образуются кроме первичного аминосоединения еще и заметное количество вторичных и третичных аминокарбоновых кислот. Поэтому в каждом случае нужно найти величину равновесного выхода аминосоединения. Кроме того, следует иметь в виду, что для  $\alpha$ -галогензамещенных кислот с алкильными группами при том же углеродном атоме, что и галоген, характерно образование ощутимых количеств ненасыщенных кислот<sup>398</sup>.  $\beta$ -Галогензамещенные кислоты, если подобрать подходящие условия, дают кроме галогенид-ионов почти количественно ненасыщенные кислоты.  $\gamma$ -Галогензамещенные кислоты дают при гидролизе ионы галогена и  $\gamma$ -оксикислоты, легко образующие лактоны.

Калиновский<sup>402</sup> предложил кулонометрический метод микроопределений  $\alpha$ -бромизовалерилмочевины и  $\alpha$ -бромдиэтилацетилмочевины. Выделяющиеся при гидролизе ионы брома он определял с помощью электролитически генерируемых ионов серебра. Есть сообщения, что по этому методу получают более точные результаты, чем при введении ионов серебра извне.

## В. Определение винилгалогенидов

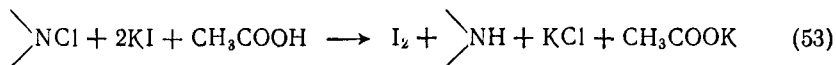
Галоген, связанный с винильной группой, нереакционноспособен, и его нельзя определять прямым титрованием или осаждением в виде галогенида серебра. Крыжевский и Мазур<sup>403</sup> предложили метод определения винилхлорида и винилбромиды, основанный на реакции с метилатом калия при 40—50 °С:



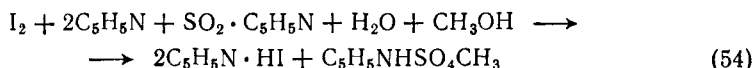
Реакция проходит приблизительно за 20 мин. Образующийся галогенид калия затем определяют обычным способом.

### Г. Определение соединений, содержащих положительные атомы галогенов

Атом галогена в N-галогенированных соединениях (например, бромсукцинимид, хлорамин Т) находится в такой степени окисления относительно азота, что имеет некоторый положительный заряд, а потому проявляет окислительные свойства. Фридмен<sup>404</sup> описал макрометод определения такого галогена путем непрямого использования реакции Фишера (см. раздел XII-B этой главы). Образец (3 мг-экв), растворенный в воде или метаноле, обрабатывают иодидом калия в уксуснокислом растворе. При этом происходит реакция:



Количество выделившегося иода определяют титрованием 0,5 н. раствором двуокиси серы в пиридин-метанольном растворителе:



Конечную точку титрования наблюдают по исчезновению желтой окраски раствора или определяют электрометрически. Этот метод не был приспособлен для анализа в масштабе 0,1 мг-экв.

### Д. Газо-жидкостная хроматография органических галогенидов

Вследствие инертности органических галогенидов и их большой летучести газо-жидкостная хроматография является идеальным методом определения этих соединений. О применении газо-жидкостной хроматографии для определения фторидов<sup>405-408</sup>, хлоридов<sup>408, 409-413</sup>, бромидов<sup>406</sup> и иодидов<sup>414</sup> было опубликовано много статей. Следует иметь в виду, что этим методом можно определять лишь известные галогенсодержащие соединения. Кроме того, он требует подготовки калибровочных графиков с помощью чистых образцов.

### Е. Колориметрическое определение четыреххлористого углерода

Для определения четыреххлористого углерода было предложено два колориметрических метода. В одном из них образец, содержащий 0,1—1 мг  $\text{CCl}_4$ , обрабатывают 0,1 н. раствором гидроксида натрия в пиридине. При нагревании реакционной смеси возникает окраска, интенсивность которой измеряют. На интенсивность окраски влияют концентрация гидроксида натрия, температура и продолжительность нагревания<sup>415</sup>. Это общая реакция для

хлорированных углеводородов. Специфическую цветную реакцию для определения четыреххлористого углерода описали Блан с сотр.<sup>416</sup>. Образец растворяют в этаноле, добавляют реагент, содержащий тимол и сульфат меди (II) в разбавленном этанольном растворе гидроксида натрия, и реакционную смесь кипятят 5 мин с обратным холодильником. При быстром охлаждении смеси образуются две фазы. Спиртовой слой окрашивается в красно-розовый цвет, интенсивность которого зависит от концентрации четыреххлористого углерода в исходной смеси. Присутствие кислот даже в атмосферном воздухе мешает определению.

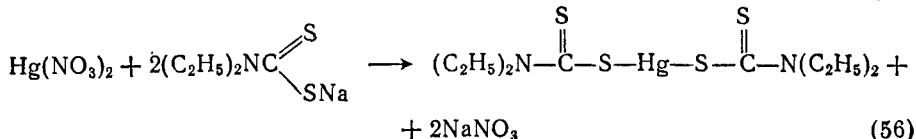
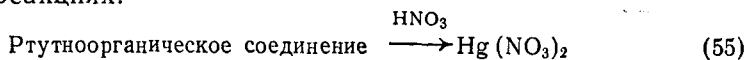
## IX. ОРГАНИЧЕСКИЕ РТУТЬСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИИ

### А. Весовой метод, основанный на определении металлической ртути

Органические соединения ртути легко разлагаются при нагревании в присутствии воздуха, давая металлическую ртуть. Описаны микрометоды<sup>417, 418</sup>, основанные на взвешивании образующейся ртути. Образец помещают в фарфоровую микролодочку и вносят в трубку для сжигания, заполненную окисью кальция<sup>417</sup> или хроматом свинца<sup>418</sup>. Кончик трубки вставляют в предварительно взвешенную небольшую стеклянную трубку, содержащую тонкую золотую проволоку. Через трубку для сжигания во время разложения органического соединения пропускают ток воздуха. Выделяющиеся пары ртути направляют вдоль трубки для сжигания (нагревая кончик трубки маленьким пламенем) в стеклянную трубочку, где ртуть улавливается золотой проволокой, образуя твердую амальгаму. Привес стеклянной трубочки соответствует количеству ртути, присутствовавшей в исходном образце. Простую и удобную аппаратуру для этого анализа описал Ма<sup>419</sup> \*.

### Б. Титриметрическое определение ионов ртути

Рот и Бекк<sup>420</sup> предложили титриметрический микрометод определения ртути в органических соединениях. Этот метод основан на следующих реакциях:



\* Удачную модификацию этого метода разработали М. О. Коршун и Н. С. Шевелева. [См. ЖАХ, 11, 376 (1956)]. — *Прим. ред.*

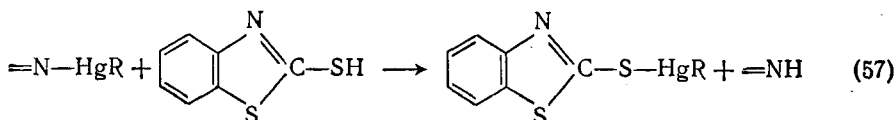


Образец окисляют, нагревая при 250 °С с азотной кислотой в трубке для микрометода Кариуса в течение 5 ч. По охлаждении содержимое трубки разбавляют водой и количественно переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, снабженную притертой пробкой. Раствор нейтрализуют гидроокисью аммония и добавляют винную кислоту в качестве буфера. Затем ионы ртути определяют по методу Виккболда <sup>421</sup> титрованием 0,01 н. раствором диэтилдитиокарбамата натрия. Индикатором служит ацетат меди и хлороформ. Диэтилдитиокарбамат ртути, осаждающийся в водном слое в виде белого твердого вещества, вновь растворяют в хлороформе при энергичном размешивании. После того как все ионы ртути будут удалены из водного раствора, начинает осаждаться диэтилдитиокарбамат меди и также переходить в хлороформный раствор, давая окрашивание от желтоватого до коричневого. Очевидно, такое двухфазное титрование осуществлять труднее, чем обычное титрование в водных растворах.

Чамберс с сотр. <sup>422</sup> определяли ртуть в органических материалах, восстанавливая их цинком в метаноле. Амальгаму цинка растворяли в азотной кислоте и определяли ионы ртути титрованием раствором роданида калия с железоммонийными квасцами в качестве индикатора <sup>423</sup>.

## В. Титриметрическое определение функций алкил- и арилртути

Предложен <sup>424</sup> микрометод определения некоторых функций алкил- и арилртути, основанный на осаждении 2-меркаптобензтиазольных производных:



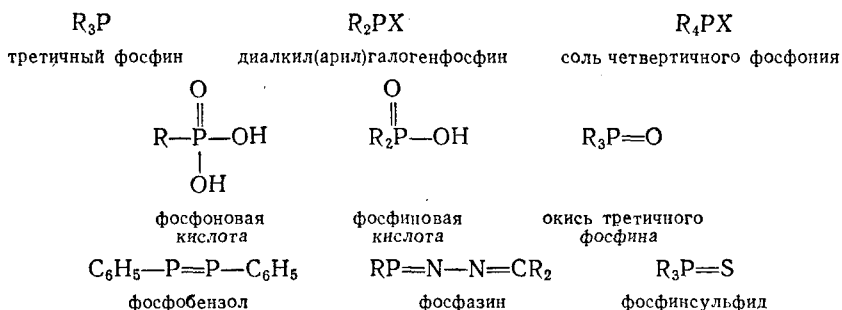
На образец действуют известным объемом 0,01 н. раствора 2-меркаптобензтиазола. Когда закончится осаждение, раствор фильтруют и избыток реагента в фильтрате определяют титрованием 0,01 н. раствором иода <sup>425</sup>. Этот метод был испытан и для N-ртутно-органических соединений. Его можно распространить и на другие органические функции, содержащие ртуть.

## Х. ОРГАНИЧЕСКИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИИ

### А. Общие сведения

За последние годы значение как природных, так и синтетических фосфорорганических соединений постоянно возрастает <sup>426, 427</sup>. ДНК и РНК состоят из нуклеотидов, которые, в свою очередь, являются сложными эфирами фосфорной кислоты с нуклеозидами

(состоящими из пуриновых или пиримидиновых оснований, сконденсированных с какой-либо пентозой). Обычно органические фосфаты представляют собой сложные эфиры фосфорной кислоты, в которой органические радикалы связаны с атомом фосфора через кислород. Кроме фосфатов могут существовать синтетические соединения, в которых фосфор непосредственно связан с углеродным атомом, например соединения следующих типов (R — алкильный или арильный радикал):



Постепенно разрабатываются методы определения различных фосфорсодержащих функций. И все же до сих пор обычно определяют суммарное содержание фосфора в органических соединениях. Для определения в масштабе 0,1 мг-экв рекомендуется метод<sup>423</sup>, основанный на окислении образца смесью серной и азотной кислот с последующим колориметрическим определением фосфорнованадомолибдата. В последующих разделах будут кратко рассмотрены другие описанные в литературе методы количественного анализа фосфорорганических соединений.

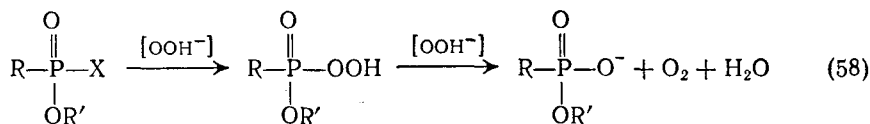
## Б. Титриметрические методы

**1. Иодометрическое определение алкилфосфитов.** Ярден и Эгер<sup>429</sup> предложили метод определения алкилфосфитов в присутствии других органических соединений фосфора. Образец (50—150 мг) подвергают в темноте в плотно закрытой склянке обработке 10 мл 0,2 н. раствора иода в пиридине в течение 30 мин. Затем добавляют 20 мл свободного от перекисей диоксиана и 24 мл 5 н. раствора соляной кислоты и титруют реакционную смесь 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до перехода бурой окраски в желтую. После этого приливают 75 мл воды и сразу же 5 мл 1%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Результаты получаются воспроизводимыми, хотя они и не соответствуют стехиометрии. Поэтому необходимо пользоваться калибровочным графиком.

Интересно отметить, что диалкилфосфиты реагируют с иодом гораздо медленнее, чем триалкилфосфиты. Сондерс и Старк<sup>430</sup> сообщают, что можно грубо оценить содержание

триалкилфосфитов, титруя раствором иода в условиях, в которых диалкиловые эфиры фосфитов не реагируют со сколько-нибудь заметной скоростью.

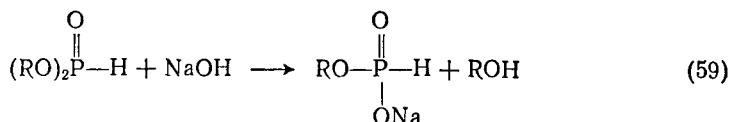
**2. Иодометрическое определение галогенидатов фосфора, алкилпирофосфатов и алкилпирофосфонатов.** Сасс с сотр.<sup>431</sup> описали полумикрометод определения фосфорорганических фтор- и хлоридатов, а также эфиров пирофосфорных и пирофосфоновых кислот. Метод основан на образовании соответствующих надкислот под действием перекисей в щелочной среде с последующим определением избытка перекиси:



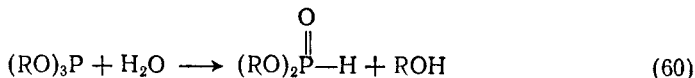
(R — алкил или алкоксил; R' — алкил; X—Cl, F или такая фосфорсодержащая группа, как в пирофосфатах и пирофосфонатах).

Образец (80—240 мг) добавляют к измеренному объему титрованного раствора надпирофосфата натрия, забуференного до pH = 10 смесью бората натрия и гидроокиси натрия. Через несколько минут раствор подкисляют серной кислотой, добавляют иодид калия, а выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

**3. Гидролитическое определение алкилфосфитов.** Диалкилфосфиты можно определять, действуя на образец, растворенный в этаноле, известным объемом титрованного раствора гидроокиси натрия:



Избыток щелочи обратно оттитровывают кислотой с фенолфталеином в качестве индикатора. Триалкилфосфиты лишь медленно реагируют со щелочами. Однако эти соединения можно гидролизовать в кислой среде:



Образующиеся диалкилфосфиты определяют затем методом, описанным выше. Эти методы были испытаны в макромасштабе на образцах порядка 2—3 мг-экв, для анализа в микромасштабе их не приспособляли.

**4. Кислотно-основное титрование.** Алкалометрическое титрование функций фосфоновой и фосфиновой кислот можно проводить в водных растворах. Для фосфористых оснований обязательна неводная титриметрия. Стрейли<sup>433</sup> определял основность органических фосфинов титрованием образцов, растворенных в нитроме-

тане, 0,1 н. метанольным раствором соляной кислоты. Конечную точку титрования устанавливали потенциометрически. Было показано, что третичные алкилфосфины являются наиболее сильными фосфористыми основаниями, фосфины с арильными, а также электроотрицательными группами имеют меньшую основность. Росс и Денни<sup>434</sup> определяли фосфораны  $R_3P=CH-CO-CH_3$  в масштабе 0,1 мг-экв титрованием 0,02 н. уксуснокислым раствором хлорной кислоты. Галогениды четвертичного фосфония можно титровать как основания после добавления ацетата ртути (см. раздел III-Б этой главы).

## В. Весовые методы

Андерсоном и Килером<sup>435</sup> предложен весовой метод определения тетраметилфосфониевой функции. Метод основан на образовании хлороплатината тетраметилфосфония, нерастворимого в этаноле. Образец в виде хлорида обрабатывают платинохлористоводородной кислотой и затем раствор упаривают до небольшого объема. Остаток обрабатывают этанолом, фильтруют, промывают, сушат и взвешивают. Этот метод не был испытан в микромасштабе. Ионы аммония и щелочных металлов мешают анализу, умеренное количество ионов кальция, стронция и магния допустимо.

Бенкс и Девис<sup>436</sup> наблюдали, что фенолфосфоновая кислота количественно осаждается в виде  $Th(C_6H_5PO_3)_2 \cdot 3H_2O$  действием ионов тория. Эту реакцию можно использовать для весового определения арилфосфоновых кислот.

## Г. Разные методы

**1. Колориметрические методы.** Если фосфорорганическое соединение легко гидролизуеться, образуя фосфат-ионы, то наиболее чувствительным колориметрическим методом определения может служить измерение интенсивности окраски молибденовой сини, характерной для фосфорномолибденовых комплексов<sup>437-439</sup>. Три-*n*-бутилфосфат был определен колориметрически с использованием в качестве реагентов нитритов ванадия и алюминия<sup>440</sup>, а также по окрашенному фосфорномолибденованадатному комплексу<sup>441</sup>. В качестве колориметрических реагентов для определений алкилфосфитов могут быть использованы 1,3,5-тринитробензол<sup>442</sup>, 3,5-динитробензойная кислота<sup>443</sup>, диизонитрозоацетон<sup>444</sup> и какотелин<sup>445</sup>. Фенилфосфиты определяли щелочным гидролизом и введением фенола в реакцию сочетания<sup>446</sup>.

Фосфонаты восстанавливали до фосфинов, которые затем определяли колориметрически с нитратом серебра<sup>447</sup>. Гехауф с сотр.<sup>448</sup> определяли галогенангидриды кислых эфиров фосфоновых кислот действием пербората натрия и бензидина. Тиофосфоновую кислоту и ее производные определяли в виде никелевых солей<sup>449</sup> или

действием цианида натрия<sup>450</sup>. Было описано определение фосфор-органических соединений по их флуоресценции<sup>451</sup> или хемилюминесценции<sup>452</sup>.

**2. Физические методы.** Аллен и Де Сеса<sup>453</sup> применили ультрафиолетовую спектрофотометрию для определения три-*n*-бутилфосфата. Уиффин и сотр.<sup>454</sup> определяли алкил- и арилфосфонаты по их полосе поглощения в инфракрасной области. Описано<sup>455</sup> полярографическое определение солей четвертичного фосфония. Эти соединения восстанавливаются при более высоких потенциалах, чем соли четвертичных аммония или сульфония.

**3. Энзиматические методы.** В связи с биологической активностью некоторых фосфорорганических соединений для их количественного анализа были использованы энзиматические методы. В качестве энзиматической системы используется холинэстераза. Для подробного ознакомления с этим вопросом читатель отсылается к специальной литературе<sup>456-458</sup>.

## **XI. ОРГАНИЧЕСКИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИИ**

### **А. Общие сведения**

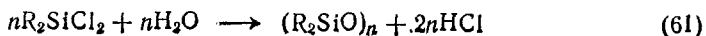
Кремнийорганическим соединениям за последние два десятилетия уделялось особое внимание в связи с их широким использованием в органических полисилоксанах и других кремнийсодержащих полимерах. Обычным методом анализа кремнийсодержащих соединений является окисление образца и взвешивание остатка в виде двуоксида кремния, а затем обработка остатка фтористоводородной кислотой, чтобы перевести кремний в летучее соединение SiF<sub>4</sub>. Ряд исследователей описали методы определения некоторых кремнийсодержащих функций, не основанные на технике элементного анализа путем сжигания.

### **Б. Определение алкоксильных групп, связанных с кремнием**

Бондаревская с сотр.<sup>459</sup> описали следующий метод определения этоксильных групп в кремнийорганических соединениях. Образец (120—150 мг) нагревают с известным количеством бихромата калия в разбавленной серной кислоте. Выделяющийся этанол окисляется бихроматом. По завершении реакции избыток бихромата калия определяют, добавляя иодид калия и оттитровывая выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

### **В. Определение органических хлорсиланов**

Большая часть органических хлорсиланов легко подвергается гидролизу под действием воды с образованием полисилоксанов и ионов галогена:



Часто удается подобрать условия для количественного протекания гидролиза. Образующиеся ионы галогена можно определять argentометрическим титрованием. В некоторых случаях, однако, гидролиз оказывается неполным и какое-то количество атомов галогена остается в полимере.

Предложено два метода определения метилхлор- и фенилхлорсиланов. В одном из методов<sup>460</sup> на образец, растворенный в абсолютном эфире, действуют анилином в том же растворителе и затем определяют образующийся гидрохлорид анилина. В другом методе<sup>461</sup> образец (100 мг), растворенный в абсолютном эфире, титруют 0,1 М раствором роданида калия или аммония в ацетоне. Хлорид калия или аммония, соответственно, осаждается в процессе титрования. Конечную точку титрования определяют, пользуясь в качестве индикатора хлоридом железа(III), растворенным в эфире.

Электрометрическое титрование алкилхлорсиланов было предложено Крешковым с сотр. Моно-, ди- и триметилхлорсиланы можно количественно переводить в соответствующие производные метилтиоцианата действием роданида аммония. Метилтиоцианаты можно титровать кондуктометрически в смешанном растворителе — ацетонитрил с этиловым эфиром — 0,1 М раствором амидопирина в бензоле<sup>462</sup>.

### Г. Неводное титрование

По Крешкову, Дроздову и Власовой<sup>463</sup>, алкилхлорсиланы можно титровать как кислоты в ацетонитрильном растворе с помощью 0,05 н. раствора пиридина или нитрона в ацетонитриле или титруемым раствором амидопирина в бензоле. Были предложены визуальные и потенциометрические методы титрования. В качестве индикатора были использованы кристаллический фиолетовый, диметилазобензол, бромкрезоловый пурпурный, метиловый оранжевый, бромфеноловый синий и галломорской голубой. Добавление бензола, хлорбензола или четыреххлористого углерода не влияет на результаты анализа.

Кремнийорганические соединения, содержащие азот, связанный непосредственно с кремнием, а также азот в органических радикалах, подвергались титрованию хлорной кислотой в ацетонитриле, метилнитрите, бензоле или диоксане. Конечную точку титрования можно было определять визуально или потенциометрически. Скачок потенциала при титровании в метилнитрите на 10 мв больше, чем в ацетонитриле<sup>464</sup>.

### Д. Физические методы

Танака<sup>465</sup> изучал инфракрасные спектры поглощения метокси- и метилметоксиполисилоксанов, а также диметилполисилоксанов, блокированных концевой метокси-группой. Было показано, что

функция  $\text{Si—O—CH}_3$  имеет характерную полосу поглощения вблизи  $1190 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса не обнаруживается у групп  $\text{C—O—C}$ , а следовательно, инфракрасные спектры можно использовать для количественного анализа метоксисиланов.

## ХИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ ФУНКЦИОНАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

### А. Общие сведения

При анализах органических соединений часто бывает нужно проводить определение воды по следующим причинам: 1) вода является наиболее обычной примесью к органическим веществам; 2) многие органические соединения содержат кристаллизационную воду, например дигидрат щавелевой кислоты  $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ . 3) некоторые органические соединения выделяют воду при повышенных температурах, например хлоральгидрат  $\text{Cl}_3\text{CCHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 4) многие органические реакции происходят с выделением или поглощением воды.

Исчерпывающий обзор литературы по акваметрии был опубликован Митчеллом и Смитом<sup>466</sup>. Поэтому в настоящей книге будут цитироваться только недавние публикации.

Если в молекуле анализируемого органического соединения известно не содержится кислород, а при анализе соединения методом прямого сжигания<sup>467</sup> \* (не по разности) был обнаружен этот элемент, то это обычно указывает на содержание воды, присутствующей в качестве примеси. Ниже приведены наиболее удобные методы определения воды в образце.

Наиболее чувствительным реагентом для обнаружения воды<sup>468</sup> является тетраизопропилтитанат; около  $0,01\text{—}0,05 \text{ мл}$  (одна капля или менее) реагента добавляют к капле анализируемой жидкости или к раствору твердого вещества в безводном метаноле. Вода гидролизует этот реагент, образуя гидраты окислов титана, осаждающиеся в виде напоминающих мел твердых веществ. Количество осадка служит мерой количества воды в образце. По другому способу каплю жидкости или раствора добавляют к нескольким кристаллам этилата или изопропилата алюминия; присутствие воды обнаруживается по образованию желеобразной гидроокиси алюминия. Недостатком алкилата алюминия является то, что очень трудно избежать действия атмосферной влаги на реагент, как только склянка с препаратом будет откупорена.

---

\* См. также: 1) Дж. Митчелл, Д. Смит. Акваметрия. М., Издательский центр «Химия», 1952; 2) Ф. Б. Шерман, Чан Мань Бинь, В. А. Климова. Изв. АН СССР. Сер. хим., № 5, 1001 (1972); 3) В. А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967, с. 166—195. — *Прим. ред.*

## Б. Определение выпариванием

**1. Методы, основанные на сушке.** Для определения примеси воды в твердых органических веществах с температурой плавления выше 100 °С навеску образца обычно нагревают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 °С, и потерю в массе при сушке относят к воде, присутствовавшей в исходном материале. Шенк и Ма<sup>469</sup> описали сушильный аппарат, в котором проводят нагревание образца при пониженном давлении в строго контролируемых температурных условиях. Проводя анализы при разных температурах, можно определить отдельно поверхностную влажность и кристаллизационную воду. Поглотительная трубка, заполненная индикаторным силикагелем и подсоединенная к выходному штуцеру прибора, может служить для контроля количества воды, выделяемой из органического вещества.

**2. Методы, основанные на перегонке.** Один из методов, обычно применяемых в макромасштабе для определения воды в органических растворителях, основан на азеотропной перегонке. Образец помещают в перегонную колбу и добавляют большое количество толуола или ксилола. Колбу соединяют с холодильником и градуированными приемными пробирками. Вода отгоняется вместе с толуолом или ксилолом и опускается на дно градуированного приемника. Объем воды отсчитывают, когда нижний слой жидкости в приемнике перестает увеличиваться, что указывает на полноту удаления воды из образца. Этот метод применим для определения воды в образце в количестве 2—3 мл и более и непригоден для микроопределений. Для анализа воды этим методом были предложены и другие устройства различного типа<sup>466, 470</sup>.

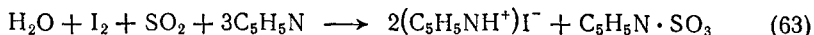
## В. Использование реактива Фишера

**1. Принцип.** В 1935 г. Фишером<sup>471</sup> был предложен химический метод определения воды, основанный на реакции иода с двуокисью серы в присутствии воды:



Метанол-пиридиновая смесь является подходящим растворителем для проведения указанной реакции.

Исследования<sup>472</sup> показали, что растворитель тоже принимает участие в реакции, которая проходит в две стадии: 1) образование иодистого пиридиния и комплекса пиридина с трехокисью серы:



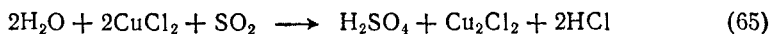
и 2) превращение комплекса в метилсульфатпиридиний:



Исследования показали, что пиридин в этом реактиве незаменим, тогда как вместо метанола можно брать и другие органические



жидкости, например метилцеллозоль <sup>473</sup>, диоксан <sup>474, 475</sup> и ледяную уксусную кислоту <sup>476, 477</sup> \*. Белчер и Уест <sup>478</sup> пытались заменить иод бромом или хлоридом меди (II):



Результаты были неудовлетворительными. Хлорид меди (II) эффективен лишь свежеприготовленный, но становится непригодным уже через 5 суток.

**2. Аппаратура и реагенты.** Для титрования реактивом Фишера были предложены различные устройства <sup>479-484</sup>. Главной задачей всех видов устройств является защита реагента от разрушения и контакта с влагой воздуха. Для определений в микромасштабе была рекомендована микробюретка Виберли <sup>485</sup> (см. рис. 5.14), имеющаяся в продаже \*\*.

Реактив Фишера можно готовить разными способами. Первоначально иод, двуокись серы, пиридин и метанол смешивали вместе с образованием единого раствора реагента. Позднее было показано, что более стойкий реагент получается, если раздельно растворить иод в метаноле, а двуокись серы — в пиридине и соединить оба раствора лишь перед анализом <sup>486</sup>. Однако такой способ приготовления неприемлем, если реактив используется для микроопределения, из-за того что в момент смешивания двух растворов возможно загрязнение их атмосферной влагой \*\*\*. Рекомендуются <sup>487</sup> в метанольно-пиридиновый раствор иода и двуокиси серы добавлять жидкий бром. Мейер и Бойд <sup>488</sup> описали метод, по которому иод генерируется в реактиве Фишера кулонометрически, что позволяет определять микрограммовые количества воды. Концентрацию реактива Фишера можно устанавливать титрованием известных количеств воды, растворенной в метаноле. Однако такой способ не рекомендуется при определении 0,1 ммоль воды. Следует пользоваться таким твердым стандартным веществом, как дигидрат тартрата натрия <sup>489</sup> \*\*\*\*.

**3. Установление конечной точки титрования.** Определение воды титрованием реактивом Фишера можно осуществлять в макромасштабе, используя иод в этом реагенте в качестве визуального

---

\* Можно брать и диметилформамид. См. В. А. Климова, Ф. Б. Шерман, А. М. Львов, Изв. АН СССР. Сер. хим., № 12, 2599 (1967); ЖАХ, 25, 158 (1970). — Прим. ред.

\*\* Отечественная аппаратура для определения воды с помощью реактива Фишера разработана в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии Наук СССР и производится заводом Министерства приборостроения СССР. — Прим. ред.

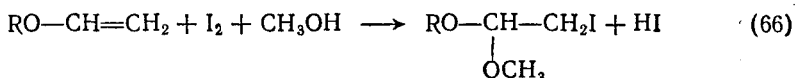
\*\*\* Это возражение несерьезно, поскольку титр приготовленного таким образом реактива всегда можно проверить. Кроме того, смешивать два указанных раствора следует не перед самым определением, а за 1—2 суток, после чего достаточно сильно разбавленные реактивы (0,03—1 мг/мл) значительно более устойчивы, чем обычно применяемые (3—7 мг/мл). — Прим. ред.

\*\*\*\* Можно пользоваться также тригидратом ацетата натрия, чистой водой или воздушно-сухим бензолом, влажность которого определена заранее. — Прим. ред.

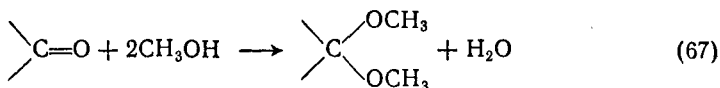
индикатора. Однако этой техникой нельзя пользоваться при микроопределениях, поскольку в разбавленных растворах окраска становится слаборазличимой. Поэтому обычно рекомендуется применять электрометрические методы установления конечной точки. В литературе описаны потенциометрическое<sup>490</sup>, биамперметрическое<sup>468, 491-493</sup>, амперметрическое<sup>494</sup> и кулонометрическое<sup>488</sup> определения. Предложено<sup>495</sup> спектрофотометрическое определение конечной точки, основанное на измерении поглощения воды в метаноле при 525 нм. Фишер<sup>496</sup> предложил в качестве визуального индикатора метиленовый синий в абсолютном спирте или пиридине. Последние два метода были испытаны в микромасштабе.

**4. Использование реактива Фишера и пределы применимости его для определения воды.** В настоящее время применение реактива Фишера лежит в основе наиболее популярного химического метода определения воды. Его широко применяют для определения воды в качестве примеси к органическим веществам, а также для функциональных анализов, основанных на реакциях, протекающих с поглощением или выделением воды. Делались попытки приспособить эти определения к микромасштабу<sup>497</sup>. Микрометодика приведена в примере 48 в гл. 13.

Следует иметь в виду, что метод Фишера основывается на окислительной способности иода. Поэтому любое вещество, способное окисляться иодом или восстанавливать иодид-ионы, будет мешать анализу. Более того, нельзя пользоваться в качестве растворителя метанолом при определении воды в виниловых эфирах, так как винильная группа в присутствии метанола реагирует с иодом:



Метанол также нельзя использовать при определении воды в присутствии карбонильных соединений из-за катализируемой иодистым водородом реакции образования ацеталей или кеталей:



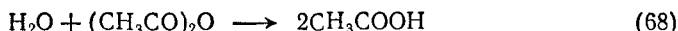
Барнз и Павлак<sup>476</sup> сообщили, что правильные результаты при определении воды получаются, если заменить метанол в реактиве Фишера ледяной уксусной кислотой.

Иоганссон<sup>498</sup> сообщил, что методом Фишера можно определять воду в окислителях, восстановителях и аминах, пользуясь модификацией метода с двумя растворами. Было предложено<sup>499</sup> определять воду в образцах, содержащих вещества, реагирующие с реактивом Фишера, следующим способом. Воду из образца отгоняют с толуолом или ксилолом, затем ее определяют в дистиллате титрованием по Фишеру.

При определении воды в медикаментах титрованием по Фишеру были получены лучшие результаты, чем методом сушки в сушильном шкафу<sup>500</sup>. Гоффманн<sup>501</sup> сопоставил результаты определения воды в сахарах титрованием по Фишеру с результатами, полученными сушкой. Метод титрования дал завышенные результаты, но расхождения можно устранить, стандартизируя реактив Фишера по какому-либо индивидуальному сахару\*.

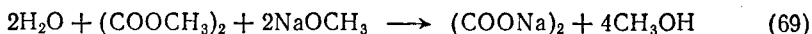
## Г. Гидролитические методы

**1. Реакция с уксусным ангидридом.** Барлтроп и Морган<sup>502</sup> предложили уксусный ангидрид в качестве реагента для определения воды. Метод основывается на гидролитической реакции воды с ангидридом в присутствии хлорной кислоты:



Скорость реакции достаточно велика, что позволяет использовать эту реакцию в титриметрических методах. Конечную точку титрования устанавливают, пользуясь в качестве внешнего индикатора спиртовым раствором гидрохлорида гидроксилamina и хлорида железа(III), которые с ангидридами кислот образуют гидроксамат железа фиолетового цвета. (см. раздел II-Е гл. 6). Этот метод был использован для определения воды в уксусной кислоте, ацетонитриле, этилацетате, ацетоне, бензоле, четыреххлористом углероде и спиртах. Определять воду в аминах этим методом нельзя из-за образования солей с хлорной кислотой. Необходимость работать с внешним индикатором делает метод мало подходящим для анализа в микромасштабе.

**2. Реакция с диметилосалатом.** Для определения воды в спиртах был использован<sup>503</sup> гидролиз диметилосалата водой в растворе метилата натрия:



Образец обрабатывают известным объемом титрованного метанольного раствора, содержащего диметилосалат и метилат натрия, каждый в 0,2 М концентрации. Реакция протекает в течение 10 мин при комнатной температуре. Избыток реагента обратно оттитровывают 0,2 М раствором бензойной кислоты в бензоле с крезоловым красным в качестве индикатора. Этот метод не испытывали в масштабе 0,1 мг-экв. Им нельзя пользоваться для определения воды в кетонах из-за реакций конденсации карбонильных соединений в присутствии сильных щелочей. Диметилосалат нельзя заменить другими сложными эфирами, даже таким,

---

\* Завышенные результаты, полученные Гоффманном при определении воды реактивом Фишера в сахарах, вероятно, объясняются взаимодействием карбонильной группы с метанолом, происходящим с выделением воды. Этого можно избежать, если воспользоваться титрантом, в котором метанол заменен диметилформамидом. — *Прим. ред.*

как диэтилоксалат, так как скорость гидролиза последнего в  $10^4$  раз меньше, чем диметилоксалата.

**3. Реакция с хлорангидридами кислот.** Белчер с сотр.<sup>504, 505</sup> исследовали возможность использования хлорангидридов кислот для определения воды:



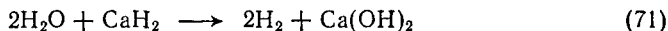
Образующийся хлористый водород можно выдувать из реакционной смеси и определять титриметрическим методом. Наиболее подходящим реагентом является  $\beta, \beta$ -диэтилглютарилхлорид. Этот метод не рекомендуется для определений в микромасштабе, так как хлорангидриды кислот всегда имеют ощутимое давление пара или разлагаются при продолжительном нагревании<sup>506</sup>.

## Д. Разные методы

**1. Осаждение моногидрата бромида лития.** Обри и Моннье<sup>507</sup> определяли воду в эфире, добавляя насыщенный раствор бромида лития. При этом количественно осаждается моногидрат бромида лития. Его отфильтровывают в атмосфере, свободной от влаги, растворяют в воде и определяют бромид-ион титрованием 0, 1 н. раствором нитрата серебра. Для определения воды в других органических жидкостях к ним сначала добавляют абсолютный эфир и лишь затем насыщенный раствор бромида лития. Этот метод трудно перевести к микромасштаб.

**2. Газометрические методы.** Содержание воды в органических образцах можно находить газометрическими методами, принятыми для определения активного водорода (см. раздел II этой главы), если только в самом органическом соединении нет активного водорода.

Сиротенко<sup>508</sup> предложил микрометод определения воды в гидратах. Воду экстрагируют безводным пиридином и на пиридиновый раствор действуют гидридом кальция:



Выделяющийся газообразный водород измеряют в эвдиометре. Для определения воды в кетонах и простых и сложных эфирах был предложен следующий колориметрический метод<sup>509</sup>. На образец действуют перхлоратом меди и хлоридом лития в безводном ацетоне и определяют экстинкцию раствора, содержащего оранжево-красный  $\text{LiCuCl}_3$ , при 366 нм. Другим способом проведения этого анализа является действие на образец хлорида лития в ацетоне и последующее фотометрическое титрование 0,001 М раствором перхлората меди в ацетоне до обнаружения максимума поглощения. Экстинкция линейно зависит от содержания воды в пределах от 0,1 до 5%.

**4. Физические методы.** Вода сильно поглощает в инфракрасной области спектра за счет валентных колебаний группы OH и

водородных связей. Поэтому инфракрасная спектрометрия является чувствительным методом определения следов воды в органических соединениях, не содержащих гидроксильных групп.

Для определения воды было предложено несколько электрометрических методов. Кейдель<sup>510</sup> описал метод определения воды путем прямых амперометрических измерений, основанных на количественном электролизе воды в специально сконструированной электролитической ячейке. Коул с сотр.<sup>511</sup> определяли воду в органических жидкостях с помощью системы для непрерывного кулонометрического титрования. Непрерывно движущийся поток образца, обдуваемый противотоком азота, пропускали через кулонометрическую ячейку, состоящую из безводной пятиоксида фосфора, запрессованной между платиновыми электродами. При этом из образца удалялась вода. Как утверждают авторы, точные результаты получаются при анализе образцов с содержанием воды вплоть до 1 *ppm*. Двумя группами исследователей<sup>512, 513</sup> было рекомендовано определение воды в органических образцах путем измерения диэлектрической проницаемости. Для этого образец экстрагируют безводным диоксидом. Диэлектрическая проницаемость водных растворов диоксида находится в линейной зависимости от содержания воды. Этот метод применим для определения воды только в таких неполярных соединениях, как сахароза и т. п.

Элвидж и Проктор<sup>514</sup> для определения воды в фармацевтических препаратах пользовались газо-жидкостной хроматографией. Они показали, что высота пика на хроматограмме линейно зависит от концентрации воды в образце. Используя правило фаз, Йордан и Фишер<sup>515</sup> разработали метод определения следов воды в ацетоне по гомогенизации смесей образца (20 *мл*) и легкого бензина (20 *мл*). Содержание воды определяют по калибровочному графику.

Недавно предложен<sup>516</sup> непрямой физический метод определения воды, основанный на ее способности реагировать с 2,2-диметоксипропаном, образуя ацетон. Если в качестве катализатора использовать метансульфоокислоту, то реакция протекает количественно. Затем содержание образовавшегося ацетона измеряют по поглощению при 5,87 *мк*.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Steyermark. In. Organic Analysis. Vol. 2, New York, 1954, p. 1.
2. W. Simon, Helv. Chim. Acta, **41**, 1835 (1958).
3. A. H. Beckett, E. H. Tinley. Titration in Non-Aqueous Solvents. 3rd ed., Poole, 1960; J. S. Fritz. Acid-Base Titrations in Non-Aqueous Solvents. Columbus, 1952.
4. R. K. Maurmeyer, M. Margosis, T. S. Ma, Mikrochim. Acta, **1959**, 177.
5. D. Smith, J. Mitchell Jr., A. Bellmeyer, Anal. Chem., **24**, 1847 (1952).
6. T. S. Ma, R. F. Sweeney, Mikrochim. Acta, **1956**, 198.
7. A. Hantzsch, Z. physik. Chem, **134**, 406 (1928).

8. H. B. v. d. Heijde, E. A. M. F. Dahmen, *Anal. Chím. Acta*, **16**, 378, 392 (1957); E. A. M. F. Dahmen, *Chim. anal.*, **40**, 378 (1958).
9. C. A. Streuli, R. R. Miron, *Anal. Chem.*, **30**, 1978 (1958).
10. C. A. Streuli, *Anal. Chem.*, **32**, 407 (1960).
11. H. K. Манковская, *Маслоб. жир. пром.*, **1956**, 30.
12. M. L. Owens Jr., R. L. Maute, *Anal. Chem.*, **27**, 1177 (1955).
13. H. A. Pohl, *Anal. Chem.*, **26**, 1614 (1954).
14. G. A. Harlow, C. M. Noble, G. E. A. Wyld, *Anal. Chem.*, **28**, 784 (1956).
15. D. Beranova, S. Hudeček, *Chem. Listy*, **49**, 1723 (1955).
16. J. S. Fritz, R. T. Keen, *Anal. Chem.*, **25**, 179 (1953).
17. M. M. Caso, M. Cefola, *Anal. Chim. Acta*, **21**, 205 (1959).
18. M. Katz, R. Glenn, *Anal. Chem.*, **24**, 1157 (1952).
19. T. Higuchi, J. Concha, R. Kuramoto, *Anal. Chem.*, **24**, 685 (1952).
20. T. Higuchi, D. A. Zuck, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2676 (1951).
21. A. Corwin, R. Ellingson, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2098 (1942).
22. V. Z. Deal, G. E. Wild, *Anal. Chem.*, **27**, 47 (1955).
23. R. H. Cundiff, P. C. Markunas, *Anal. Chem.*, **28**, 792 (1956).
24. M. L. Cluett, *Anal. Chem.*, **31**, 610 (1959).
25. A. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Мхитарян, *ЖАХ*, **14**, 529 (1959).
26. A. Patchornik, S. E. Rogozinski, *Anal. Chem.*, **31**, 985 (1959).
27. A. M. Bongiovani, W. R. Eberstein, P. Z. Thomas, *J. Clin. Endocrin. Metab.*, **17**, 331 (1957).
28. G. A. Harlow, G. E. A. Wyld, *Anal. Chem.*, **30**, 73 (1958).
29. G. G. Esposito, M. H. Swann, *Anal. Chem.*, **32**, 49 (1960).
30. J. Grant, *Pregl's Quantitative Organic Microanalysis*, 5th ed., Philadelphia, 1951, p. 167.
31. J. S. Fritz, N. M. Lisicki, *Anal. Chem.*, **23**, 589 (1951).
32. K. Takiura, Y. Takino, *J. Pharm. Soc. Japan*, **74**, 971 (1954).
33. E. Ellenbogen, E. Brand, *Anal. Chem.*, **27**, 2007 (1955).
34. J. A. Bishop, *Anal. Chim. Acta*, **22**, 117 (1960).
35. J. T. Stock, W. C. Purdy, *Chem. Reviews*, **57**, 1159 (1957); *Reference Electrodes*, New York, 1961.
36. B. R. Warner, W. W. Haskell, *Anal. Chem.*, **26**, 770 (1954).
37. I. Shain, G. R. Svoboda, *Anal. Chem.*, **31**, 1857 (1959).
38. E. Scarano, S. Signoretti, *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 218 (1960).
39. G. Gran, B. Althin, *Acta chem. scand.*, **4**, 967 (1950).
40. J. C. Gage, *Analyst*, **82**, 219 (1957).
41. M. G. Yakubik, L. W. Safranski, J. Mitchell Jr., *Anal. Chem.*, **30**, 1741 (1958).
42. G. A. Harlow, D. B. Bruss, *Anal. Chem.*, **30**, 1835 (1958).
43. N. V. Meurs, *Chem. Weekbl.*, **54**, 298 (1958).
44. N. V. Meurs, E. A. M. F. Dahmen, *Anal. Chim. Acta*, **21**, 10, 443 (1959).
45. F. Gaslini, L. Z. Nahum, *Anal. Chem.*, **31**, 989 (1959).
46. R. Hara, P. W. West, *Anal. Chim. Acta*, **15**, 193 (1956).
47. W. C. Purdy, J. T. Stock, *Drug Stds.*, **26**, 177 (1958).
48. G. R. Jamieson, *J. Appl. Chem.*, **9**, 209 (1959).
49. J. K. Taylor, S. B. Smith, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **63**, 153 (1959).
50. R. F. Goddu, D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **26**, 1679 (1954).
51. R. W. McKinney, C. A. Reynolds, *Talanta*, **1**, 46 (1958).
52. E. Sawicki, T. R. Hauser, T. W. Stanley, *Anal. Chem.*, **31**, 2063 (1959).
53. H. V. Malmstadt, D. A. Vassillo, *Anal. Chem.*, **31**, 862 (1959).
54. J. de Ment, *J. Chem. Educ.*, **30**, 145 (1953).
55. Z. Holzbecher, *Chem. Listy*, **53**, 425 (1958).
56. R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz, *Ber.*, **54**, 2988 (1921).
57. M. Pascal, *Chim. anal.*, **38**, 201 (1956).
58. W. Grassman, W. Heyde, *Z. physiol. Chem.*, **183**, 32 (1929).
59. A. J. Martin, *Anal. Chem.*, **29**, 79 (1957),

60. S. Wolf, *Naturwiss.*, **46**, 649 (1959).
61. K. Z. Karrman, G. Johansson, *Mikrochim. Acta*, **1956**, 1573.
62. J. P. Butler, T. P. Czepiel, *Anal. Chem.*, **28**, 1468 (1956).
63. D. H. Mathews, T. R. Welch, *J. Appl. Chem.*, **8**, 710 (1958).
64. E. J. Greenhow, J. W. Smith, *Analyst*, **84**, 457 (1959).
65. J. Allen, E. T. Geddes, *J. Pharmacol.*, **9**, 990 (1957).
66. L. E. I. Hummelstedt, D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **32**, 1792 (1960).
67. H. Bräuniger, G. Borgwardt, *Pharm. Zentralhalle*, **93**, 266 (1954).
68. W. Poethke, O. Horn, *Arch. pharm. Berlin*, **287**, 487 (1954).
69. L. G. Chatten, *J. Pharm. Pharmacol.*, **8**, 504 (1956).
70. J. C. Ryan, L. K. Yanowski, C. W. Pifer, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **43**, 656 (1954).
71. S. W. Goldstein, D. F. Dodgen, *Drug Stds.*, **26**, 113 (1958).
72. V. Vespe, J. S. Fritz, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **42**, 338 (1953).
73. C. J. Schwartz, N. E. Foss, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **44**, 217 (1955).
74. D. E. Leavitt, J. Austian, *Drug Stds.*, **26**, 33 (1958).
75. J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **24**, 674 (1952).
76. S. M. Kaye, *Anal. Chem.*, **27**, 292 (1955).
77. H. Brockmann, E. Meyer, *Naturwis.*, **40**, 242 (1953).
78. J. S. Fritz, A. J. Moye, M. J. Richard, *Anal. Chem.*, **29**, 1685 (1957).
79. R. D. Sarson, *Anal. Chem.*, **30**, 932 (1958).
80. A. J. Sensabough, R. H. Cundiff, P. C. Markunas, *Anal. Chem.*, **30**, 1445 (1958).
81. W. T. Robinson Jr., R. H. Cundiff, A. J. Sensabough, P. C. Markunas, *Talanta*, **3**, 307 (1960).
82. F. E. R. Sas, A. T. Torras, *Inform. Quim. Anal.*, **14**, 1 (1960).
83. I. Gyenes, K. Szasz, *Mag. Kém. Fol.*, **61**, 356 (1955).
84. E. E. Underwood, A. L. Underwood, *Talanta*, **3**, 249 (1960).
85. J. S. Faber, *J. Pharm. Pharmacol.*, **6**, 187 (1954).
86. H. E. Zaug, F. C. Garven, *Anal. Chem.*, **30**, 1444 (1958).
87. T. Zerewitinoff, *Ber.*, **41**, 2233 (1908).
88. E. D. Olleman, *Anal. Chem.*, **24**, 1425 (1952).
89. R. N. Evans, J. E. Davenport, A. J. Revukas, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 301 (1940).
90. H. Roth, *Mikrochem.*, **11**, 140 (1932).
91. A. Soltys, *Mikrochem.*, **20**, 107 (1936).
92. T. S. Ma, B. Scheinthal. Unpublished data; See B. Scheinthal. Master's Thesis. Prooklyn College, 1961.
93. H. C. Brown, O. Hafliger, *Anal. Chem.*, **26**, 757 (1954).
94. R. Binaghi, *Ann. chim. applicata*, **15**, 432 (1925).
95. M. Souček, *Chem. Listy*, **50**, 323 (1956); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **23**, 554 (1958).
96. W. Lüttgens, E. Negelein, *Biochem. Z.*, **269**, 177 (1934).
97. L. Horner, G. Ehlech, *Angew. Chem.*, **60**, 18 (1948).
98. M. Orchin, J. Wender, *Anal. Chem.*, **21**, 875 (1949).
99. А. П. Терентьев, К. Д. Щербакова, *ЖОХ*, **10**, 2041 (1940).
100. А. П. Терентьев, А. И. Киреева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1951**, 172.
101. N. D. Cheronis. *Micro and Semimicro Methods.*, New York, 1954, p. 347.
102. V. Zopp, E. H. Deglorgi, *Anales. Assoc. Quim. Argentina*, **18**, 214 (1930).
103. Л. Петрова, Е. Перминова, *ЖПХ*, **4**, 722 (1931).
104. W. Hüchel, E. Wilip, *J. Prakt. Chem.*, **156**, 95 (1940).
105. А. П. Терентьев, К. Д. Щербакова, Н. В. Кременская, *ЖОХ*, **17**, 100 (1947).
106. А. П. Терентьев, Д. Г. Каданер, Ю. К. Копченова, *ЖОХ*, **17**, 913 (1947).
107. G. D. Stevens, *Anal. Chem.*, **28**, 1184 (1956).
108. M. Lieff, G. F. Wright, H. Hubbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 865 (1939).
109. R. A. Lehman, H. Basch, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 428 (1945).

110. F. Pregl, H. Roth. *Quantitative Organic Microanalysis*. 3rd ed., Philadelphia, 1937, p. 158.
111. F. G. Arndt, T. Severage, *Chem. Ztg.*, **74**, 140 (1950).
112. G. W. Perold, J. M. Snyman, *Mikrochim. Acta*, **1958**, 225.
113. А. П. Терентьев, К. Д. Щербакова, *ЖОХ*, **16**, 855 (1946).
114. B. Flaschträger, *Z. physiol. Chem.*, **146**, 219 (1925).
115. W. Fuchs, N. Ishler, A. G. Sandhoff, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 507 (1940).
116. А. П. Терентьев, К. Д. Щербакова, *ЖОХ*, **15**, 86 (1945).
117. M. Jureček, *Chem. Listy*, **40**, 239 (1946).
118. W. W. Becker, *Anal. Chem.*, **22**, 185 (1950).
119. I. M. McAlpine, P. A. Ongley, *Anal. Chem.*, **27**, 55 (1955).
120. E. Koplér, J. Stone, R. Fuson, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 318 (1927).
121. W. Schöniger, *Z. Anal. Chem.*, **133**, 4 (1951).
122. D. S. Rao, G. D. Shah, V. S. Pansare, *Mikrochim. Acta*, **1954**, 81.
123. K. N. Arjungi, R. S. Kulkarni, T. S. Gofe, *J. Sci. Ind Res. India* **B17**, 459 (1958).
124. H. Lieb, W. Schöniger, *Mikrochem.*, **35**, 400 (1950).
125. A. F. Colson, *Analyst*, **82**, 358 (1957).
126. J. A. Krynitsky, J. E. Johnson, H. W. Carhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 487 (1948).
127. V. Ulbrich, J. Makes, *Chem. Prům.*, **8**, 163 (1958).
128. Z. Stefanac, *Croat. Chem. Acta*, **28**, 295 (1956).
129. F. A. Hochstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 305 (1949).
130. H. C. Brown, R. F. McFarlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 252 (1956).
131. J. A. Krynitsky, J. E. Johnson, H. W. Carhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 486 (1948).
132. H. E. Zaugg, B. W. Horrom, *Anal. Chem.*, **20**, 1026 (1948).
133. G. Kainz, O. Polansky, E. Schinzel, F. Wessely, *Mikrochim. Acta*, **1957**, 241.
134. А. П. Терентьев, Н. И. Шор, *ЖОХ*, **17**, 2075 (1947).
135. B. Buděšinský, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **24**, 2948 (1959).
136. H. A. Liebhafsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1778 (1943).
137. L. Palfray, S. Sabetay, E. Gordon, *Compt. rend.*, **222**, 1235 (1946).
138. F. G. Arndt, *In Organic Analysis*. Vol. 1. New York, 1953, p. 3.
139. O. Schmidt, H. Zeiser, *Ber.*, **67**, 2120 (1934).
140. R. Roper, T. S. Ma, *Microchem. J.*, **1**, 245 (1957).
141. R. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1819 (1936).
142. W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1152 (1937).
143. M. Uchida, *J. Japan Biochem. Soc.*, **23**, 63 (1951).
144. W. R. Harp Jr., R. C. Eiffert, *Anal. Chem.*, **32**, 794 (1960).
145. J. F. Eastham, V. F. Raaben, *Anal. Chem.*, **31**, 555 (1959).
146. T. S. Ma, G. Zuazaga, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 280 (1942).
147. M. E. Auerbach, *Drug Standards*, **19**, 127 (1951).
148. J. S. Fritz. *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents*. Columbus, Ohio, 1952.
149. A. H. Beckett, E. H. Tinley. *Titration in Nonaqueous Solvents*. 3rd ed., England, 1960.
150. R. T. Morrison, R. N. Boyd. *Organic Chemistry*. Boston, 1959, p. 418.
151. D. C. Wimer, *Anal. Chem.*, **30**, 2060 (1958).
152. A. E. Sobel, H. Yuska, J. Cohen, *J. Biol. Chem.*, **118**, 443 (1937).
153. Z. Bellen, *Chem. Anal.*, **1956**, 71.
154. M. Gutterson, T. S. Ma, *Mikrochim. Acta*, **1960**, 1.
155. L. Serrano-Berges, *Inform. Quimica Analitica*, **14**, 41 (1960); R. Belcher, J. Berger, T. S. West, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2882.
156. O. N. Hinsvark, K. G. Stone, *Anal. Chem.*, **28**, 334 (1956).
157. C. W. Pifer, E. G. Wollish, *Anal. Chem.*, **24**, 300 (1952).
158. I. Bayer, E. Posgay, *Naturwis.*, **45**, 185 (1958); *Pharm. Zentralhalle*, **100**, 65 (1961).
159. J. F. Alicino, *Microchem. J.*, **4**, 551 (1960).



160. F. O. Gunderson, R. Heiz, R. Klevstrand, *J. Pharm. Pharmacol.*, **5**, 608 (1953).
161. L. Nebbia, F. Guerrieri, *Chem. a. Ind.*, **35**, 896 (1953).
162. B. Salvesen, O. Solli, *Medd. Norsk. Farmseelsk.*, **21**, 85 (1959).
163. J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **22**, 1028 (1950).
164. D. B. Bruss, G. E. A. Wylde, *Anal. Chem.*, **29**, 232 (1957).
165. S. R. Palit, V. N. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 507 (1956).
166. J. B. Conant, N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3062 (1927).
167. J. E. DeVries, S. Schiff, E. St. C. Ganitz, *Anal. Chem.*, **27**, 1814 (1955).
168. H. Ellert, T. Jasinski, I. Pawelczak, *Acta Polon. Pharm.*, **16**, 235 (1959).
169. А. М. Шкодин, Н. А. Измаилов, Н. П. Дзюба, *ЖОХ*, **20**, 1999 (1950).
170. N. V. Meurs, E. A. M. P. Dahmen, *Anal. Chim. Acta*, **21**, 193 (1959).
171. C. A. Streuli, *Anal. Chem.*, **31**, 1652 (1959).
172. R. Reiss, *Z. anal. Chem.*, **167**, 16 (1959).
173. J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **25**, 407 (1953).
174. M. L. Owens Jr., R. L. Maute, *Anal. Chem.*, **27**, 1177 (1955).
175. Fischer Scientific Co., New York.
176. T. S. Ma, R. E. Lang, J. D. McKinley Jr., *Mikrochim. Acta*, **1957**, 372.
177. R. P. Bell, *Acids and Bases*. London, 1953, p. 33.
178. R. T. Keen, J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **24**, 564 (1952).
179. C. W. Pifer, E. G. Wollish, M. S. Schmall, *Anal. Chem.*, **25**, 310 (1953).
180. Micro-Ware, Inc., Vineland, New York.
181. W. Seaman, E. Allen, *Anal. Chem.*, **23**, 592 (1951).
182. P. C. Markunas, J. A. Riddick, *Anal. Chem.*, **23**, 337 (1951).
183. I. Gyenes, *Mag. Kém. Fol.*, **56**, 383 (1950).
184. M. M. Davis, P. J. Schuhmann, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **39**, 221 (1947).
185. В. В. Удовенко, Л. А. Введенская, *Укр. хим. ж.*, **20**, 684 (1954).
186. M. M. Davis, H. B. Hetzer, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **54**, 309 (1955).
187. G. Tokár, I. Simonyi, *Mag. Kém. Fol.*, **64**, 94, 151, 379 (1958).
188. E. F. Hillenbrand Jr., C. A. Pentz. In *Organic Analysis*. Vol. 3, New York, 1956, p. 143.
189. M. C. Henry, J. F. Hazel, W. M. McNabb, *Anal. Chim. Acta*, **15**, 187 (1956).
190. R. C. Paul, J. Singh, S. S. Sandhu, *J. Indian Chem. Soc.*, **36**, 305 (1959).
191. Б. П. Федоров, А. А. Спиков, *Пром. орг. хим.*, **1**, 620 (1936).
192. K. Linderstrom-Lang, *Physiol. Chem.*, **173**, 32 (1928).
193. M. Pascal, *Chim. anal.*, **38**, 201 (1956).
194. F. Gaslini, L. Z. Nahum, *Anal. Chem.*, **32**, 1027 (1960).
195. J. B. Conant, T. H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4436 (1930).
196. R. V. Rice, S. Zuffanti, W. F. Luder, *Anal. Chem.*, **24**, 1022 (1952).
197. S. M. Tuthill, O. W. Kolling, K. H. Roberts, *Anal. Chem.*, **32**, 1678 (1960).
198. H. Ellert, T. Jasinski, K. Marcinkowska, *Acta Polon. Pharm.*, **17**, 29 (1960).
199. C. Rehm, T. Higuchi, *Anal. Chem.*, **29**, 367 (1957).
200. K. A. Connors, T. Higuchi, *Anal. Chem.*, **32**, 93 (1960).
201. B. R. Warner, W. W. Haskell, *Anal. Chem.*, **26**, 770 (1954).
202. J. T. Stock, W. C. Purdy, *Chem. Rev.*, **57**, 1159 (1957).
203. J. Kenttamaa, E. Heinonen, *Suomen. Kem.*, **B32**, 189 (1959).
204. C. A. Streuli, *Anal. Chem.*, **28**, 130 (1956).
205. W. B. Mather Jr., F. C. Anson, *Anal. Chim. Acta*, **21**, 468 (1959).
206. J. K. Taylor, S. W. Smith, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **63**, 153 (1959).
207. W. F. Wagner, W. B. Kauffman, *Anal. Chem.*, **25**, 538 (1953).
208. W. T. Lippencott, A. Timmick, *Anal. Chem.*, **28**, 169 (1956).
209. C. Bertoglio-Riolo, E. Marcon, *Ann. chim. Roma*, **46**, 528 (1956).

210. L. E. I. Hummelstedt, D. N. Hume, U. S. Atomic Energy Comm. Rep., A. E. C. U-4561 (1959); Anal. Chem., 32, 576 (1960).
211. L. A. Phoryles, N. Cohen, Drug Standards, 27, 92 (1959).
212. L. L. Ciaccio, S. R. Missan, W. H. McMullen, T. C. Grenfell, Anal. Chem., 29, 1670 (1957).
213. F. E. Critchfield, J. B. Johnson, Anal. Chem., 28, 432 (1956).
214. P. L. Pickard, F. A. Iddings, Anal. Chem., 31, 1228 (1959).
215. R. L. Herd, J. Am. Pharm. Assoc., 31, 9 (1942).
216. C. H. Spengler, H. A. Kaelin, Pharm. Acta Helv., 18, 542 (1943).
217. J. A. Gautier, F. Pellerin, Ann. pharm. fr., 10, 401 (1952).
218. L. Levi, P. M. Ostreicher, C. G. Farmilo, Bull. Narcotics, U. N., 5, 15 (1953).
219. O. Tomiček, Coll. Czech. Chem. Comm., 13, 116 (1948).
220. K. Dimroth, H. G. Meyer-Brunat, Biochem. Z., 323, 338 (1952).
221. A. Poulos, Anal. Chem., 24, 1858 (1952).
222. S. Veibel, K. Eggensen, S. C. Linhoff, Acta chem. scand., 6, 1066 (1952).
223. M. Pernarowski, Drug Standards, 21, 189 (1953).
224. B. Salvesen, Medd. Norsk. Farm. Selskap, 19, 199 (1957); 20, 21 (1958).
225. G. E. Ficken, E. S. Lane, Anal. Chim. Acta, 16, 207 (1957).
226. D. C. Wimer, Anal. Chem., 30, 77 (1958).
227. I. Gyenes, Mag. Kém. Fol., 62, 26 (1956).
228. G. F. Nadeau, L. E. Branchen, J. Am. Chem. Soc., 57, 1363 (1935).
229. G. Toennies, T. P. Callan, J. Biol. Chem., 125, 259 (1938).
230. P. E. Kebab, Svensk. Farm. Tidskr., 57, 185 (1953).
231. I. Gyenes, K. Szasz, Mag. Kém. Fol., 61, 356 (1955).
232. J. Minczewski, J. Młodicka, Chem. Anal., Warsaw, 2, 176 (1957).
233. P. Ekeblad, J. Pharm. Pharmacol., 4, 636 (1952).
234. A. H. Beckett, R. M. Camp, H. W. Martin, J. Pharm. Pharmacol., 4, 399 (1952).
235. C. A. Streuli, Anal. Chem., 32, 985 (1960).
236. K. Uhrig, E. Lynch, H. C. Becker, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 550 (1946).
237. J. S. Powell, K. C. Edson, E. L. Fisher, Anal. Chem., 20, 213 (1948).
238. E. Ghera, Y. Sprinzak, J. Am. Chem. Soc., 80, 5449 (1958); 82, 4945 (1960).
239. O. Ryba, Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 1950 (1959).
240. R. Kuhn, H. Roth, Ber., 66, 1274 (1933).
241. P. Karrer, A. Heffenstein, H. Wehrli, A. Wettstein, Helv. Chim. Acta, 13, 1097 (1930).
242. C. F. Garbers, H. Schmid, P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 37, 1336 (1954).
243. T. Sudo, D. Shimoe, T. Tsujii, Japan Analyst, 6, 498 (1957).
244. T. S. Ma, H. Lilling. Unpublished work; see H. Lilling. Master's Thesis. Brooklyn College of the City University of New York, 1962.
245. W. F. Barthel, F. B. LaForge, Anal. Chem., 16, 435 (1944).
246. W. Schöniger, H. Lieb, M. G. E. D. Ibrahim, Mikrochim. Acta, 1954, 96.
247. E. Wiesenberger, Mikrochim. Acta, 1954, 127.
248. V. H. Tashinian, M. J. Baker, C. W. Koch, Anal. Chem., 28, 1304 (1956).
249. H. Roth. Die quantitative organische Mikroanalyse von F. Pregl. 4 Aufl., Berlin, 1935, S. 248.
250. L. G. Ginger, J. Biol. Chem., 156, 452 (1944).
251. A. D. Campbell, J. E. Morton, J. Chem. Soc., 1952, 1693.
252. W. Kirsten, Acta chem. scand., 6, 82 (1952).
253. A. D. Campbell, V. Chettleburgh, J. Chem. Soc., 1953, 1942.
254. E. J. Eisenbraun, J. Am. Chem. Soc., 75, 3987 (1953).
255. E. J. Eisenbraun, S. M. McElvain, B. F. Aycock, J. Am. Chem. Soc., 76, 607 (1954).

256. H. Hampton, A. Leo, F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 306 (1956).
257. *Methods of Quantitative Microanalysis*. London, 1949, p. 111.
258. O. Schwarzkopf, D. D. Phillips. *Proceeding of the 15th International Congress of Pure and Applied Chemistry (Analytical Chemistry)*. Lisbon, 1956, p. 312.
259. F. Petru, M. Jureček, J. Kovář, *Chem. Listy*, **45**, 300 (1951).
260. S. G. Brandenberger, L. W. Maas, I. Dvoretzky, *Anal. Chem.*, **33**, 453 (1961).
261. M. Jureček, M. Souček, J. Churaček, F. Renger, *Z. anal. Chem.*, **165**, 109 (1958).
262. M. Jureček, P. Kozak, *Z. anal. Chem.*, **167**, 32 (1959).
263. H. H. Barber Jr., W. H. Clingman Jr., *Anal. Chem.*, **31**, 2069 (1959).
264. V. Sedivec, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **21**, 965 (1956).
265. A. Kobayashi, S. Nagahama, S. Akiyoshi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **59**, 179 (1956).
266. E. Schulek, K. Burger, *Talanta*, **1**, 147 (1958).
267. B. Linke, H. Preisseecker, J. Stadler, *Ber.*, **65**, 1282 (1932).
268. A. R. Day, W. T. Taggart, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 545 (1928).
269. G. H. Schenk, M. Ozolins, *Talanta*, **8**, 109 (1961); *Anal. Chem.*, **33**, 1562 (1961).
270. D. A. Skoog, H. D. Dubois, *Anal. Chem.*, **21**, 1528 (1949).
271. W. Roman, M. Smith, *Analyst*, **78**, 679 (1953).
272. R. E. Merrifield, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2778 (1958).
273. A. Rajzman, *Analyst*, **85**, 116 (1960).
274. R. B. Bruce, J. W. Howard, *Anal. Chem.*, **28**, 1973 (1956).
275. F. W. Rose, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **20**, 129 (1938).
276. R. R. Hibbard, A. P. Cleaves, *Anal. Chem.*, **21**, 486 (1949).
277. A. Evans, R. R. Hibbard, A. S. Powell, *Anal. Chem.*, **23**, 1604 (1951).
278. S. H. Hastings, A. T. Watson, R. B. Williams, J. A. Anderson, *Anal. Chem.*, **24**, 612 (1952).
279. H. Luther, H. Oelert, *Angew. Chem.*, **69**, 262 (1957).
280. F. F. Bentley, E. F. Wolforth, *Spectrochim. Acta*, **1959**, 165.
281. A. Cornu, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 721.
282. E. A. Глебовская, E. И. Максимов, A. К. Петров, *ЖАХ*, **14**, 478 (1959).
283. Ю. П. Егоров, A. А. Петров, *ЖАХ*, **11**, 483 (1956).
284. J. C. Hawkes, A. J. Neale, *Spectrochim. Acta*, **16**, 633 (1960).
285. И. Г. Исмаил-заде и др., *Изв. АН Аз. ССР*, **1957**, № 4, 25.
286. T. Kubota, T. Takamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 70 (1960).
287. R. D. Schwartz, D. J. Brasseaux, *Anal. Chem.*, **29**, 1022 (1957).
288. D. S. Montgomery, M. L. Boyd, *Anal. Chem.*, **31**, 1290 (1959).
289. R. Gouril, G. Mangency, *Chim. anal.*, **41**, 18 (1959).
290. Ю. А. Фиалков, A. И. Генгринович, *Записки Ин-та химии АН УССР*, **7**, 125 (1940).
291. H. H. Willard, A. L. Wooten, *Anal. Chem.*, **22**, 670 (1950).
292. Ф. Е. Каган, *Укр. хим. ж.*, **22**, 94 (1956).
293. A. И. Генгринович, *Фармация*, **11**, 23 (1947).
294. J. Cihalik, D. Vavrejnová, *Chem. Listy*, **49**, 1176 (1955).
295. B. Singh, M. Singh, *Research Bull. Panjab Univ.*, **1955**, 73.
296. E. Schulek, K. Burger, *Talanta*, **1**, 147 (1958).
297. M. François, L. Seguin, *Bull. Soc. chim.*, **53**, 711 (1933).
298. A. И. Генгринович, *Фармация*, **14**, 19 (1941).
299. M. Veukema-Goudsmit, *Pharm. Weekblad*, **71**, 380 (1934).
300. W. L. Spliethoff, H. Hart, *Anal. Chem.*, **27**, 1492 (1955).
301. T. S. Ma, R. Burstein. Unpublished work; see R. Burstein. *Master's Thesis*. Brooklyn College, 1959.
302. A. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 605 (1954).
303. J. Mlodecka, *Rec. chim. Bucharest*, **10**, 343 (1959).
304. V. V. Ramanujam, *J. Sci. a. Ind. Res. B. (India)*, **14**, 564 (1955).

305. L. D. Johnson, W. M. McNabb, E. C. Wagner, *Anal. Chem.*, **27**, 1494 (1955).
306. A. Berka, J. Zýka, *Českosl. Farm.*, **8**, 17 (1959).
307. C. N. Van Zyl, K. A. Murray, *South African Ind. Chemist*, **8**, 222 (1954).
308. V. Vorobjow, *Chem. Prům.*, **9**, 834 (1959).
309. C. N. Van Zyl, K. A. Murray, *South African Ind. Chemist*, **8**, 243 (1954).
310. K. Sykut, *Ann. Univ. M. Curie Skłodowska A. A.*, **10**, 25 (1955).
311. F. Čůta, Z. Kučera, *Chem. Listy*, **52**, 595 (1958).
312. E. Schulek, K. Burger, *Z. anal. Chem.*, **161**, 184 (1958).
313. S. B. Schryver, *J. Soc. Chem. Ind.*, **18**, 533 (1899).
314. R. K. Maurmeyer, M. Margosis, T. S. Ma, *Mikrochim. Acta*, **1959**, 177.
315. J. Minczewski, *Roczn. Chem.*, **29**, 948 (1955).
316. V. Z. Deal, G. E. A. Wyld, *Anal. Chem.*, **27**, 47 (1955).
317. R. H. Cundiff, P. C. Markunas, *Anal. Chem.*, **28**, 792 (1956).
318. J. S. Fritz, S. S. Yamamura, *Anal. Chem.*, **29**, 1079 (1956).
319. D. Beranova, S. Hudeček, *Chem. Listy*, **49**, 1723 (1955).
320. C. J. Lintner, R. H. Schleif, T. Higuchi, *Anal. Chem.*, **22**, 534 (1950).
321. T. Higuchi, J. Concha, R. Kuramoto, *Anal. Chem.*, **24**, 685 (1952).
322. K. Takiura, Y. Takino, *J. Pharm. Soc. Japan*, **74**, 991 (1954).
323. K. Sarkanen, C. Schuerch, *Anal. Chem.*, **27**, 1245 (1955).
324. E. S. Lane, *Analyst*, **80**, 675 (1955).
325. E. T. Липпмаа, *ЖАХ*, **10**, 169 (1955).
326. K. J. Kargman, G. Johansson, *Mikrochim. Acta*, **11**, 1573 (1956).
327. N. Konopik, *Ost. Chem. Ztg.*, **55**, 127 (1954).
328. R. F. Goddu, D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **26**, 1679 (1954).
329. R. W. McKinney, C. A. Reynolds, *Talanta*, **1**, 46 (1958).
330. В. Ю. Михельсон, *Труды Таллинск. политехн. ин-та*, **1955**, А, 127.
331. G. G. Rao, T. P. Sastri, *Z. Anal. Chem.*, **151**, 415 (1956).
332. K. Kimoto, *Repts. Inst. Ind. Sci., Tokyo Univ.*, **3**, 20 (1952); T. Takahashi, *J. Chem. Soc. Japan*, **56**, 491 (1953); W. R. Spencer, F. R. Duke, *Anal. Chem.*, **26**, 919 (1954).
333. C. J. B. Smith, M. A. Joslyn, A. Lukton, *Anal. Chem.*, **27**, 1159 (1955).
334. M. Matrka, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 964 (1960).
335. G. H. Schenk, J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **32**, 987 (1960).
336. H. Zahn, A. Würz, *Z. anal. Chem.*, **134**, 183 (1951).
337. T. S. Ma, A. Becker, *Unpublished work*.
338. M. Yamagishi, M. Yokoo, S. Inoue, *J. Pharm. Soc. Japan*, **77**, 1234 (1957).
339. H. D. Gibbs, *J. Biol. Chem.*, **72**, 649 (1927).
340. G. Gorbach, O. G. Koch, G. Dedic, *Mikrochim. Acta*, **1955**, 882.
341. G. Wildbrett, *Fette u. Seifen*, **59**, 245 (1955).
342. T. D. Johnson, *Anal. Chem.*, **27**, 1494 (1955).
343. E. A. Божевольнов, *Труды Всесоюзн. науч. ин-та хим. реактивов*, **21**, 38 (1956).
344. P. S. Jones, D. Thigpen, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **45**, 268 (1956).
345. G. R. Boreham, J. A. P. Cunningham, *Fuel*, London, **38**, 489 (1959).
346. M. T. Hanke, K. K. Koessler, *J. Biol. Chem.*, **50**, 235 (1922).
347. R. H. De Meio, *Science*, **108**, 391 (1948).
348. T. Takeuchi, M. Furusawa, Y. Takayama, *Japan Analyst*, **4**, 568 (1955).
349. E. К. Руд, С. Ю. Скочилова, *Зав. лаб.*, **22**, 919 (1956).
350. C. U. Houghton, R. G. Petty, *Analyst*, **62**, 117 (1937).
351. B. Camber, *Nature*, **175**, 1085 (1955).
352. O. Folin, V. Ciocalteu, *J. Biol. Chem.*, **73**, 627 (1927).
353. H. Wachsmuth, *J. pharm. Belg.*, **10**, 300 (1955).
354. L. Viognoli, B. Cristau, *Bull. Soc. pharm. fr.*, **9**, 43 (1952).
355. J. Halmekoski, *Suomen Kem.*, **32**, 274 (1959).
356. R. W. Martin, *Anal. Chem.*, **21**, 1419 (1949).
357. M. B. Ettinger, C. C. Richhoff, R. J. Lishka, *Anal. Chem.*, **23**, 1783 (1951).

358. P. Kind, E. J. King, J. Clin. Pathol., 7, 322 (1954).
359. E. F. Mohler, L. N. Jacob, Anal. Chem., 29, 1369 (1957).
360. R. Drabek, Chem. Techn. Berlin, 9, 77 (1957).
361. R. J. Lacoste, S. H. Venable, J. C. Stone, Anal. Chem., 31, 1246 (1959).
362. H. G. Peer, Rec. trav. chim., 78, 631 (1959).
363. L. Nicolas, R. Burel, Chim. anal., 38, 316 (1956).
364. J. Młodocka, Chem. Anal. Warsaw, 4, 45 (1959).
365. J. Meyer, G. Hintz, Bull. Assoc. Diplomes, Microbiol. Fac. Pharm. Nancy, 56, 18 (1954).
366. Н. П. Яворский, ЖАХ, 13, 255 (1958).
367. С. Ю. Шнайдерман, Укр. хим. ж., 21, 99 (1955).
368. M. T. Kohs, Pharm. Weekblad., 68, 557 (1931).
369. S. Sass, J. J. Kaufman, J. Kiernan, Anal. Chem., 29, 143 (1957).
370. А. Л. Курсанов, М. Н. Запрометов, Биохимия, 14, 467 (1949).
371. H. H. Willard, A. L. Wooten, Anal. Chem., 22, 423, 670 (1950).
372. T. S. Ma, A. Hirsch, Chemist-Analyst, 50, 12 (1961).
373. D. Hercules, L. B. Rogers, Anal. Chem., 30, 96 (1958).
374. E. Leininger, S. Katz, Anal. Chem., 21, 1375 (1949).
375. W. W. Robertson, N. Ginsburg, F. A. Matsen, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 746 (1946).
376. M. J. Murray, Anal. Chem., 21, 941 (1949).
377. R. A. Friedel, L. Pierce, J. J. McGovern, Anal. Chem., 22, 418 (1950).
378. O. E. Knapp, H. S. Moe, R. H. Bernstein, Anal. Chem., 22, 418 (1950).
379. R. G. Simard, I. Hasegawa, W. Bandarvek, C. E. Headington, Anal. Chem., 23, 1384 (1951).
380. R. J. Stone, H. W. Thompson, Spectrochim. Acta, 10, 17 (1957).
381. R. Goddu, Anal. Chem., 30, 2009 (1958).
382. C. F. Smullin, F. Wetterau, Anal. Chem., 27, 136 (1955).
383. B. T. Commins, A. J. Lindsey, Anal. Chim. Acta, 15, 446 (1956).
384. H. Roth. Quantitative Organic Microanalysis of Fritz Pregl. 3rd ed., Philadelphia, 1937, p. 133.
385. A. Steyermark. Quantitative Organic Microanalysis. Philadelphia, 1951, p. 199; O. Wintersteiner, Mikrochem., 4, 155 (1926).
386. R. Pietsch, Mikrochim. Acta, 1955, 954, 1019.
387. J. Coursier, J. Huré, R. Plitzer, Anal. Chim. Acta, 13, 379 (1955).
388. J. Crighton, A. K. Holliday, A. G. Massey, N. R. Thompson, Chem. Ind., 1960, 347.
389. A. Heyrovsky, Z. anal. Chem., 173, 301 (1960).
390. H. C. Mattraw, C. E. Erickson, A. W. Laubengayer, J. Am. Chem. Soc., 78, 4901 (1956).
391. C. E. Erickson. Private communication.
392. W. J. Schuele, J. F. Hazel, W. M. McNabb, Anal. Chem., 28, 505 (1956).
393. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. 3rd ed. New York, 1952, p. 534.
394. J. Boerseken, N. Vermaas, A. T. Kuchlin, Rec. trav. chim., 49, 711 (1930).
395. H. Schafer, Z. anorg. Chem., 247, 96 (1941).
396. F. Hecht. In Handbuch der mikrochemischen Methoden. Bd. 1, T. 2, Wien, 1959.
397. J. Mika. Die Methoden der Mikromassanalyse. 2 Aufl., Stuttgart, 1958.
398. N. D. Cheronis, P. Kraft. Unpublished work; see P. Kraft. Master's Thesis. Brooklyn College, 1957.
399. K. Woidich et al., Z. Lebensmitt. Untersuch., 109, 329 (1959).
400. G. R. Robertson, J. Am. Chem. Soc., 49, 2889 (1927).
401. N. D. Cheronis, K. Spitzmueller, J. Org. Chem., 6, 349 (1941).
402. K. Kalinowski, Acta Polon. Pharm., 16, 225 (1959).
403. M. Kryszewski, L. Mazur, Roczn. Chem., 31, 287 (1957).
404. R. W. Freedman, Anal. Chem., 28, 247 (1956).

405. W. C. Percival, *Anal. Chem.*, **29**, 20 (1957).
406. F. H. Pollard, C. J. Hardy, *Anal. Chim. Acta*, **16**, 135 (1957).
407. M. J. Root, M. Maury, *Soap Chem. Specialties*, **33**, 75, 101 (1957).
408. T. M. Reed, *Anal. Chem.*, **30**, 221 (1958).
409. J. D. Griffiths, H. James, C. S. G. Phillips, *Analyst*, **77**, 897 (1952).
410. D. H. James, C. S. G. Phillips, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1600.
411. A. T. James, A. J. P. Martin, *Brit. Med. Bull.*, **10**, № 3, 170 (1954).
412. R. R. Barefoot, J. E. Currah, *Chem. Can.*, **7**, 45 (1955).
413. N. H. Ray, *Analyst*, **80**, 853 (1955).
414. A. T. James, *Research*, **8**, 8 (1955).
415. T. E. Burke, H. K. Southern, *Analyst*, **83**, 316 (1958).
416. P. Blanc, O. Godfrain, R. Lescure, *Chim. anal.*, **41**, 54 (1959).
417. A. Meixner, F. Kröcker, *Mikrochem.*, **5**, 131 (1927).
418. M. Boetius, *J. Prakt. Chem.*, **151**, 279 (1938).
419. T. S. Ma. In *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6th ed., Vol. 2, Princeton, 1963, p. 403.
420. H. Roth, W. Beck. In F. Pregl, H. Roth. *Die quantitative organische Mikroanalyse*. 7 Aufl., Wien, 1958, S. 184.
421. R. Wickbold, *Z. anal. Chem.*, **152**, 261 (1956).
422. V. H. Chambers, F. R. Cropper, H. Crossley, *J. Sci. Food. Agr.*, **7**, 17 (1956).
423. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell. *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. 3rd. ed., New York, 1952, p. 547.
424. B. Hetnarski, K. Hetnarska, *Bull. Acad. polon.*, **7**, 645 (1959).
425. G. Blockinger, *Chem. Zvesti*, **6**, 340 (1957).
426. G. M. Kosolapoff. *Organo Phosphorus Compounds*. New York, 1950.
427. P. C. Crafts, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **12**, 341 (1958).
428. T. S. Ma, J. D. McKinley, Jr., *Mikrochim. Acta*, **1953**, 4.
429. A. Yarden, C. Eger, *Bull. Res. Council (Israel)*, **7**, 81 (1958).
430. B. C. Saunders, B. P. Stark, *Tetrahedron*, **4**, 198 (1958).
431. S. Saas, I. Master, P. M. Davis, N. Beitsch, *Anal. Chem.*, **32**, 285 (1960).
432. D. N. Bernhart, K. H. Rattebury, *Anal. Chem.*, **28**, 1765 (1956).
433. C. A. Streuli, *Anal. Chem.*, **32**, 985 (1960).
434. S. T. Ross, D. B. Denney, *Anal. Chem.*, **32**, 1896 (1960).
435. C. J. Anderson, R. A. Keeler, *Anal. Chem.*, **26**, 213 (1954).
436. C. V. Banks, R. J. Davis, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 418 (1955).
437. B. L. Horecker, T. S. Ma, E. Haas, *J. Biol. Chem.*, **136**, 775 (1940).
438. L. Macho, *Chem. Zvesti*, **11**, 175 (1957).
439. J. Kolmerten, J. Epstein, *Anal. Chem.*, **30**, 1536 (1958).
440. R. J. Allen, M. A. DeSesa, *Nucleon.*, **15**, 88 (1957).
441. A. J. Fudge, G. C. Hutton, A. E. R. E. Rept. C/R 2384, p. 18 (1957).
442. S. Sass, J. Cassidy, *Anal. Chem.*, **28**, 1968 (1956).
443. B. C. Saunders, B. P. Stark, *Tetrahedron*, **4**, 197 (1958).
444. S. Sass et al., *Anal. Chem.*, **29**, 1346 (1957).
445. T. D. Smith, *Anal. Chim. Acta*, **22**, 249 (1960).
446. A. C. Nawakowski, *Anal. Chem.*, **30**, 1868 (1958).
447. F. T. Eggertsen, F. T. Weiss, *Anal. Chem.*, **29**, 453 (1957).
448. B. Gehauf et al., *Anal. Chem.*, **29**, 278 (1957).
449. M. Masoero, M. Perini, *Chim. Ind.*, **37**, 943 (1955).
450. B. Senville, *Chem. Ind.*, **1956**, 660.
451. B. Gehauf, J. Goldenson, *Anal. Chem.*, **29**, 276 (1957).
452. J. Goldenson, *Anal. Chem.*, **29**, 877 (1957).
453. R. J. Allen, M. A. DeSesa, A. E. C. Rept. WIN-52 (1956).
454. D. H. Whiffen, P. Tarkington, H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 197 (1945).
455. E. L. Colichman, *Anal. Chem.*, **26**, 1204 (1954).
456. H. O. Fallscher, J. W. Cook, *J. Ass. Offic. Agr. Chemists*, **39**, 691 (1956).
457. J. Janik, R. Kemka, *Chem. Zvesti*, **10**, 177 (1956).
458. J. Epstein, M. Demek, V. C. Wolff Jr., *Anal. Chem.*, **29**, 1050 (1957).

459. Е. А. Бондаревская, С. В. Сявцилло, Р. Н. Поцепкина, ЖАХ, 14, 501 (1959).
460. Т. Takiguchi, J. Chem. Soc. Japan, 61, 1236 (1958).
461. Т. Takiguchi, Analyst, 83, 482 (1958); J. Chem. Soc. Japan, 61, 587 (1958).
462. А. П. Крешков, В. А. Дроздов, ДАН СССР, 131, 1345 (1960).
463. А. П. Крешков, В. А. Дроздов, Е. Г. Власова, Изв. ВУЗ, химия и хим. технология, 3, 85 (1960).
464. А. П. Крешков, В. А. Дроздов, Е. Г. Власова, Изв. ВУЗ, химия и хим. технология, 3, 80 (1960).
465. Т. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 762 (1958).
466. J. Mitchell Jr., D. M. Smith. Aquametry, New York, 1948.
467. J. Unterzaucher, Berichte, 73, 391 (1940); V. A. Aluise, R. T. Hall, F. C. Staats, W. W. Becker, Anal. Chem., 19, 347 (1947).
468. N. D. Cheronis, J. B. Entrikin. Semimicro Qualitative Organic Analysis. 2nd ed., New York, 1957, p. 161.
469. R. E. Schenck, T. S. Ma, Mikrochem., 40, 236 (1953).
470. L. Hubschen, Z. Lebensm. Untersuch., 111, 371 (1960).
471. K. Fischer, Angew. Chem., 48, 394 (1935).
472. D. M. Smith, W. M. D. Bryant, J. Mitchell Jr., J. Am. Chem. Soc., 61, 2407 (1939).
473. E. D. Peters, J. L. Jungnickel, Anal. Chem., 27, 450 (1955).
474. E. Vonauguri, G. Seniga, Ann. chim. Roma, 45, 9 (1955).
475. V. G. Jensen, Dansk Tidssker, 29, 77 (1955).
476. L. Barnes Jr., M. S. Pawlak, Anal. Chem., 31, 1875 (1959).
477. В. А. Климова, Ф. Б. Шерман, А. М. Львов, Изв. АН СССР. Сер. хим., 2599 (1967); ЖАХ, 25, 158 (1970).
478. R. Belcher, T. S. West, J. Chem. Soc., 1953, 1772.
479. H. Sieber, Faserforsch. Textiltech., 6, 421 (1955).
480. W. Bohm, Z. anal. Chem., 147, 415 (1955).
481. J. F. Brown, M. F. Volume, Analyst, 81, 308 (1956).
482. E. P. Bahari, Birmingham Univ. Chem. Engr., 7, 70 (1956).
483. M. Vasta, Chem. Listy, 52, 763 (1958).
484. F. B. Waddington, Lab. Practice, 8, 275 (1959).
485. J. S. Wiberley, Anal. Chem., 23, 656 (1951).
486. W. Seaman, W. H. McComas, G. A. Allen, Anal. Chem., 21, 510 (1949).
487. E. Eberius, H. Bohnes, Z. anal. Chem., 168, 330 (1959).
488. A. S. Meyer Jr., C. M. Boyd, Anal. Chem., 31, 215 (1959).
489. J. D. Neuss, M. G. O'Brien, H. A. Frediani, Anal. Chem., 23, 1332 (1951).
490. F. L. J. Van Lamoen, W. Borsten, Anal. Chem., 27, 1638 (1955).
491. K. G. Stone, H. G. Scholten, Anal. Chem., 24, 671 (1952).
492. J. G. van Pelt, H. Keuker, Chem. Weekblad, 51, 97 (1955).
493. F. Oehme, Chem. Tech. Berlin, 9, 340 (1957).
494. E. L. Bastin, H. Siegel, A. B. Bullock, Anal. Chem., 31, 467 (1959).
495. K. A. Connors, T. Higuchi, Chemist-Analyst, 48, 91 (1959).
496. E. Fischer, Angew. Chem., 64, 592 (1952).
497. T. S. Ma, B. L. Hensle. Unpublished work; see B. L. Hensle. Master's Thesis. New York University, 1957.
498. A. Johansson, Anal. Chem., 28, 1166 (1956).
499. J. Matsudaira, K. Muroi, Japan Analyst, 8, 429 (1959).
500. G. J. Mulder, J. A. C. van Pinxteren, Pharm. Weekblad, 91, 33 (1956).
501. R. Hoffman, Zucker, 12, 247 (1959).
502. J. A. Barltrop, R. J. Morgan, Anal. Chim. Acta, 16, 520 (1957).
503. J. Koskikallio, Suomen Kemistilehti, B, 30, 108 (1957).
504. R. Belcher, J. H. Thompson, T. S. West, Anal. Chim. Acta, 19, 148 (1958).
505. R. Belcher, L. Ottendorfer, T. S. West, Talanta, 4, 116 (1960).

506. T. S. Ma, D. G. Shaheen. Unpublished work; see D. G. Shaheen. Master's Thesis. New York University, 1957.
507. J. Aubry, G. Monnier, *Compt. rend.*, **235**, 1037 (1952).
508. A. A. Sirotenko, *Mikrochim. Acta*, **1955**, 917.
509. E. Jackwerth, H. Specker, *Z. anal. Chem.*, **171**, 270 (1959).
510. F. A. Keidel, *Anal. Chem.*, **31**, 2043 (1959).
511. L. G. Cole, M. Czuhá, R. W. Mosley, D. T. Sawyer, *Anal. Chem.*, **31**, 2048 (1959).
512. L. Cavallaro, L. Filloni, *Ind. Saccar. Ital.*, **52**, 57 (1959).
513. G. Leonardi, E. Mariani, B. Rumi, *Ind. Saccar. Ital.*, **52**, 68 (1959).
514. D. A. Elvidge, K. A. Proctor, *Analyst*, **84**, 461 (1959).
515. K. Jordan, W. R. Fischer, *Z. anal. Chem.*, **168**, 182 (1959).
516. F. E. Critchfield, E. T. Bishop, *Anal. Chem.*, **33**, 1034 (1961)



ГЛАВА 12

**МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП  
В ОБЫЧНОМ ОБОРУДОВАНИИ**

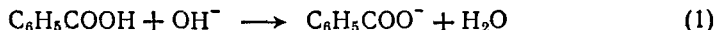
**ВВЕДЕНИЕ**

В этой главе приведены методики микроопределения функциональных групп, в которых используется обычная стеклянная аппаратура (колбы разного типа, пипетки, микробюретки емкостью 10 мл и т. п.). Поскольку электроизмерительная аппаратура, а именно рН-метр и спектрофотометр, стала обычным оборудованием химических лабораторий, аналитические методики, связанные с применением таких приборов, также включены в эту главу. Во всех случаях, когда можно обойтись без сложного или специального дорогостоящего оборудования, в первую очередь будут рекомендоваться методики, для которых требуется лишь простая и дешевая аппаратура. Список методик, предлагаемых для лабораторного курса по органическому функциональному анализу, дан в приложении. В табл. 12.1 указаны для каждой функциональной группы методы определения, на основе которых разработаны аналитические методики, описанные в данной главе. Методики, требующие применения специальной аппаратуры, даны в гл. 13.

**ТЕХНИКА МИКРООПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП**

**Пример 1. Микроопределение кислотных функций  
титрованием в водной среде**

**Принцип.** Как указано в разделе I гл. 11, кислотную функциональную группу можно титровать основанием. Многие органические кислоты достаточно сильны и их можно титровать в водной среде. Например, бензойную кислоту титруют водным раствором гидроксида натрия:



Для повышения растворимости кислоты и для уменьшения сдвига равновесия реакции влево часто в качестве растворителя применяют спирт.

Таблица 12.1. Микроопределение функциональных групп с применением обычного оборудования

Функциональная группа	Метод определения	Пример определения
Кислотная	Алкалиметрия в водной среде	1
Основная	Ацидиметрия в водной среде	2
Основная	Ацидиметрия в неводной среде	3
Соли и некоторые соединения серы	Титрование хлорной кислотой	4
Гидроксильная	Ацелирование	5
Карбонильная	Оксимирование	6
Карбонильная	Образование гидраzone	7
Карбонильная в RCHO и $\text{CH}_3\text{COR}$	Присоединение бисульфита натрия	8
Карбонильная в формальдегиде	Реакция с хромотроповой кислотой	9
Диоксиметиленовая	Разложение сильными кислотами до формальдегида	10
1,2-Диольная и углеводная	Периодатное окисление	11
Сложноэфирная	Измерение эквивалента омыления	12
Ацильная	Гидролиз и ионный обмен	13
Фенольная	Бромирование	14
Непредельная (олефиновая)	Присоединение брома	15
Непредельная ( $\alpha, \beta$ -ненасыщенные кислоты)	Присоединение брома	16
Непредельная (олефиновая)	Присоединение ацетата ртути	17
Ацетиленовая	Неводное титрование	18
Пероксидная	Иодометрия	19
Ангидридная	Образование анилида	20
Ангидридная	Непрямое бромирование	21
Тиольная	Иодометрия	22
Сульфидная и дисульфидная	Окисление бромом	23
Тиомочевинная и тиосемикарбазидная	Окисление гипоиодитом	24
Гетероциклического основания (алкалоидная)	Весовой	25
Соли четвертичных аммониевых оснований	Весовой	26
Соли четвертичных аммониевых оснований	Титриметрический	27
Изоцианатная и изотиоцианатная	Реакция с бутиламином	28
Сульфонаты и сульфоксилаты щелочных металлов	Весовой	29
Функциональные группы фосфора	Колориметрия	30

К существенным ошибкам при микроопределениях может привести присутствие в растворе двуокси углерода. Чтобы избежать этих ошибок, следует кипятить раствор во время титрования, особенно в момент приближения к точке эквивалентности.

## Аппаратура

**Микробюретки.** Рекомендуется иметь две микробюретки с автоматической установкой нуля емкостью 10 мл и ценой деления 0,02 или 0,05 мл\*. Резервуары бюреток должны иметь емкость 500—1000 мл. Одна из микробюреток предназначена для 0,01 н. раствора гидроокиси натрия, а другая — для 0,01 н. соляной кислоты. Бюретки должны быть снабжены защитными трубками для улавливания двуокиси углерода и влаги.

## Реактивы

**Гидроокись натрия, 0,01 н. (0,01 М) раствор.** Можно пользоваться продажным 0,01 н. раствором гидроокиси натрия\*\*. Раствор заливают в резервуар микробюретки и присоединяют к резервуару защитную трубку. Нормальность раствора проверяют на другой день.

Приблизительно 0,01 н. раствор, свободный от двуокиси углерода, можно приготовить из таблетированной гидроокиси натрия (ч. д. а.) следующим образом. В полиэтиленовый сосуд или иной устойчивый к щелочи сосуд помещают 25 г реактива и 25 мл дистиллированной воды. Сосуд закрывают резиновой пробкой, заворачивают в полотенце и медленно встряхивают до тех пор, пока гидроокись натрия не растворится. Следует быть осторожным, поскольку при этом происходит значительное разогревание. Раствор оставляют на несколько дней, чтобы весь присутствующий карбонат натрия осел на дно, а сверху осталась прозрачная жидкость (примечание 1). 0,6 мл этого концентрированного раствора переносят пипеткой в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки свежепрокипяченной дистиллированной водой. Колбу закрывают резиновой пробкой, раствор перемешивают и оставляют на ночь. Перед титрованием раствор быстро наливают в резервуар микробюретки.

Титр раствора определяют следующим образом. В коническую колбу из пирекса емкостью 50 мл точно отвешивают с помощью пробирки для взятия навесок (см. рис. 5,6) 15—20 мг эталонного бифталата калия. Добавляют 5 мл дистиллированной воды и 0,05 мл (2 капли, см. примечание 2) фенолфталеина. Раствор нагревают до кипения и горячим титруют приблизительно 0,01 н. раствором гидроокиси натрия до появления бледно-розовой окраски, сохраняющейся в течение 30 сек. Можно также устанавливать титр по чистой бензойной кислоте.

**Фенолфталеин, 1%-ный раствор в этиловом спирте.** Растворяют 100 мг чистого индикатора в 10 мл 95%-ного этилового спирта.

**Этиловый спирт, нейтрализованный, 50%-ный.** В 200 мл 95%-ного этилового спирта добавляют 4—5 капель раствора фенолфталеина. Спирт нагревают на водяной бане до кипения и кипятят 30 сек. Затем еще горячий спирт титруют 0,01 н. раствором гидроокиси натрия до появления бледно-розовой окраски, сохраняющейся 30 сек. Нейтрализованный спирт хранят в склянке со стеклянной притертой пробкой и, если необходимо, перед применением нейтрализуют дополнительно гидроокисью натрия. 50%-ный этиловый спирт готовят, смешивая равные объемы нейтрализованного спирта и дистиллированной воды.

**Дистиллированная вода.** Воду кипятят несколько минут и титруют 10 мл ее еще горячей 0,01 н. раствором гидроокиси натрия в присутствии 2 капель фенолфталеина. Если на титрование идет больше 1 капли щелочи, то воду нейтрализуют так же, как и спирт.

**Соляная кислота, 0,01 н. (0,01 М) раствор.** Можно пользоваться продажной 0,01 н. титрованной соляной кислотой\*\*\*. Приблизительно 0,01 н. раствор кислоты

\* Удобно пользоваться двойной бюреткой, применяемой для определения воды реактивом Фишера и выпускаемой отечественной промышленностью (см. В. А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967). — *Прим. ред.*

\*\* В СССР готовые растворы не производятся; их заменяют фиксаналы. Однако пользоваться фиксаналами щелочи для точных работ нельзя, так как они содержат значительные количества кремневой кислоты. — *Прим. ред.*

\*\*\* Можно пользоваться фиксаналами соляной кислоты. — *Прим. ред.*

готовят, приливая 0,9 мл концентрированной соляной кислоты (ч. д. а.) к 1 л свежепрокипяченной дистиллированной воды. Приготовленную кислоту переносят в резервуар микробюретки и устанавливают ее титр с помощью 0,01 н. титрованного раствора гидроокиси натрия с фенолфталеином в качестве индикатора.

*Образцы* \*. Бензойная кислота, т. пл. 122,5 °С; салициловая кислота, т. пл. 158,5 °С.

**Выполнение анализа.** Пробу анализируемого вещества берут с помощью пробирки для взятия навесок или микро стаканчика (см. рис. 5.6 и 5.8). Точная навеска должна быть такой, чтобы в ней содержалось 0,05—0,1 мг-экв кислотной функции. Навеску переносят в коническую колбу из пирекса емкостью 50 мл, добавляют 5 мл нейтрализованного 50%-ного этилового спирта (примечание 3) и 2 капли раствора фенолфталеина и нагревают до кипения на слабом пламени. Затем еще горячий раствор титруют 0,01 н. раствором гидроокиси натрия. При приближении к точке эквивалентности раствор снова кипятят и продолжают титровать до появления бледно-розовой окраски, сохраняющейся 30 сек. Если раствор перетитрован, добавляют 0,5—1 мл 0,01 н. соляной кислоты и снова титруют раствором гидроокиси натрия до появления бледно-розовой окраски, сохраняющейся 30 сек (примечание 4).

### Расчеты

Нормальность ( $N$ ) раствора гидроокиси натрия вычисляют по формуле:

$$N = \frac{g_1}{V_1 \cdot 204,22}$$

где  $g_1$  — навеска бифталата калия, мг;  $V_1$  — объем приблизительно 0,01 н. раствора гидроокиси натрия, пошедший на титрование, мл.

Эквивалент нейтрализации (э. н.), т. е. число граммов вещества, необходимых для нейтрализации 1 л раствора 1 н. щелочи, вычисляют по формуле:

$$\text{э. н.} = \frac{g_2 \cdot 100}{V_2}$$

где  $g_2$  — навеска образца, мг;  $V_2$  — объем титрованного раствора гидроокиси натрия, пошедший на нейтрализацию, мл.

Содержание карбоксильной группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V_2 \cdot 0,4502 \cdot 100}{g_2}$$

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{V_2 \cdot N \cdot E \cdot 100}{g_2}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

\* Здесь и далее — типовые вещества, наиболее удобные для обучения методике. — *Прим. ред.*

## Примечания

**Примечание 1.** Если концентрированный раствор гидроокиси натрия потребует раньше, чем он станет прозрачным, то отбор некоторого количества его производят следующим образом. К концу пипетки присоединяют фильтровальную палочку, имеющую в середине сужение (см. рис. 12.1). В нижний конец фильтровальной палочки вставляют ролик из фильтровальной бумаги так, чтобы он выступал на 1—2 мм за край фильтровальной палочки. При всасывании раствора в пипетку твердые частицы задерживаются фильтром. Заполненную пипетку вынимают из склянки с раствором, бумажный ролик убирают пинцетом и требуемое количество раствора выливают в мерную колбу.

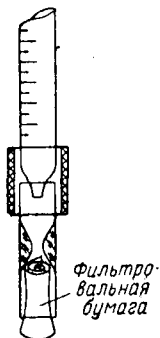


Рис. 12.1. Фильтровальная палочка, соединенная с пипеткой.

**Примечание 2.** Объем капли зависит от диаметра кончика капельницы, а также от свойств жидкости. Рекомендуется так оттянуть кончик обычной капельницы, чтобы каждая капля соответствовала 0,02—0,03 мл раствора индикатора.

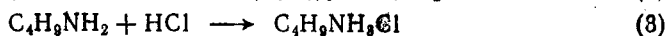
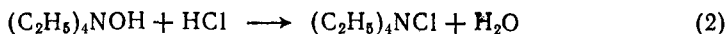
**Примечание 3.** Нейтрализованный 95%-ный спирт и смесь спирта с хлороформом или диоксаном целесообразно применять для навесок таких веществ, которые плохо растворяются в 50%-ном спирте. В этих случаях раствор следует нагревать на паровой бане, а не открытым пламенем.

**Примечание 4.** Титровать избыток щелочи непосредственно 0,01 н. соляной кислотой нецелесообразно, поскольку заметить в этом случае исчезновение бледно-розовой окраски довольно трудно.

**Обсуждение.** Приведенная методика применима для титрования органических кислот, имеющих  $K_a$  значительно больше, чем  $10^{-6}$ . Излишне говорить, что любые неорганические кислоты или основания, присутствующие в образце, мешают определению. При работе с 0,01 н. растворами титранта трудно заметить изменение окраски фенолфталеина, поскольку розовая окраска быстро исчезает. Однако после небольшого практического опыта получаются удовлетворительные результаты. Предложенный анализ служит хорошим введением к освоению микроаналитической техники. Он показывает начинающему аналитику отличия в приемах работы в микромасштабе от тех, к которым он привык, работая в макромасштабе. Методика демонстрирует также простой способ устранения влияния на титрование двуокиси углерода без применения какой-либо специальной аппаратуры.

## Пример 2. Микроопределение основных функций титрованием в водной среде

**Принцип.** Как показано в разделе III гл. 11, четвертичные аммониевые основания и алкиламины являются достаточно сильными основаниями и их можно титровать в водной среде растворами соляной или серной кислот. В уравнениях (2) и (3) приведены типичные для таких титрований реакции:



Алкиламины с длинными цепями, нерастворимые в воде, нужно перед титрованием растворить в изопропиловом спирте или диоксане.

**Аппаратура.** См. пример 1.

#### Реактивы

*Соляная кислота*, 0,01 н. (0,01 М) раствор. См. пример 1.

*Изопропиловый спирт*, нейтрализованный. Нейтрализацию изопропилового спирта проводят, если требуется, 0,01 н. соляной кислотой в присутствии метилового красного в качестве индикатора.

*Метиловый красный*, 0,1%-ный раствор в этиловом спирте. Растворяют 0,1 г индикатора в 100 мл 95%-ного этилового спирта.

*Образцы.* *н*-Бутиламин, т. кип. 78 °С; гексагидрат гидроксида тетраэтиламмония, т. пл. 55 °С (обычно в виде 10%-ного водного раствора).

**Выполнение анализа.** Точно отвешивают или отмеряют около 0,1 мг-экв образца и переносят в коническую колбу емкостью 50 мл. Добавляют 5 мл дистиллированной воды или нейтрализованного изопропилового спирта и 0,05 мл (2 капли) раствора метилового красного (см. примечание) и титруют 0,01 н. соляной кислотой до появления розовой окраски.

#### Расчеты

Эквивалент нейтрализации (э. н.) вычисляют по формуле:

$$\text{э. н.} = \frac{g \cdot 100}{V}$$

где *g* — навеска образца, мг; *V* — объем 0,01 н. соляной кислоты, пошедший на титрование, мл.

Вычисление содержания вещества в % см. в примере 1.

**Примечание.** Если нет метилового красного, то можно пользоваться фенолфталеном. При этом раствор анализируемого вещества обрабатывают небольшим избытком 0,01 н. соляной кислоты до исчезновения розовой окраски, затем анализируемый раствор нагревают на слабом пламени до кипения и титруют обратно 0,01 н. раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски (см. пример 1).

### Пример 3. Микроопределение основных функций титрованием в неводной среде

**Принцип.** Читателю следует обратиться к разделу I гл. 3 и разделу II гл. 11, где обсуждена ацидиметрия в неводной среде. Коротко принцип этого метода можно сформулировать следующим образом. Когда такое слабое основание, как, например, анилин, растворяют в слабокислой среде, например в уксусной кислоте (HAc), устанавливается равновесие:



Избыток уксусной кислоты сдвигает равновесие вправо. Поэтому, когда раствор титруют такой сильной кислотой, как хлорной,

растворенной в уксусной кислоте, ацетат-ион ведет себя как акцептор протонов:



Обычно рекомендуют применять уксусную кислоту в сочетании с неполярным растворителем, например хлороформом или бензолом, так как это позволяет получать более резкую конечную точку титрования. Некоторые очень слабые основания, которые в уксусной кислоте не дают удовлетворительных результатов, могут быть оттитрованы в среде, состоящей из уксусного ангидрида и уксусной кислоты. В этом случае нужно титровать при низкой температуре, чтобы избежать ацетилирования.

### Аппаратура

*Микробюретка.* Можно пользоваться любой подходящей микробюреткой (примечание 1). Лучше всего взять микробюретку с автоматической установкой нуля емкостью 10 мл и ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

*pH-метр.* Вполне пригоден бекмановский pH-метр модели «G» с обычным стеклянным электродом длиной 64 мм и выносным каломельным электродом такой же длины с полупроницаемой перегородкой.

*Магнитная мешалка.*

### Реактивы

*Хлорная кислота, 0,01 н. (0,01 M) раствор в уксусной кислоте.* Можно пользоваться продажным титрованным раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте (примечание 2). Если такого раствора нет, то его готовят, растворяя 0,85 мл 72%-ной хлорной кислоты в некотором количестве ледяной уксусной кислоты и разбавляя раствор до 1 л тем же растворителем.

*Хлорная кислота, 0,01 н. (0,01 M) раствор в диоксане.* Растворяют 0,85 мл 72%-ной хлорной кислоты в диоксане и разбавляют до 1 л тем же растворителем.

Титр приготовленного раствора хлорной кислоты устанавливают по эталонному бифталату калия. Пользуются той же микробюреткой (примечание 3) и методикой (уксусная кислота как растворитель), что и при определении оснований.

*Растворы индикаторов.* 0,1%-ный раствор кристаллического фиолетового в уксусной кислоте; 0,1%-ный раствор нейтрального красного в уксусной кислоте; 1%-ный раствор дибензальацетона в уксусной кислоте.

*Растворители.* Ледяная уксусная кислота, диоксан, хлороформ и уксусный ангидрид; все — ч. д. а.

*Образцы.* Для титрования в уксусной кислоте: глицин, т. разл. 233 °С; бруцин, т. пл. 178 °С; диэтиланилин, т. кип. 215 °С. Для титрования в уксусном ангидриде: кофеин, т. пл. 238 °С; мочеви́на, т. пл. 133 °С.

### Выполнение анализа

*Потенциометрическое титрование в уксусной кислоте.* В стакан емкостью 100 мл точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца, приливают 10 мл ледяной уксусной кислоты и, если нужно, нагревают на плитке до полного растворения навески. По охлаждении раствора до комнатной температуры добавляют 20 мл хлороформа, опускают размешиватель магнитной мешалки в стакан и ставят

его на магнитную мешалку, затем в раствор вводят электроды и начинают титровать 0,01 н. раствором хлорной кислоты в диоксане. Титрант приливают сначала большими порциями, записывая значения потенциала, соответствующие объему внесенного раствора кислоты (примечание 4). Вблизи точки эквивалентности титрант добавляют порциями по 0,02—0,05 мл. Титрование продолжают до тех пор, пока точка эквивалентности не будет значительно превзойдена. На этой стадии титрант снова добавляют большими порциями. Строят кривую зависимости потенциала от объема титранта и графически определяют точку эквивалентности. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

*Визуальное титрование в уксусной кислоте.* Точно взвешенную навеску образца около 0,1 мг-экв помещают в коническую колбу емкостью 125 мл и растворяют в 10 мл ледяной уксусной кислоты, как описано выше. Затем приливают 30 мл хлороформа и 0,1 мл (2 капли) раствора кристаллического фиолетового и титруют 0,01 н. раствором хлорной кислоты в диоксане до перехода фиолетовой окраски раствора в голубую. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

*Потенциометрическое титрование в уксусном ангидриде.* В стакан емкостью 100 мл точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца, приливают 5 мл уксусного ангидрида и, если нужно, нагревают до полного растворения навески. По охлаждению раствора добавляют еще 30 мл уксусного ангидрида и титруют 0,01 н. уксуснокислым раствором хлорной кислоты так же, как это описано для титрования в уксусной кислоте.

Для определения оснований, которые способны ацетилироваться уксусным ангидридом, например мочевины, рекомендуется следующая видоизмененная методика. Навеску образца растворяют в 5 мл уксусной кислоты и раствор охлаждают в ледяной бане. Одновременно охлаждают 30 мл уксусного ангидрида в бане, наполненной льдом с солью. Затем к охлажденному раствору образца в уксусной кислоте добавляют охлажденный уксусный ангидрид. Титрование проводят, как рекомендовано выше, не вынимая стакан с титруемым раствором из бани со льдом. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

*Визуальное титрование в уксусном ангидриде.* Точно взвешенную навеску образца около 0,01 мг-экв помещают в коническую колбу емкостью 125 мл и растворяют в 5 мл ледяной уксусной кислоты. Затем приливают 30 мл уксусного ангидрида, как это рекомендовано для потенциометрического титрования, добавляют 0,2 мл (4 капли) раствора подходящего индикатора и титруют 0,01 н. уксуснокислым раствором хлорной кислоты. При титровании кофеина применяют нейтральный красный, меняющий в точке эквивалентности свою окраску от розовой до голубой; при титровании мочевины применяют дибензальацетон, переходящий из бесцветного в желтый. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.



## Расчеты

Эквивалент нейтрализации (э. н.) вычисляют по формуле:

$$\text{э. н.} = \frac{g \cdot 100}{V_1}$$

где  $g$  — навеска образца, мг;  $V_1$  — объем раствора хлорной кислоты, пошедший на нейтрализацию, мл.

Содержание вещества в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot E \cdot 100}{g}$$

где  $V_2$  — объем раствора хлорной кислоты, пошедший на титрование в холодном опыте, мл;  $N$  — нормальность раствора хлорной кислоты;  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

### Примечания

*Примечание 1.* Необходимо применять прецизионно притертый тефлоновый кран, так как уксусная кислота растворяет смазки. Следует помнить, что уксусная кислота, попадая на руку (что возможно, если протекает кран), вызывает очень болезненное раздражение. В случае попадания кислоты на руку следует немедленно промыть пораженное место сначала водой, а затем 5%-ым раствором бикарбоната натрия.

*Примечание 2.* Так как для приготовления 1 л 0,01 н. раствора требуется только 0,85 мл 72%-ной хлорной кислоты, не следует приобретать ее в большом количестве, поскольку концентрированная хлорная кислота взрывоопасна и обладает сильным корродирующим действием.

*Примечание 3.* Все микробюретки и пипетки, имеющиеся в продаже, калиброваны для работы с водными растворами. Поэтому при работе в неводных средах надо обязательно пользоваться одной и той же мерной посудой как при установлении титра, так и для проводимых затем определений. Этим компенсируются ошибки измерения.

*Примечание 4.* Добиться устойчивого значения потенциала в неводных средах иногда бывает трудно. Поэтому, после того как произведен отсчет потенциала, раствор снова размешивают и еще раз производят отсчет. Равновесие можно считать достигнутым, если два отсчета различаются не больше, чем на 2 мв. Если рН-метр в серии титрований дает неустойчивые показания, то раствор в каломельном электроде следует заменить свежим насыщенным раствором хлорида калия, предварительно тщательно промыв электрод таким же раствором. Затем рН-метр нужно прокалибровать по стандартному буферному раствору.

**Обсуждение.** Проводя описанные выше анализы, аналитики учатся технике неводных потенциометрических титрований, которые более сложны, чем потенциометрические определения в водном растворе.

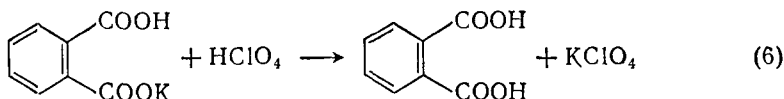
Приведенные методики применены для определения большинства аминов, алкалоидов и гетероциклических азотсодержащих соединений. Органические основания с константами диссоциации более чем  $10^{-12}$  можно титровать в уксусной кислоте. При константах, лежащих между  $10^{-12}$  и  $10^{-14}$ , в качестве растворителя применяют уксусный ангидрид.

Вода вредно влияет на ход кислотно-основных титрований в неводных средах. Это можно продемонстрировать на примере титрования бифталата калия (ч. д. а.) в уксусном ангидриде с добав-

лением различных количеств воды. Если содержание воды в титруемом растворе составляет 1%, то конечная точка титрования достаточно резко выражена, но точка эквивалентности наступает несколько раньше, чем следует. При содержании воды 2—5% все еще удается получать удовлетворительно выраженные конечные точки титрования, но их резкость уменьшается, так что обнаруживать их становится уже затруднительно; к тому же конечные точки появляются слишком рано, а потому результаты анализа оказываются заниженными на 2%. Если уксусному ангидриду, содержащему воду, дать постоять несколько дней, то резкость конечной точки титрования восстанавливается. Однако двухчасовая выдержка уксусного ангидрида, содержащего 5% воды, не дает желаемого эффекта. Эти факты следует иметь в виду при микротитровании растворов, приготовленных с такими органическими растворителями, в которых возможна примесь воды.

#### Пример 4. Микроопределение солей и некоторых сернистых соединений титрованием хлорной кислотой

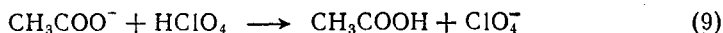
**Принцип.** Определение солей неводным титрованием хлорной кислотой обсуждается в разделе VIII-Г гл. 7 и разделе VII-Б-26 гл. 8. Например, бифталат калия реагирует с хлорной кислотой в соотношении 1 моль на 1 моль:



При титровании сульфата амина конечная точка титрования наступает в результате нейтрализации до бисульфата:



Перед титрованием солей аминов с галогенводородными кислотами надо обязательно прибавлять ацетат ртути. При этом образуется неионизирующий галогенид ртути и титрование сводится фактически к нейтрализации освободившегося ацетат-иона:



Некоторые сернистые соединения, такие, как тиомочевина и тиоурацил, не дающие при взаимодействии с хлорной кислотой заметной конечной точки титрования, тоже удается титровать после прибавления ацетата ртути. Механизм этой реакции не выяснен.

**Аппаратура.** См. пример 3.

#### Реактивы

*Хлорная кислота*, 0,01 н. (0,01 M) раствор в уксусной кислоте. См. пример 3.

*Хлорная кислота*, 0,01 н. (0,01 M) раствор в диоксане. См. пример 3.

*Бифталат калия*, ч. д. а., 0,01 н. (0,01 M) раствор в ледяной уксусной кислоте. В мерной колбе емкостью 100 мл растворяют 204,20 мг реактива в горячей

уксусной кислоте. После охлаждения раствора до комнатной температуре его разбавляют уксусной кислотой, доводя объем до метки.

*Ацетат ртути*, 3%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте. Растворяют 3 г ацетата ртути в 100 мл ледяной уксусной кислоты.

*Растворы индикаторов*, 0,1%-ный раствор кристаллического фиолетового в уксусной кислоте; 0,1%-ный раствор хианальдинового красного в уксусной кислоте.

*Растворители*. Ледяная уксусная кислота, хлороформ, диоксан, хлорбензол, бензол; все ч. д. а.

*Образцы*. Бифталат калия; фенамин сульфат  $[C_6H_5CH_2CH(NH_2)CH_3]_2 \cdot H_2SO_4$ , т. пл. 300 °С; тиамин \* гидрохлорид  $C_{12}H_{17}ClN_4OS \cdot HCl$ , т. разл. 248 °С; тиомочевина, т. пл. 178 °С; 2-тиоурацил  $C_4H_4N_2OS$  без определенной температуры плавления.

## Выполнение анализа

*Определение щелочных солей карбоновых кислот*. С помощью пробирки для взятия навесок (см. рис. 5.6) точно взвешивают около 0,1 мг-экв образца и переносят его в коническую колбу емкостью 50 мл. Навеску растворяют в 5 мл ледяной уксусной кислоты или другом указанном выше растворителе, нагревая, если требуется. По охлаждении раствора до комнатной температуры добавляют 0,1 мл (2 капли) раствора кристаллического фиолетового и титруют 0,01 н. раствором хлорной кислоты до перехода пурпурной окраски в голубую.

*Определение нитратов или сульфатов аминов*. Если вещество легко растворяется, то анализ проводят по описанной выше методике. Для менее растворимых соединений применяют технику обратного титрования. В коническую колбу емкостью 125 мл точно отвешивают не более 0,1 мг-экв образца. Приливают 10 мл ледяной уксусной кислоты и точно 10,00 мл 0,01 н. раствора хлорной кислоты. Присоединяют к колбе обратный холодильник и нагревают раствор на плитке до тех пор, пока навеска не растворится. По охлаждении раствора до комнатной температуры добавляют 2 капли раствора кристаллического фиолетового и замечают окраску раствора. Затем в колбу добавляют из пипетки или микробюретки точно измеренный объем (2—5 мл) 0,01 н. раствора бифталата калия (примечание 1), при этом окраска раствора должна измениться в ярко-пурпурную, и титруют содержимое колбы 0,01 н. раствором хлорной кислоты.

*Определение галогенидов аминов*. В коническую колбу емкостью 50 мл точно отвешивают около 0,1 мг-экв соли амина и приливают 5 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл раствора ацетата ртути. Когда навеска полностью растворится, добавляют 2 капли раствора кристаллического фиолетового и титруют смесь 0,01 н. раствором хлорной кислоты в диоксане.

*Определение тиомочевины*. В коническую колбу емкостью 40 мл с точностью до 1 мкг отвешивают 4—7 мг образца, приливают 5 мл

\* Витамин В<sub>1</sub>. — Прим. ред.

ледяной уксусной кислоты и 1 мл раствора ацетата ртути и нагревают до полного растворения навески. По охлаждении раствора приливают 2 капли раствора хинальдинового красного и титруют 0,01 н. уксуснокислым раствором хлорной кислоты до исчезновения розовой окраски (примечание 2).

**Определение 2-тиоурацила.** В коническую колбу емкостью 50 мл точно отвешивают около 10 мг образца, приливают 5 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл раствора ацетата ртути и перемешивают. Затем добавляют точно 10,00 мл 0,01 н. уксуснокислого раствора хлорной кислоты. Снова перемешивают и оставляют раствор на 10 мин. Затем добавляют 2 капли раствора хинальдинового красного и титруют 0,01 н. раствором бифталата калия до появления устойчивой розовой окраски.

**Расчеты.** См. пример 3.

#### Примечания

*Примечание 1.* Если нет готового титрованного раствора бифталата калия, то взвешивают точно 5—10 мг соли с помощью пробирки для взятия навесок, помещают в колбу и, если потребуется, нагревают на плитке до полного растворения навески.

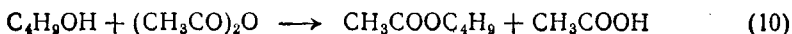
*Примечание 2.* В качестве индикатора можно пользоваться раствором кристаллического фиолетового. В этом случае конечная точка титрования считается достигнутой, когда пурпурная окраска переходит в зеленую.

**Обсуждение.** Начинающий аналитик при выполнении этих анализов обучается методу обратного титрования. Эта техника работы рекомендуется также при титровании аминокислот, которые плохо растворяются в уксусной кислоте и нейтральных растворителях.

Потенциометрическое титрование становится необходимым, если приходится иметь дело с окрашенным раствором. Однако желтые растворы иногда удается титровать и с визуальным индикатором. Например, пикраты аминов можно титровать уксуснокислым раствором хлорной кислоты с орацетовым голубым В в качестве индикатора. Желтая окраска пикрат-иона в сочетании с голубой индикатора приводит к зеленой окраске титруемого раствора. Последняя превращается в настоящую голубую, свойственную индикатору, немного раньше конечной точки титрования, которая обнаруживается по переходу окраски раствора в розовую.

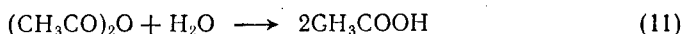
#### Пример 5. Микроопределение гидроксильной функции ацетилированием

**Принцип.** Наиболее общим методом микроопределения гидроксильной группы (см. раздел IV гл. 7) является ацетилирование уксусным ангидридом, взятым в избытке. В уравнении (10) эта реакция продемонстрирована на примере этерификации *n*-бутилового спирта:

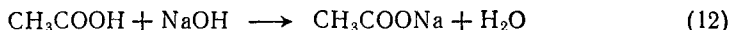


Если уксусный ангидрид используется вместе с пиридином, реакция проходит количественно и более быстро, так как образующаяся уксусная кислота соединяется с пиридином.

По завершению этерификации избыток уксусного ангидрида гидролизуют, прибавляя воду:



Общее количество уксусной кислоты в реакционной смеси определяют титрованием раствором гидроокиси натрия:



Другая методика, основанная на ацелировании гидроксильных групп за счет каталитического действия кислот при комнатной температуре, кратко описана в примечании 5.

### Аппаратура

*Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления шкалы 0,02 или 0,05 мл.

*Реакционные трубки.* Трубку изготовляют следующим образом. От легкоплавкой стеклянной трубки диаметром 6 мм отрезают кусок длиной 140 мм. Нагревают ее посередине, пока стекло сильно не размягчится, и быстро растягивают ее как можно сильнее. С помощью ножа для вскрывания ампул полученную трубку обрезают в двух местах там, где она сузилась примерно до 2 мм. Концы трубок нагревают в пламени, чтобы они запаялись и образовали круглое дно. Таким образом из взятого отрезка трубки получают две реакционные трубки длиной около 60 мм каждая. Одну трубку используют в анализе образца, другую — для холостого опыта.

*Капиллярные пипетки.* У медицинских капельниц оттягивают кончики или делают капиллярные пипетки из легкоплавких стеклянных трубок; на широкие концы пипеток надевают резиновые груши.

### Реактивы

*Ацелирующий реагент.* Смешивают 10 мл уксусного ангидрида (ч. д. а.) с 30 мл пиридина (ч. д. а.). Приготовленную смесь хранят в темной склянке с завинчивающейся крышкой (примечание 1).

*Гидроокись натрия, 0,05 н. (0,05 М) раствор* в этиловом спирте. Смешивают 2,8 мл насыщенного водного раствора гидроокиси натрия (см. пример 1) с 1 л 95%-ного этилового спирта. Таким образом получается приблизительно 0,05 н. спиртовой раствор гидроокиси натрия. Точную концентрацию определяют, титруя 1 мл этого раствора 0,01 н. титрованным раствором соляной кислоты.

*Гидроокись натрия, 0,01 н. (0,01 М) водный раствор.* См. пример 1.

*Смешанный индикатор.* Готовят 0,1%-ный нейтральный водный раствор крезолового красного, прибавляя 26 мл 0,01 н. водного раствора гидроокиси натрия к 100 мг индикатора и разбавляя до 100 мл. Так же приготавливают 0,1%-ный раствор тимолового синего, прибавляя 22 мл 0,01 н. водного раствора гидроокиси натрия к 100 мг индикатора и разбавляя до 100 мл. Для получения смешанного индикатора 10 мл 0,1%-ного раствора крезолового красного приливают к 30 мл 0,1%-ного раствора тимолового синего. Контролируют pH смеси и, если это необходимо, нейтрализуют с помощью 0,01 н. раствора гидроокиси натрия или 0,01 н. соляной кислоты.

*Образцы.* *n*-Бутиловый спирт, т. кип. 117 °С; циклогексанол, т. кип. 161 °С (перегнаный над безводной окисью кальция); фенол, т. пл. 41 °С.

**Выполнение анализа.** Анализ состоит из следующих стадий: подготовка образца, ацелирование и титрование реакционного раствора,

Образец подготавливают следующим образом. Реакционную трубку помещают в маленький химический стакан или еще лучше в углубление небольшой подставки (см. рис. 5.8 б) и взвешивают с точностью до 0,01 мг. Навеску фенола (около 0,1 мг-экв) вносят в реакционную трубку при помощи капилляра с поршнем (см. рис. 5.7), а жидкий образец — с помощью капиллярной пипетки. Необходимо убедиться в том, что образец помещен на дно реакционной трубки и вещество нигде не коснулось стенок трубки в ее верхней части. Затем точно взвешивают трубку с образцом. При помощи другой капиллярной пипетки вносят ацетилирующий реагент, взятый в избытке 100—200% мол., около 75 мг (примечание 2). Снова взвешивают трубку с точностью до 0,01 мг. После этого трубку быстро запаивают с помощью узкого пламени (см. рис. 5.18).

Так же готовят другую реакционную трубку для проведения холостого опыта; в нее помещают то же точно взвешенное количество ацетилирующего реагента без навески анализируемого образца.

Содержимое каждой реакционной трубки тщательно перемешивают, для чего запаивную трубку перевертывают несколько раз вверх дном. Затем трубки помещают в стакан с водой и кипятят 1 ч. После этого трубки вынимают из бани и охлаждают до комнатной температуры.

Вскрывают трубку, для чего ножом для стекла делают царапину на верхней части запаивной трубки и касаются царапины концом нагретой стеклянной палочки, чтобы образовалась трещина. Верхний конец трубки бросают в коническую колбу емкостью 50 мл, содержащую 5 мл дистиллированной воды. Аккуратно переливают содержимое трубки в ту же колбу. Трубку ополаскивают дистиллированной водой (1 мл) и промывные воды сливают в колбу. Затем ножом для стекла делают царапину вблизи дна трубки, подносят к ней горячую стеклянную палочку и дно и среднюю часть трубки бросают в колбу. Жидкость перемешивают, вращая колбу для обеспечения полноты гидролиза уксусного ангидрида, добавляют 0,08 мл (2 капли) смешанного индикатора (примечание 3) и титруют 0,05 н. спиртовым раствором гидроокиси натрия до перехода желтой окраски раствора в голубую (примечание 4).

## Расчеты

Содержание гидроксильной группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(a - V_1) \cdot N \cdot 17,01 \cdot 100}{g}$$

где  $a = V_2 \cdot g_1 / g_2$ ;  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора гидроокиси натрия, пошедший на титрование в анализе с образцом и в холостом опыте соответственно, мл;  $N$  — нормальность раствора гидроокиси натрия;  $g_1$  и  $g_2$  — количество ацетилирующего реагента, взятого для анализа образца и для холостого опыта соответственно, мг;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(a - V_1) \cdot N \cdot E \cdot 100}{g}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

### Примечания

*Примечание 1.* Скорость ацетилирования значительно возрастает при добавлении в ацетилирующий реагент небольшого количества хлорной кислоты (см. примечание 5). Однако реагент при этом становится малостабильным, что затрудняет получение воспроизводимых результатов.

*Примечание 2.* Для многократных определений в стандартных анализах удобнее точно измерять ацетилирующий реагент по объему с помощью микрошприца.

*Примечание 3.* В качестве индикатора можно применить и фенолфталеин (см. пример 1).

*Примечание 4.* Чтобы получить высокую точность определения, рекомендуется добавлять сначала точно измеренный объем (например, 8,00 мл) 0,05 н. спиртового раствора гидроокиси натрия, чтобы нейтрализовать большую часть (около 90%) уксусной кислоты, а затем доводить титрование до конца 0,01 н. водным раствором гидроокиси натрия. В начале титрования нужно применять 0,05 н. титрант, так как в холостой пробе содержится 0,2—0,3 ммоль уксусного ангидрида, что соответствует 40—60 мл 0,01 н. раствора гидроокиси натрия.

*Примечание 5.* Катализируемое кислотой ацетилирование гидроксильной группы при комнатной температуре [G. H. Schenck, M. Santiago, *Microchem. J.*, 6, 77 (1962)] проводят 0,06 М раствором уксусного ангидрида в безводном этилацетате, добавив немного хлорной кислоты в качестве катализатора. 0,06 М раствор уксусного ангидрида готовят смешиванием 0,40 мл уксусного ангидрида с 50 мл абсолютно сухого (высушенного над  $K_2CO_3$  или  $P_2O_5$ ) этилацетата. Затем к этой смеси добавляют 0,03 мл 72%-ной хлорной кислоты. Этот раствор нужно готовить заново ежедневно. Точно взвешенную навеску, содержащую около 0,05—0,1 мг-экв гидроксильной группы, помещают в склянку с притертой пробкой емкостью 50—125 мл и приливают 5 мл приготовленного раствора уксусного ангидрида. Реакционную смесь встряхивают в течение нескольких секунд и оставляют на 20 мин. Затем приливают 0,5 мл дистиллированной воды и 4,5 мл пиридина и оставляют еще на 10 мин. Добавляют 4 капли смешанного индикатора и титруют 0,05 н. раствором гидроокиси натрия. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

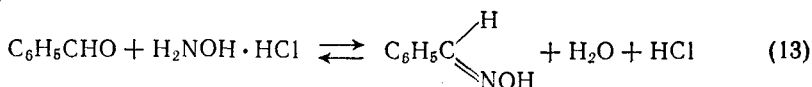
**Обсуждение.** Метод применим для определения алифатических спиртов и фенолов. Исключение составляют третичные спирты и 2,4,6-тризамещенные фенолы, которые реагируют незначительно. Определению мешают первичные и вторичные амины. Присутствие альдегидов низкого молекулярного веса также может исказить результаты анализа.

На этих анализах начинающий аналитик обучается технике выполнения количественных реакций в запаянных трубках, а также приему использования индикатора для маскирования окраски раствора.

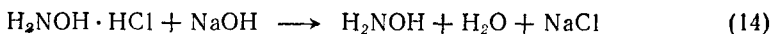
Легкоплавкое стекло может содержать ингредиенты, реагирующие с уксусным ангидридом. Поэтому изготовление реакционных трубок для анализа образца и холостого опыта из одного отрезка стеклянной трубки компенсирует эту ошибку.

## Пример 6. Полумикроопределение карбонильной функции оксимированием

**Принцип.** Альдегиды и кетоны можно определять с помощью реакции оксимирования (см. раздел VI-Б-1-а гл. 6), основанной на действии свободного гидроксилamina или его солей. В качестве примера приведена реакция между бензальдегидом и гидрохлоридом гидроксилamina:

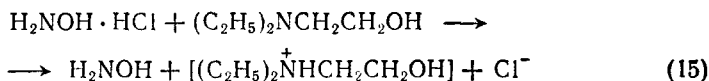


*Реакция в водной среде.* Если применить свободный гидроксилamin, реакция оксимирования проходит намного быстрее. Однако этот реактив очень нестойк. Для получения раствора реактива, содержащего свободный гидроксилamin, используется прием полунейтрализации гидрохлорида гидроксилamina сильным основанием:



Полученный раствор не очень устойчив, но все же более стоек, чем свободный гидроксилamin. Реакция оксимирования при использовании такого раствора протекает со свободным гидроксилaminом. По окончании оксимирования определяют уменьшение щелочности реакционной смеси титрованием кислотой (см. также примечание 1).

*Реакция в неводной среде.* Как показывает уравнение (13), реакции оксимирования должно способствовать удаление образующейся воды. Поэтому целесообразно для получения раствора реактива по методу полунейтрализации брать органический амин и проводить оксимирование в неводной среде. Выбираемый амин должен быть достаточно сильным основанием, чтобы реакция по уравнению (15) шла вправо (см. ниже); быть третичным амином, чтобы избежать побочных реакций, и давать гидрохлорид, растворимый в используемом органическом растворителе. Всем этим требованиям удовлетворяет N-диэтилэтанолamin:



Оксимирование в этом случае также протекает со свободным гидроксилaminом. Изменение основности реакционной смеси по окончании оксимирования определяют титрованием хлорной кислотой в неводной среде.

### Аппаратура

*Микробюретки* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

**Реактивы для анализа в водной среде**

*Гидроокись натрия*, 0,75 M спиртовой раствор. Растворяют 42,0 г 50%-ного водного раствора гидроокиси натрия в 688 мл 95%-ного этилового спирта.



**Гидроксиламин**, раствор. 40,0 г гидрохлорида гидроксиламина растворяют в 80 мл воды, затем разбавляют до 1 л этиловым спиртом и добавляют 400 мл 0,75 М спиртового раствора гидроокиси натрия и 10 мл раствора бромфенолового синего в качестве индикатора.

**Соляная кислота**, 0,1 н. (0,1 М) раствор. Можно применять продажный 0,1 н. титрованный раствор соляной кислоты. Приблизительно 0,1 н. раствор кислоты можно приготовить, разбавив 8,5 мл концентрированной соляной кислоты (ч. д. а.) до 1 л дистиллированной водой. Точную концентрацию раствора определяют титрованием 1,00 мл кислоты 0,01 н. титрованным раствором гидроокиси натрия.

**Бромкрезоловый синий**, 0,4%-ный раствор в этиловом спирте. Растворяют 200 мг индикатора в 50 мл 95%-ного этилового спирта.

### Реактивы для анализа в неводной среде

**Растворители.** Изопропиловый спирт, метилцеллозольв и метанол, все ч. д. а. **Трис(оксиметил)аминометан**, эталонный.

**Гидрохлорид гидроксиламина**, 0,2 М раствор. Растворяют 13,9 г чистой соли в 300 мл безводного метанола и разбавляют до 1 л изопропиловым спиртом.

**N-Диэтилэтанолламин**, 0,1 М раствор. Растворяют 11,7 г реактива в изопропиловом спирте и доводят объем раствора до 1 л.

**Хлорная кислота**, 0,1 н. (0,1 М) раствор в метилцеллозольве. В мерную колбу емкостью 1 л вводят 8,5 мл 70%-ной хлорной кислоты и доводят объем раствора до метки метилцеллозольвом. Титр полученного раствора определяют по трис(оксиметил)аминометану следующим образом. В коническую колбу емкостью 125 мл отвешивают около 100 мг эталонного реактива с точностью до 0,01 мг и навеску растворяют в 20 мл метанола. Добавляют 0,08—0,1 мл (2 капли) раствора индикатора желтый Марциуса\* и титруют хлорной кислотой до перехода желтой окраски раствора в серо-голубую.

**Желтый Марциуса**, раствор 66 мг индикатора и 4 мг метилового фиолетового растворяют в 95%-ном этиловом спирте и разбавляют до 50 мл.

**Образцы.** Ванилин, т. пл. 81 °С; *n*-нитробензальдегид, т. пл. 106 °С; бензальдегид, т. кип. 179 °С; метилбутилкетон, т. кип. 127 °С.

### Выполнение анализа

**Титрование в водной среде.** В коническую колбу емкостью 50 мл точно отвешивают около 0,5 мг-экв образца, приливают пипеткой 10,00 мл раствора гидроксиламина, перемешивают до полного растворения навески и оставляют раствор на 30 мин (примечание 2). Когда оксимирование закончится, реакционную смесь титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода голубой окраски раствора в чисто-желтую. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

**Титрование в неводной среде.** В коническую колбу емкостью 125 мл точно отвешивают около 0,5 мг-экв образца, приливают пипеткой 10,00 мл раствора N-диэтилэтанолламина и 10,00 мл раствора гидрохлорида гидроксиламина (обязательно в указанной последовательности), тщательно перемешивают и оставляют раствор на 30 мин (примечание 2). Затем добавляют 2 капли раствора индикатора желтый Марциуса и титруют 0,1 н. раствором хлорной кислоты в метилцеллозольве до перехода желтой окраски раствора в серо-голубую. Так же подготавливают и проводят холостой опыт.

\* Кальциевая соль нафталинового желтого. — Прим. ред.

## Расчеты

Нормальность ( $N$ ) раствора хлорной кислоты вычисляют по формуле:

$$N = \frac{g_1}{V_1 \cdot 121,14}$$

где  $g_1$  — навеска трис(оксиметил)аминометана, *мг*;  $V_1$  — объем приблизительно 0,1 н. раствора хлорной кислоты, пошедший на титрование, *мл*.

Содержание карбонильной группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(V_2 - V_3) \cdot N \cdot 28,01 \cdot 100}{g_2}$$

где  $V_2$  и  $V_3$  — объем титрованного раствора хлорной кислоты, пошедший на титрование в анализе с образцом и в холостом опыте соответственно, *мл*;  $g_2$  — навеска образца, *мг*.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(V_2 - V_3) \cdot N \cdot E \cdot 100}{g_2}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, *мг*.

### Примечания

*Примечание 1.* При анализе в макромасштабе с навесками карбонилсодержащего соединения порядка 5—10 *мг-экв* можно проводить прямое титрование свободной соляной кислоты, добавив в реактив некоторое количество пиридина. Однако если навеска уменьшена до 1 *мг-экв*, то получаются неудовлетворительные результаты.

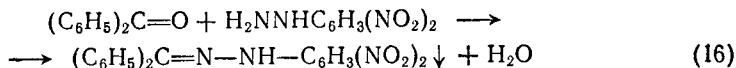
*Примечание 2.* Если при комнатной температуре оксимирование проходит не количественно, колбу с реакционной смесью помещают на 1 ч в водяную баню, нагретую до 70 °С. Затем охлаждают до комнатной температуры и титруют.

**Обсуждение.** Эти определения демонстрируют трудность перехода от макрометодов к микрометодам. Методика полумикроопределения карбонилсодержащих соединений, в которой используются навески порядка 0,5 *мг-экв*, является нижним пределом применимости метода оксимирования. При навесках 0,1 *мг-экв* с использованием 0,01 н. раствора титранта получаются неустойчивые результаты.

### Пример 7. Микроопределение карбонильной функции по образованию гидразона

**Принцип.** Большинство карбонилсодержащих соединений в подходящих условиях образует нерастворимые 2,4-динитрофенилгидразоны (см. раздел VI-Б-1-б гл. 6). Реакцию обычно катализируют кислотой. Однако сильнокислые растворы не благоприятны для образования гидразонов, поскольку последние могут гидролизываться в кислой среде. Поэтому для обеспечения необходимой кислотности при реакции между 2,4-динитрофенилгидразином и карбонильной группой рекомендуется кислота умеренной силы,

например щавелевая. Реакция представлена на примере образования 2,4-динитрофенилгидразона бензофенона:



Выпадающий в осадок гидразон отделяют фильтрованием, промывают, сушат и взвешивают.

### Аппаратура

*Реакционная трубка.* Используют пробирку внутренним диаметром 23 мм, длиной 100 мм и емкостью 35 мл.

*Фильтровальная палочка* длиной 120 мм (см. рис. 5.21). Ее изготавливают из стеклянной трубки диаметром 4 мм (внутренний диаметр 2 мм), сделав капиллярное сужение примерно на расстоянии 10 мм от нижнего конца. В нижний конец фильтровальной палочки вставляют ролик из фильтровальной бумаги так, чтобы он выступал на 1 мм за край палочки.

*Химический стакан* емкостью 30 мл.

### Реактивы

*2,4-Динитрофенилгидразин*, х. ч., раствор. В мерную колбу емкостью 100 мл (примечание 1) отвешивают 0,1 г щавелевой кислоты (х. ч.) и 0,02 г 2,4-динитрофенилгидразина и приливают до метки метанол. Колбу закрывают пробкой и энергично перемешивают содержимое. Дают осесть нерастворившейся части на дно. Для анализа берут пипеткой сверху совершенно прозрачную жидкость; фильтрование не требуется.

*Растворитель.* Метанол, ч. д. а.

*Образцы.* Бензофенон, т. пл. 48 °С; ванилин, т. пл. 81 °С; прогестерон, т. пл. 127 °С.

**Выполнение анализа.** Анализ состоит из стадий: взятие навески образца, осаждение гидразона, фильтрование, сушка и взвешивание осадка.

Навеску образца берут следующим образом. Чистую сухую реакционную трубку и фильтровальную палочку помещают в стакан и ставят его на левую чашку полумикровесов. Для уравновешивания на правую чашку ставят такой же стакан емкостью 30 мл и пробирку и добавляют свинцовую дробь, пока обе чашки не уравновесятся при положении рейтера на рейтерной шкале между 0 и 5 мг (примечание 2). Взвешивание производят с точностью до 0,01 мг. Если анализируемое вещество твердое, то его вносят непосредственно в реакционную трубку с помощью микрошпателя. Если вещество полутвердое или маслообразное, пользуются микролодочкой (см. рис. 5.5), которую уравновешивают вместе со стаканом. После взвешивания микролодочку с навеской вставляют в реакционную трубку. Если вещество представляет собой легкокипящую жидкость, то пользуются микробюксом с притертой пробкой (см. рис. 5.10). После взвешивания микробюкс с навеской осторожно опускают по стенке в реакционную трубку и с помощью проволочного крючка вынимают из него пробку. Затем в реакционную трубку, не вынимая ее из стакана, приливают 4 мл метанола и 20 мл раствора 2,4-динитрофенилгидразина и тщательно пере-

мешивают содержимое, вращая трубку. Через 15 мин после появления осадка вынимают реакционную трубку из стакана и помещают ее в баню со льдом на 1 ч или до тех пор, пока осадок не соберется на дне. Затем реакционную трубку вынимают из бани, вытирают ее снаружи и снова ставят в стакан. При помощи резиновой трубки фильтровальную палочку соединяют с сифоном, ведущим к сосуду для сбора фильтрата (см. рис. 5.21), погружают фильтровальную палочку в раствор так, чтобы фильтр был как раз над осадком, и отсасывают находящуюся над ним жидкость. Оставшийся в реакционной трубке осадок отмывают от свободного 2,4-динитрофенилгидразина небольшими количествами водно-метанольной смеси (1:1). Промывание считают законченным, когда жидкость, проходящая через сифон, становится бесцветной. Затем убирают резиновую трубку и вытирают конец фильтровальной палочки, который соприкасался с резиной.

Осадок, фильтровальную палочку, реакционную трубку и стакан сушат при 75°C и взвешивают с точностью до 0,01 мг.

### Расчеты

Содержание карбонильной группы в % ( $X_1$ ) вычисляют (примечание 3) по формуле:

$$X_1 = \frac{g_2 \cdot 28,01 \cdot 100}{g_1 \cdot M_1}$$

где  $g_1$  — навеска образца, мг;  $g_2$  — масса осадка, мг;  $M_1$  — масса 1 моль гидразона, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{g_2 \cdot M_2 \cdot 100}{g_1 \cdot M_1}$$

где  $M_2$  — масса 1 моль вещества, мг.

### Примечания

*Примечание 1.* Нецелесообразно готовить большие количества раствора реактива, поскольку он плохо сохраняется при длительном стоянии на воздухе.

*Примечание 2.* При взвешивании на одночашечных весах противовес не нужен. В этом случае общая масса должна устанавливаться с точностью до 0,01 мг.

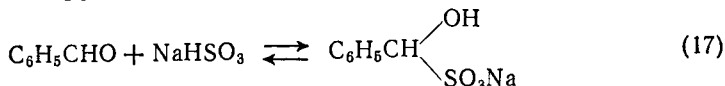
*Примечание 3.* Формула применима только для известных карбонильных соединений, так как в нее входит масса 1 моль выделяемого гидразона. Если эмпирическая формула анализируемого соединения неизвестна, то осадок после взвешивания можно проанализировать на азот (см. пример 35) или на нитро-группу (см. пример 37). Процентное содержание карбонильной группы затем рассчитывается по числу потребленных эквивалентов 2,4-динитрофенилгидразина.

**Обсуждение.** Эта методика демонстрирует весовой микроанализ. Преимущество ее состоит в большом весовом факторе для 2,4-динитрофенилгидразона. Следовательно, для точного определения 0,1 мг-экв карбонильной группы можно обойтись полумикровесами, дающими возможность взвешивать с точностью до 0,01 мг.

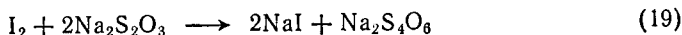
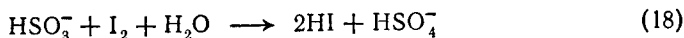
При применении техники обратного фильтрования достаточно только трех взвешиваний. Это более удобно и целесообразно, чем метод четырех взвешиваний, обычно применяемый в макрометодах весового анализа.

### Пример 8. Полумикроопределение альдегидов и метилкетонов присоединением бисульфита натрия

**Принцип.** Альдегиды и метилкетоны образуют с бисульфитом натрия продукты присоединения (см. раздел VI-Б-2-а гл. 6). Так, бензальдегид реагирует следующим образом:



Кроме природы карбонилсодержащего соединения на положение равновесия этой обратимой реакции влияют рН реакционной смеси, температура, концентрация раствора и избыток реагента. Если найдены такие условия, при которых реакция почти целиком сдвинута вправо, то избыток бисульфит-ионов в растворе можно определять иодометрически как прямым титрованием раствором иода [см. ниже уравнение (18)], так и обратным, добавив известный объем раствора иода и оттитровав его избыток 0,05 н. раствором тиосульфата натрия:



#### Аппаратура

*Микробюретки* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл (примечание 1).

*Колба для иодирования* \* емкостью 125 мл.

#### Реактивы

*Бисульфит натрия*, ч. д. а., приблизительно 0,3 М раствор. Растворяют 3,1 г реактива в 100 мл дистиллированной воды (примечание 2).

*Иод*, 0,1 н. (0,05 М) раствор. Можно применять продажный титрованный 0,1 н. раствор иода. Если такого раствора нет, то его готовят следующим образом. В мерную колбу емкостью 1 л отвешивают 12,691 г свежесублимированного иода, вносят 40 г иодида калия и небольшое количество воды и размешивают до тех пор, пока иод не растворится. Затем доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Титр полученного раствора определяют с помощью 0,1 н. раствора тиосульфата натрия или по мышьяковистой кислоте ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , эталонная).

*Тиосульфат натрия*, 0,1 н. (0,1 М) раствор. Можно применять продажный титрованный 0,1 н. раствор тиосульфата натрия. Если такого раствора нет, то его готовят, растворяя 24,819 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в воде и разбавляя затем до 1 л.

*Крахмал*, 0,5%-ный раствор. Растворяют 0,5 г растворимого крахмала в 100 мл кипящей воды. Прежде чем пользоваться раствором, его охлаждают до комнатной температуры.

*Образцы.* Бензальдегид, т. кип. 179 °С; формальдегид (водный раствор); ацетоацетанилид, т. пл. 85 °С.

\* Колба коническая с удлиненным и развернутым в виде воронки горлом и притертой пустотелой пробкой, имеющей длинную ручку. — *Прим. ред.*

## Выполнение анализа

*Прямое титрование.* В колбу для иодирования точно отвешивают образец в таком количестве, чтобы он содержал 0,3—0,5 мг-экв карбонильной группы (примечание 3). Добавляют 5,00 мл раствора бисульфата натрия, а затем 5,00 мл дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой, перемешивают содержимое и оставляют на 1 ч. Затем приливают 0,5 мл раствора крахмала и титруют по возможности быстро 0,1 н. раствором иода до появления голубой окраски. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

*Обратное титрование.* Подготавливают пробу и холостой опыт, как описано в первом способе, и растворы оставляют на 1 ч. Затем приливают из бюретки 0,1 н. раствор иода, непрерывно размешивая содержимое колбы вращательным движением, пока не начнет появляться бледно-желтая окраска. После этого приливают еще приблизительно 1 мл 0,1 н. раствора иода так, чтобы уровень в бюретке был точно доведен до какого-либо деления. Колбу закрывают и перемешивают вращательным движением в течение 1 мин. Избыток иода оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, при этом сначала титруют без индикатора до тех пор, пока раствор не станет бледно-желтым, а затем добавляют 1 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения голубой окраски.

### Расчеты

Содержание карбонильной группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) N \cdot 28,01 \cdot 100}{g \cdot 2}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора иода, пошедший на титрование в анализе с образцом и в холостом опыте соответственно, мл;  $N$  — нормальность раствора иода;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot E \cdot 100}{g \cdot 2}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

### Примечания

*Примечание 1.* На каждое определение расходуется более 10 мл титрованного раствора иода. Поскольку успех определения зависит от разницы между результатами титрования в опыте с образцом и в холостом опыте, точность при работе с бюреткой на 10 мл выше, чем с обычной бюреткой емкостью 50 мл.

*Примечание 2.* Не рекомендуется готовить большие количества раствора бисульфита натрия, поскольку этот реагент нестабилен.

*Примечание 3.* Выражение 1 мг-экв карбонильной группы означает массу в мг соединения, содержащего одну карбонильную группу, а не массу соединения, на которое расходуется 10 мл 0,1 н. раствора иода. В данном случае на 1 мг-экв карбонильной группы требуется 20 мл 0,1 н. раствора иода. Следовательно, в знаменателе формулы для расчета содержания карбонильной группы или анализируемого вещества должен появиться множитель 2,

**Обсуждение.** Важно проводить холостой опыт и анализ с образцом строго одинаково, так как даже незначительные различия могут привести к большим ошибкам. Быстрое титрование необходимо, так как альдегиды легко окисляются иодом.

Эти методики могут быть использованы и для анализа в микромасштабе. Однако в связи с упомянутыми выше трудностями неопытный работник может и не получить удовлетворительных результатов при работе с навесками порядка 0,1 мг-экв.

### **Пример 9. Колориметрическое определение формальдегида действием хромотроповой кислоты**

**Принцип.** Формальдегид дает пурпурное окрашивание при действии хромотроповой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты (см. раздел VI-B гл. 6). Эта реакция, химизм которой пока не выяснен, составляет основу специфического метода определения формальдегида.

#### **Аппаратура**

*Реакционные пробирки.* Применяют пробирки (22 × 175 мм) с притертыми стеклянными пробками.

*Спектрофотометр.* Бекмановский спектрофотометр модель D или любого другого типа для работы в видимой области спектра (примечание 1).

#### **Реактивы**

*Хромотроповая кислота* (динатриевая соль 4,5-диокси-нафталин-2,7-дисульфокислоты), 10%-ный раствор. Растворяют 2 г реактива в 20 мл дистиллированной воды.

*Серная кислота*, х. ч., концентрированная.

*Образец.* Формальдегид (водный раствор).

#### **Выполнение анализа**

*Калибровочный график.* Готовят водный раствор формальдегида, содержащий 100 мкг/мл вещества. Отмеряют 1,00; 1,20; 1,40; 1,60; 1,80 и 2,00 мл соответственно в шесть реакционных пробирок. В каждую из них приливают по 1,00 мл раствора хромотроповой кислоты и перемешивают. Затем осторожно вдоль стенки вводят по 10 мл концентрированной серной кислоты. Закрывают пробирку пробкой и размещают содержимое вращательным движением. Все шесть пробирок помещают в кипящую водяную баню на 30 мин. Затем вынимают пробирки из бани и после охлаждения до комнатной температуры количественно переносят содержимое каждой пробирки в отдельную мерную колбу емкостью 100 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Измеряют коэффициент пропускания растворов при 570 нм и строят график зависимости коэффициента пропускания от концентрации формальдегида. Должна получиться прямая, не обязательно проходящая через начало координат.

**Анализ.** Точно отмеряют аликвотную часть водного раствора анализируемого вещества так, чтобы содержание формальдегида в ней было 100—200 *мкг* при объеме 1—2 *мл*, и переносят ее в реакционную пробирку. Далее действуют точно так же, как и при подготовке калибровочного графика. Коэффициент пропускания полученного раствора определяют, пользуясь тем же спектрофотометром. Количество формальдегида находят по калибровочному графику (примечание 2).

### Расчеты

Содержание формальдегида в % (*X*) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot a \cdot 100}{V_2 \cdot g}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем приготовленного раствора формальдегида и объем аликвотной части раствора, взятой на анализ, соответственно, *мл*;  $a$  — содержание формальдегида в колориметрируемом растворе, найденное по калибровочному графику, *мг*;  $g$  — навеска образца, *мг*.

### Примечания

**Примечание 1.** Если нет спектрофотометра, то можно воспользоваться колориметрией, но результаты получаются менее точные. В этом случае обходятся без калибровочного графика, а сравнивают пробу с одним или несколькими стандартными растворами, приготовленными тем же способом.

**Примечание 2.** Так как раствор хромотроповой кислоты не особенно устойчив, то интенсивность окраски анализируемого раствора может изменяться по мере старения раствора реактива. Однако нет необходимости строить новый калибровочный график для каждой серии определений. Уравнение первичного калибровочного графика (прямой линии) можно вывести по углу ее наклона к оси абсцисс и точки пересечения с осью ординат. Проводя при каждой серии определений один анализ с раствором формальдегида известной концентрации, можно установить смещение кривой и внести соответствующую поправку.

**Обсуждение.** Этот анализ демонстрирует применение колориметрических методов определения известных соединений. Для этого необходимо иметь чистое соединение (или образец известной степени чистоты).

Колориметрическими методами редко можно пользоваться для прямых определений в масштабе 0,1 *мг-экв*. Если, например, содержание формальдегида достигает 0,1 *мг-экв* (3 *мг*), то для получения пурпурного окрашивания необходимо разбавить раствор образца до 25,00 *мл* и брать аликвотную часть объемом 1,00 *мл*.

### Пример 10. Микроопределение метилendioкси-функции разложением сильной кислотой

**Принцип.** Как указано в разделе V гл. 7, метилendioкси-группа разлагается сильными кислотами с образованием одного эквивалента формальдегида. Например, бисметилendioксипроизводные кортизона дают при нагревании с серной кислотой два эквивалента формальдегида, который можно определить колориметрически с хромотроповой кислотой.



## Аппаратура. Спектрофотометр.

### Реактивы

*Хромотроповая кислота*, 2%-ный раствор. Растворяют 2 г реактива в 100 мл дистиллированной воды.

*Серная кислота*, х. ч., концентрированная.

*Образец*. Бис(метилендиокси)кортизон.

**Выполнение анализа.** В мерную колбу емкостью 100 мл точно отвешивают около 4 мг образца, растворяют навеску в 20 мл 95%-ного этилового спирта и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Аликвотные части раствора объемом по 1,00 мл переносят в три мерные колбы емкостью 10 мл и помещают колбы в баню со льдом. Добавляют по 5 капель раствора хромотроповой кислоты, а затем по 4 мл концентрированной серной кислоты. Растворы нагревают на водяной бане до 65°C один 5 мин, второй 20 мин и третий 120 мин (примечание). После нагревания колбы переносят в баню со льдом и доводят объемы растворов до метки дистиллированной водой. Измеряют коэффициенты пропускания этих растворов при 570 нм, сопоставляя с холостыми пробами в одинаковых условиях, и с помощью калибровочного графика (см. пример 9) определяют количество формальдегида в каждой колбе. Если результаты в двух пробах из трех совпадут, отщепление формальдегида считают полным. В противном случае проводят анализ с более продолжительными периодами нагревания.

**Расчет.** Содержание метилендиокси-группы в % (X) вычисляют по формуле:

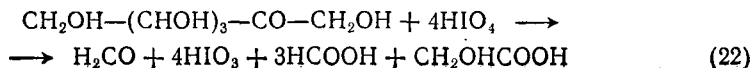
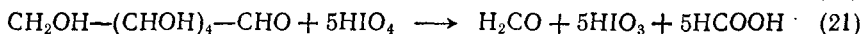
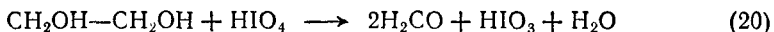
$$X = \frac{a \cdot 46,03 \cdot 100}{g \cdot 30,03}$$

где *a* — содержание формальдегида в колориметрируемом растворе, найденное по калибровочному графику, мг; *g* — навеска образца, мг.

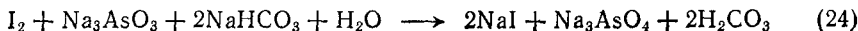
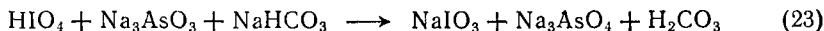
**Примечание.** В связи с неодинаковыми скоростями гидролиза разных соединений рекомендуется проводить реакцию в течение различных отрезков времени. Некоторые стероиды надо нагревать 2 ч, чтобы полностью гидролизовать содержащиеся в них метилендиокси-группы.

### Пример 11. Микроопределение 1,2-гликолей и углеводов периодатным окислением

**Принцип.** Применение иодной кислоты в органическом анализе обсуждено в разделе VII-Б-1 гл. 6 и разделе IV-В-1 гл. 7. Как показано в уравнениях (20) — (22), 1 моль 1,2-гликоля потребляет 1 моль иодной кислоты, глюкоза 5 моль, а фруктоза 4 моль:



Методика, описанная ниже, включает: 1) обработку навески образца отмеренным количеством иодной кислоты, 2) частичную нейтрализацию раствора, после того как окисление доведено до конца, 3) введение известного объема 0,06 н. раствора арсенита натрия [уравнение (23)] и 4) титрование избытка арсенита натрия 0,025 н. раствором иода с крахмалом в качестве индикатора [уравнение (24)].



### Аппаратура

*Микробюретка* \* типа Коха емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,5 мл. *Реакционная колба*. Применяют коническую колбу емкостью 75 мл с притертой пробкой или колбу для иодирования емкостью 125 мл.

*Магнитная мешалка*.

### Реактивы

*Иодная кислота*. 0,1 н. (0,05 М) раствор. В стеклянный стакан емкостью 800 мл отвешивают 11,501 г метапериодата калия ( $\text{KIO}_4$ ), приливают 400 мл дистиллированной воды и 100 мл 1 н. серной кислоты, размешивают и, если необходимо, нагревают до полного растворения навески. Полученный раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л и после охлаждения до комнатной температуры доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

*Арсенит натрия*, 0,06 н. (0,03 М) раствор. В коническую колбу емкостью 250 мл точно отвешивают 2,9673 г трехоксида мышьяка (эталонной), приливают 60 мл 1 н. раствора гидроксида натрия и нагревают до полного растворения навески. Затем добавляют 100 мл дистиллированной воды и 2 капли раствора фенолфталеина, нейтрализуют раствор 3 н. соляной кислотой и дают ее избыток в 2 капли. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 л и после охлаждения до комнатной температуры объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

*Иод*, 0,025 н. (0,0125 М) раствор. В мерную колбу емкостью 1 л точно отвешивают 3,1728 г иода (дважды сублимированного). Обмывают горло колбы 25 мл дистиллированной воды, содержащей 8,3 г иодида калия, добавляют воду и перемешивают содержимое колбы до полного растворения иода. Затем доводят объем раствора до метки и, когда это понадобится, переносят раствор в микробюретку (примечание 1).

Титр раствора иода устанавливают следующим образом. В коническую колбу емкостью 50 мл наливают 4,00 мл 0,06 н. раствора арсенита натрия, добавляют 2 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия и 0,2 мл раствора крахмала. Содержимое колбы перемешивают с помощью магнитной мешалки (примечание 2) и титруют раствором иода из микробюретки емкостью 10 мл (примечание 3).

*Иодид калия*, ч. д. а., 20%-ный раствор. Растворяют 20 г реактива в 80 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке.

*Крахмал*, 0,5%-ный раствор. Растирают 1 г растворимого крахмала и 10 мг иодида ртути(II) в 5 мл холодной воды до получения однородной кашицы, которую выливают в 200 мл кипящей воды и кипятят 5 мин.

*Бикарбонат натрия*, насыщенный раствор. 12 г реактива растворяют в 100 мл дистиллированной воды при перемешивании до тех пор, пока не получится насыщенный раствор.

\* Бюретки такого типа производятся заводом Министерства приборостроения СССР, — *Прим. ред.*

*Бикарбонат натрия*, безводный, ч. д. а.

*Образцы.* Этиленгликоль, т. кип. 197 °С; D-глюкоза, т. разлож. 147 °С; D-фруктоза, т. разлож. 103 °С; D-сорбит, т. пл. 110 °С.

**Выполнение анализа.** В реакционную колбу с 5,00 мл раствора иодной кислоты точно отвешивают образец в таком количестве, чтобы он содержал приблизительно 0,1 мг-экв 1,2-диольной функции (примечание 4). Колбу закрывают пробкой и время от времени перемешивают содержимое. По окончании реакции окисления (30 мин для обычных гликолей, 60 мин для моносахаридов, 90 мин для сложных гликолей) в колбу помещают размешиватель и пипеткой вносят 5 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия при энергичном размешивании раствора. Затем вносят точно 10,00 мл раствора арсенита натрия, 0,5 мл раствора иодида калия и 2 г безводного бикарбоната натрия и оставляют колбу на 15 мин, время от времени перемешивая. После этого добавляют 0,2 мл раствора крахмала и титруют содержимое колбы 0,025 н. раствором иода, перемешивая раствор с помощью магнитной мешалки, до появления бледно-голубой окраски. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

### Расчеты

Содержание диольной группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле (примечание 5):

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 17,01 \cdot 100}{g}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора иода, пошедший на титрование в анализе с образцом и в холостом опыте соответственно, мл;  $N$  — нормальность раствора иода;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot M \cdot 100}{g \cdot n \cdot 2}$$

где  $M$  — масса 1 моль вещества, мг;  $n$  — число молей иодной кислоты, реагирующих с 1 моль вещества.

### Примечания

*Примечание 1.* Поскольку раствор иода на свету нестойк, не рекомендуется хранить его титрованный раствор в микробюретке с резервуаром емкостью 1 л.

*Примечание 2.* Перемешивание реакционного раствора желательно проводить с помощью магнитной мешалки. Однако можно перемешивать раствор и вращением колбы от руки.

*Примечание 3.* Для получения лучших результатов титр 0,025 н. раствора иода следует проверять ежедневно.

*Примечание 4.* С 0,1 г-экв 1,2-диольной функции будет реагировать 0,1 ммоль иодной кислоты.

*Примечание 5.* Эта формула применима только для простых 1,2-гликолей.

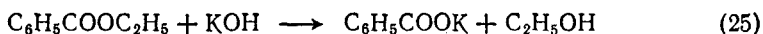
**Обсуждение.** Периодатное окисление применимо для определения функциональных групп разного типа. Кроме 1,2-гликолей и углеводов в описанных условиях анализа можно количественно

окислять также любые рядом стоящие гидроксильные группы, карбонильную группу, расположенную рядом с гидроксильной, соседние карбонильные группы, которые способны давать гидратные формы, и соседние аминные и гидроксильные группы, если аминная группа не третичная. С иодной кислотой реагируют не стехиометрически, а потому вызывают осложнения следующие классы соединений: 1,2-дикетоны, которые не дают гидратных форм, 1,2-диамины,  $\alpha$ -кетокислоты, фенолы, тиолы, сульфиды, соединения с активными метиленовыми группами и такие соединения, как оксимы и гидразоны, которые могут расщепляться в условиях анализа с образованием продуктов, реагирующих с иодной кислотой.

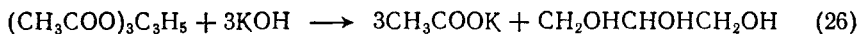
Введение в реакционный раствор 5 мл 0,1 н. раствора иодной кислоты и 10 мл 0,06 н. раствора арсенита натрия согласно приведенной методике обеспечивает избыток реактивов в 20%.

### Пример 12. Полумикроопределение эквивалента омыления или числа омыления

**Принцип.** Измерение эквивалента омыления (см. раздел III-Б-1 гл. 7) является методом определения молекулярного веса чистых сложных эфиров. Как показывает уравнение, 1 моль этилового эфира бензойной кислоты при полном гидролизе потребляет 1 моль гидроксида калия:



Для гидролиза триацетина требуется 3 моль гидроксида калия:



На практике обычно эфир обрабатывают известным количеством гидроксида калия и нагревают, чтобы обеспечить полноту гидролиза. Избыток щелочи затем определяют обратным титрованием. Если вещество чистое и известна природа составляющих его кислоты (моно- или двухосновной) и спирта (моно- или многоатомного), можно вычислить молекулярный вес эфира. Если же образец представляет собой смесь, что довольно часто встречается при анализе сложных эфиров, или природа соединения не известна, то аналитические результаты можно представить только в виде количества потребленной гидроксида калия или в виде эквивалента омыления или числа омыления. Первое значение характеризует количество образца в миллиграммах, которое реагирует с 1 мг-экв щелочи. Последняя величина показывает количество миллиграммов гидроксида калия (примечание 1), потребляемое навеской образца в 1000 мг.

Поскольку эфиры в основном нерастворимы в воде и их гидролитическое расщепление происходит не мгновенно, для количественного омыления нельзя пользоваться водным раствором гидроксида калия. Следовательно, необходимы органические растворители

и повышенная температура. Микро- и полумикроопределения рекомендуется проводить в запаянных трубках, что обеспечивает нагревание реакционной смеси без потерь вещества в результате улетучивания.

### Аппаратура

*Реакционная трубка.* Изготовление см. в примере 5. В данном случае для изготовления таких трубок желательно использовать трубку из пирекса диаметром 8 мм, если имеется паяльная горелка с кислородным пламенем (примечание 2).

*Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

*Нагревательный прибор.* Металлический нагревательный блок или песчаная баня.

### Реактивы

*Гидроокись калия*, ч. д. а., 1 н. (1 М) раствор. Растворяют 64 г (примечание 3) гранулированной гидроокиси калия в диэтиленгликоле (примечание 4) и разбавляют до 1 л тем же растворителем. Для определения титра этого раствора 1,00 мл его переносят пипеткой в коническую колбу емкостью 50 мл, приливают 10 мл дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты с фенолфталеином в качестве индикатора. Приготовленный раствор реактива хранят в полиэтиленовой бутылке.

*Соляная кислота*, 0,1 н, раствор. См. пример 6.

*Фенолфталеин*, 1%-ный раствор в этиловом спирте. См. пример 1.

*Образцы.* Этилбензоат, т. кип. 211 °С; диметилфталат, т. кип. 284 °С; триацетин, т. кип. 258 °С.

**Выполнение анализа.** Реакционную трубку помещают в химический стакан и взвешивают с точностью до 0,05 мг. При помощи капиллярной пипетки (или капилляра с поршнем — для твердых веществ) на дно реакционной трубки помещают такую порцию образца, которая должна прореагировать примерно с 0,3 мг-экв гидроокиси калия, и снова взвешивают с той же точностью. Быстро добавляют 1,00 мл раствора гидроокиси калия и запаивают реакционную трубку в кислородном пламени. Затем ее помещают в металлический нагревательный блок или в песчаную баню и нагревают при 150 °С в течение 1—3 ч. По охлаждению до комнатной температуры трубку вскрывают и переносят содержимое в коническую колбу емкостью 75 мл (см. пример 5), обмывая трубку 15 мл дистиллированной воды. Добавляют 0,2 мл (4 капли) раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. соляной кислотой до исчезновения окраски раствора. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

### Расчеты

Эквивалент омыления (э. о) вычисляют по формуле:

$$\text{э. о.} = \frac{g}{(V_1 - V_2) \cdot N}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем соляной кислоты, пошедший на титрование в холостом опыте и в анализе с образцом соответственно, мл;  $N$  — нормальность соляной кислоты;  $g$  — навеска образца, мг.

Число омыления (ч. о.) вычисляют по формуле:

$$\text{ч. о.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 56,10 \cdot 1000}{g}$$

Содержание вещества в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot E \cdot 100}{g}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества,  $mg$ .

### Примечания

*Примечание 1.* Одна и та же формула служит для расчета числа омыления при использовании в качестве гидролизующего агента как гидроокиси натрия, так и гидроокиси калия.

*Примечание 2.* Стекло пирекс более устойчиво к щелочам, чем легкоплавкое, поэтому, проводя анализ в реакционной трубке из пирекса, легче получать воспроизводимые результаты. Если нельзя воспользоваться кислородным пламенем, то можно работать и с легкоплавким стеклом. Однако если результаты титрования в холостом опыте показывают значительное отклонение от первоначального титра 1 н. раствора гидроокиси калия, то холостой опыт и анализ с навеской образца надо повторить.

*Примечание 3.* Точно брать навеску гидроокиси калия здесь не обязательно, поскольку продажные препараты не бывают чистыми. Гранулированная гидроокись калия содержит около 85% КОН.

*Примечание 4.* Гидроокись калия следует предпочесть гидроокиси натрия, так как натриевые соли могут при титровании образовывать эмульсии. Растворителем может служить также метанол или нормальный амиловый спирт, но первый имеет низкую температуру кипения, а второй смешивается с водой не во всех отношениях.

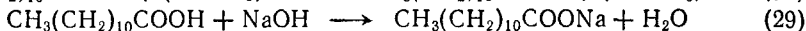
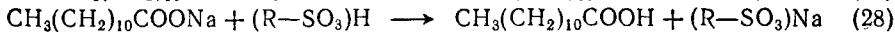
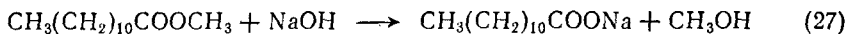
**Обсуждение.** Этот анализ можно провести и в микромасштабе, уменьшив навеску до 0,1 *мг-экв* и применив соответственно 0,5 н. раствор гидроокиси калия и 0,05 н. раствор соляной кислоты. Однако при этом необходима большая тщательность, чтобы получить ту же точность, что и в полумикрометоде. При микроопределении конечную точку титрования рекомендуется находить потенциометрически.

Амиды можно определять так же, но с тем отличием, что продолжительность нагревания следует увеличить, а раствор до титрования надо кипятить, чтобы удалить аммиак или алкиламины. Анилиды еще более устойчивы к омылению. Поэтому следует нагревать две реакционные трубки с образцом в течение различного времени и сравнивать результаты.

Очевидно, что всякая свободная кислота, присутствующая в исходном образце, влияет на результат. Однако на нее можно ввести поправку, протитровав пробу исходного образца, чтобы определить ее кислотность (см. пример 1). Если в веществе имеются третичные альдегиды и происходит реакция Канниццаро, то трудно ввести поправку, учитывающую количество щелочи, идущее на эту побочную реакцию.

### Пример 13. Микроопределение ацильной функции гидролизом и последующим ионным обменом

**Принцип.** Ацильную группу (см. раздел IV гл. 6) в сложных эфирах, амидах и анилидах можно определять гидролизом в присутствии гидроокиси натрия с образованием соответствующей натриевой соли, выделением свободной кислоты с помощью ионного обмена и титрованием свободной кислоты. Ниже приведены уравнения реакций, применяемых при определении метиллаурината:



Чтобы количественно вытеснить карбоновую кислоту, нужна сильно кислотная ионообменная смола. Элюирование проводят водно-спиртовой смесью, так как жирные кислоты с длинными цепями нерастворимы в воде.

#### Аппаратура

*Реакционная трубка.* Применяют пробирку размером 10 × 75 мм из легкоплавкого стекла без наружной разбортовки (см. рис. 5.18).

*Ионообменная колонка.* Используют обычную бюретку емкостью 10 мл с ценой деления 0,1 мл (примечание 1).

*Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл (см. пример 1).

*Нагревательный прибор.* Металлический нагревательный блок или песчаная баня.

#### Реактивы

*Гидроокись натрия*, ч. д. а., 3 н. (3 M) раствор для омыления. В коническую колбу, содержащую 300 мл *n*-амилового спирта, вносят 36 г гранулированной гидроокиси натрия. Колбу оставляют при комнатной температуре на 2 ч, периодически встряхивая, чтобы предотвратить образование спекшейся массы. Затем колбу нагревают на водяной бане при 70 °С, также время от времени встряхивая, пока щелочь полностью не растворится (примечание 2).

*Гидроокись натрия*, 0,02 н. (0,02 M) раствор. В мерную колбу емкостью 500 мл вносят 100,00 мл титрованного 0,1 н. раствора гидроокиси натрия и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. После тщательного размешивания определяют нормальность полученного раствора, титруя аликвотную часть его (2,00 мл) 0,01 н. соляной кислотой в присутствии фенолфталеина.

*Ионообменная смола.* Амберлит IR-120 в натриевой форме (примечание 3).

*Изопропиловый спирт*, ч. д. а., 40%-ный раствор. Добавляют 40 г изопропилового спирта к 60 г дистиллированной воды и перемешивают.

*Соляная кислота*, разбавленная. Смешивают 1 объем концентрированной соляной кислоты с 9 объемами дистиллированной воды.

*Фенолфталеин*, 1%-ный раствор в этиловом спирте. См. пример 1.

*Смешанный индикатор.* Смешивают 1 часть 0,1%-ного водного раствора креолового красного с 3 частями 0,1%-ного водного раствора тимолового синего.

*Образцы.* Метиллауринат, т. пл. 5 °С; фенилсалицилат, т. пл. 41 °С; ацетанилид, т. пл. 113 °С; бензанилид, т. пл. 163 °С.

#### Выполнение анализа

*Подготовка ионообменной колонки.* Переводят натриевую форму ионообменной смолы в водородную форму. Для этого 1 г смолы обрабатывают 20 мл разбавленной соляной кислоты в химическом

стакане в течение 20 мин. Декантируют кислоту и повторяют эту операцию трижды.

На дно ионообменной колонки помещают слой (3 мм) стеклянной ваты и переносят в колонку подготовленную смолу, при этом слегка постукивают по стенке, но так, чтобы не набить смолу плотно. Высота слоя смолы должна быть приблизительно 80 мм. Сверху смолу покрывают вторым слоем стеклянной ваты (3 мм). Смолу промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции элюата на хлорид-ион с нитратом серебра. Необходимо всегда держать смолу покрытой слоем жидкости, а колонку закрывать резиновой пробкой на то время, когда с ней не работают (примечание 4).

*Гидролиз образца.* В реакционную трубку точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца. Навеску покрывают слоем *n*-амилового спирта (1 мл), добавляют пипеткой 0,10 мл раствора гидроокиси натрия для омыления и запаивают трубку (см. рис. 5.18) следующим образом. С помощью паяльной горелки нагревают край реакционной трубки до ярко-красного каления. Одновременно нагревают легкоплавкую стеклянную палочку диаметром 3 мм и прижимают ее к краю реакционной трубки. Затем нагревают реакционную трубку приблизительно на 10 мм ниже места припайки и, когда стекло размягчилось и начнет плавиться и утолщаться, быстро вытягивают его в капилляр. Конец капилляра снова помещают в пламя и заплавляют отверстие.

Запаянную реакционную трубку помещают в металлический нагревательный блок (или в песчаную баню) и нагревают при 150°C в течение 1—2 ч. По охлаждении трубки до комнатной температуры оттянутый конец нагревают в пламени. Когда конец расплавится, в нем под давлением газа внутри трубки прорвется отверстие. Затем на трубке делают царапину ножом для резки стекла в месте, указанном на рис. 5.18. На царапину наносят каплю воды и подносят к ней предварительно нагретый конец стеклянной палочки, при этом верхний конец трубки отскакивает.

*Выделение карбоновой кислоты.* В реакционную трубку наливают 3 мл 40%-ного изопропилового спирта, размешивают содержимое, вращая трубку, и количественно переносят раствор в ионообменную колонку при закрытом кране колонки. Реакционную трубку споласкивают тремя порциями по 2 мл 40%-ного изопропилового спирта и промывной раствор также пропускают через колонку. Под ионообменную колонку подставляют коническую колбу емкостью 125 мл и открывают кран так, чтобы элюат стекла в колбу со скоростью 1—2 мл/мин (примечание 5). Когда уровень жидкости в колонке приблизится к верхнему краю слоя смолы, добавляют в колонку 5 мл 40%-ного изопропилового спирта и снова собирают порцию элюата. Эту операцию повторяют трижды. Затем закрывают кран.

*Титрование карбоновой кислоты.* К бесцветному элюату (около 25 мл) добавляют 4 капли (0,2 мл) фенолфталеина и титруют



0,02 н. раствором гидроокиси натрия до появления бледно-розового окрашивания, сохраняющегося в течение 30 сек. Если элюат имеет желтоватую окраску, то вместо фенолфталеина добавляют 4 капли раствора смешанного индикатора и титруют раствором щелочи до перехода желтой окраски в фиолетовую. Если элюат титруют сразу после того, как он собран из ионообменной колонки, его можно и не кипятить (см. пример 1).

**Расчет.** Содержание вещества в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot N \cdot E \cdot 100}{g},$$

где  $V$  — объем раствора гидроокиси натрия, пошедший на титрование, мл;  $N$  — нормальность раствора гидроокиси натрия;  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг;  $g$  — навеска образца, мг.

### Примечания

*Примечание 1.* Для этой цели может хорошо служить обычная бюретка емкостью 10 мл, так как ее полная емкость составляет примерно 15 мл, а ее воронкообразный верх облегчает заполнение. На рис. 12.2 показана более сложная ионообменная колонка. Смолу помещают только в левую трубку. Это позволяет пропускать жидкость с меньшей скоростью, а следовательно, обеспечить более полный обмен. Однако для выделения карбоновой кислоты в этом случае требуется больше времени.

*Примечание 2.* Насыщенный раствор гидроокиси натрия в  $n$ -амиловом спирте имеет концентрацию около 3 М.

*Примечание 3.* Можно пользоваться и другими катионообменными смолами, содержащими сульфогруппу.

*Примечание 4.* По сообщению изготовителей, емкость амберлита IR-120 составляет 4,25 мг-экв на г сухой смолы. Однако на эту емкость не следует рассчитывать при количественной аналитической работе. Если между определениями смолу хранить в колонке под слоем разбавленной соляной кислоты, то колонкой можно пользоваться для определения примерно 20 образцов.

*Примечание 5.* Если скорость вытекания элюата из колонки превышает 1 мл/мин, то обмен становится неполным.

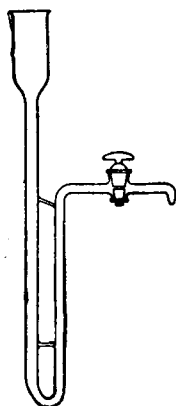


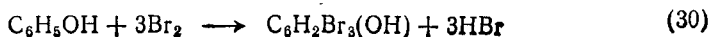
Рис. 12.2. Ионообменная колонка.

**Обсуждение.** Эта методика иллюстрирует применение ионообменной техники в микроанализе.

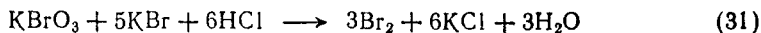
Приведенная здесь методика определения сложных эфиров, амидов и анилидов требует больше времени, чем нужно для определения эквивалента омыления. Но это прямой и более точный метод.

### Пример 14. Микроопределение фенолов бромированием

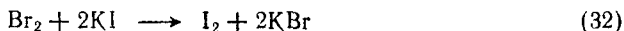
**Принцип.** Удобным методом определения фенолов в масштабе 0,1 мг-экв является бромирование (см. раздел V гл. 11). Так, фенол реагирует с тремя мольными эквивалентами брома:



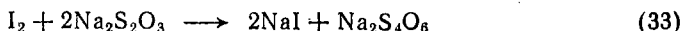
Поскольку титрованный раствор брома неустойчив и непригоден для микроанализа, бром по мере необходимости генерируют подкислением из смеси бромида и бромата калия:



По указанным в примечании 1 соображениям реагент готовят таким образом, чтобы определяющим фактором при бромировании являлось количество бромата калия. По завершении бромирования фенольного соединения избыток брома в реакционной смеси определяют, добавляя иодид калия:



и оттитровывая выделившийся иод раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора:



### Аппаратура

Колба для иодирования емкостью 125 мл.

Микробюретка емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

### Реактивы

*Бромид калия и бромат калия*, ч. д. а., смесь. В мерную колбу емкостью 1 л вносят 3,3402 г (0,02 моль) бромата калия и 200 г (1,68 моль) бромида калия и приливают дистиллированную воду до полного растворения солей, а затем доводят объем раствора до метки (примечание 1).

*Соляная кислота*, х. ч., раствор 1 : 1. Смешивают концентрированную соляную кислоту с равным объемом дистиллированной воды.

*Иодид калия*, ч. д. а., 20%-ный раствор. Растворяют 5 г реактива в 20 мл дистиллированной воды. Раствор готовят каждый раз перед анализом заново.

*Гидроокись натрия*, 2%-ный раствор. Растворяют 2 г таблетированной гидроокиси натрия в 98 мл дистиллированной воды.

*Тиосульфат натрия*, 0,1 н. (0,1 М) раствор. См. пример 8. Можно пользоваться продажным титрованным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия (примечание 2).

*Крахмал*, 1%-ный раствор. См. пример 1.

*Образцы*. Фенол, т. пл. 41 °С; *p*-оксibenзальдегид, т. пл. 116 °С; салициловая кислота, т. пл. 157 °С.

**Выполнение анализа.** Точно взвешивают образец из такого расчета, чтобы он поглотил около 0,1 ммоль брома, и вносят навеску в колбу для иодирования. Приливают 5 мл дистиллированной воды, если вещество растворяется в воде; в противном случае вещество растворяют в 5 мл 2%-ного раствора гидроокиси натрия. Вносят точно 5,00 мл смеси бромида и бромата калия, а затем 5 мл дистиллированной воды. Колбу заворачивают в алюминиевую фольгу и вращают, чтобы размешать содержимое. Затем быстро вводят 2 мл раствора соляной кислоты, пользуясь пипеткой (для быстрого стекания). Колбу закрывают пробкой, энергично встряхивают в течение 20 сек (примечание 3) и оставляют на 10—60 мин в темноте (примечание 4). Если желательно проводить бромирование при 0—2 °С, колбу помещают до добавления соляной кислоты в баню со льдом на 15 мин и держат ее в охлаждающей бане

в течение всего процесса бромирования. После выдерживания реакционной смеси в темноте алюминиевую фольгу с колбы убирают. В воронку колбы вносят 10 мл раствора иодида калия и осторожно приподнимают пробку, чтобы раствор мог стечь по стенке колбы. Затем приливают 3 мл дистиллированной воды и энергично встряхивают колбу в течение 30 сек. После этого добавляют еще 2—3 мл дистиллированной воды в воронку колбы, пробку убирают и титруют выделявшийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока раствор не станет бледно-желтым. Затем добавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Так же, но без навески образца, подготавливают и проводят холостой опыт.

### Расчеты

Содержание гидроксильной группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 17,01 \cdot 100}{g \cdot n \cdot 2}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование в холостом опыте и в анализе с образцом соответственно, мл;  $N$  — нормальность раствора тиосульфата натрия;  $n$  — число атомов брома, вступающих в молекулу анализируемого вещества;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание соединения в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot M \cdot 100}{g \cdot n \cdot 2}$$

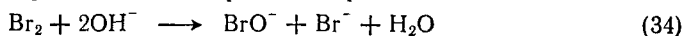
где  $M$  — масса 1 моль вещества, мг.

### Примечания

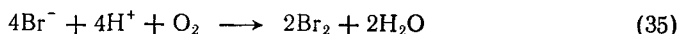
*Примечание 1.* Чтобы обеспечить полное восстановление бромата калия и удержать свободный бром в растворе, вводят большой избыток бромида калия. Бром малорастворим в воде, но очень хорошо растворяется в растворе бромида калия благодаря образованию комплексного иона.

*Примечание 2.* Для повышения точности анализа можно пользоваться 0,05 н. раствором тиосульфата натрия. Однако при титровании в холостом опыте потребуется более 10 мл раствора.

*Примечание 3.* Реакционная смесь должна быть кислой, так как бром реагирует со щелочью с образованием гипобромита и бромида:



*Примечание 4.* Реакцию бромирования проводят в темноте, чтобы помешать окислению бромид-ионов, которое в кислом растворе катализируется солнечным светом:

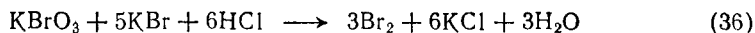


В отсутствие света замещение водорода бромом в алкильной боковой цепи также сводится к минимуму.

**Обсуждение.** Приведенная методика применима только к ранее исследованным фенолам, так как для того, чтобы подсчитать результат анализа, надо знать, сколько атомов брома вступает в реакцию с молекулой соединения,

## Пример 15. Микроопределение олефиновой ненасыщенности бромид-броматным методом

**Принцип.** Из различных реагентов, которые применялись для определения олефинов галогенированием (см. раздел I-Б гл. 10), для микроопределений была рекомендована смесь бромида и бромата калия. Ниже приведены уравнения, показывающие генерирование брома и присоединение его к двойной связи (на примере стирола):



Конечную точку титрования обнаруживают по появлению желтой окраски брома, применяя специальную систему растворителей\*.

### Аппаратура

**Реакционная колба.** Применяют коническую колбу емкостью 50 мл с притертой стеклянной пробкой.

**Микробюретка** типа Коха емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл (примечание 1).

**Микропипетка.** Ее готовят из капиллярной трубки диаметром 2 мм, вытягивая кончик до 0,2 мм. Длина пипетки должна быть 80 мм, а кончика — 5 мм. К пипетке присоединяют гибкую пластмассовую трубку.

### Реактивы

**Бромид калия и бромат калия,** ч. д. а., раствор смеси, соответствующий 0,05 н. (0,025 М) раствору брома. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 1,392 бромата калия и 85 г бромида калия в 200 мл дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки. Концентрацию раствора определяют на другой день. В колбу для иодирования емкостью 125 мл (см. пример 14) приливают с помощью пипетки 10 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл концентрированной соляной кислоты и охлаждают смесь в ледяной бане в течение 5 мин. Затем вводят 5,00 мл раствора бромид-броматной смеси, быстро закрывают колбу и вращают для размешивания. Снова ставят колбу в ледяную баню на 5 мин, быстро добавляют 5 мл 5%-ного раствора иодида калия, закрывают колбу и снова вращают 1 мин. Затем ставят колбу в темноту на 5 мин, чтобы иод полностью выделился. После этого колбу помещают в ледяную баню на 5 мин. Приливают 20 мл дистиллированной воды и титруют содержимое колбы 0,05 н. раствором тиосульфата натрия. Титрант приливают сначала довольно быстро, пока окраска раствора не станет бледно-желтой. После этого добавляют 0,25 мл 1%-ного раствора крахмала и продолжают медленно титровать до исчезновения синей окраски.

**Тиосульфат натрия,** ч. д. а., 0,05 н. (0,05 М) раствор. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 12,410 г  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  в 200 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды. Добавляют 1 г карбоната натрия (ч. д. а) в качестве стабилизатора и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой (примечание 2).

Титр полученного раствора определяют следующим образом. Точно отвешивают около 20 мг бихромата калия (ч. д. а., мелкокристаллический, предварительно

\* Более точно при микроопределениях устанавливать конец титрования по обесцвечиванию индиго кармина [см. Изв. АН СССР, Сер. хим., № 5, 941 (1963)]. — *Прим. ред.*

высушенный при 130 °С в течение 2 ч) в реакционную колбу емкостью 50 мл, содержащую 10 мл дистиллированной воды. Добавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и затем 100 мг бикарбоната натрия. Колбу неплотно закрывают стеклянной притертой пробкой и осторожно покручивают колбу до прекращения выделения двуокиси углерода. Затем приливают 3 мл 5%-ного раствора иодида калия, быстро закрывают колбу и размешивают содержимое, вращая колбу в течение 30 сек. Колбу помещают в темноту на 5 мин, а затем охлаждают в ледяной бане 5 мин. Приливают 20 мл дистиллированной воды и титруют приблизительно 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска не станет бледно-желтой. Затем добавляют 0,25 мл 1%-ного раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски раствора.

*Смешанный растворитель.* Готовят 1 л смешанного растворителя, соединяя следующие жидкости: 714 мл ледяной уксусной кислоты, 134 мл четыреххлористого углерода, 116 мл метанола, 18 мл разбавленной серной кислоты (1 : 5 по объему) и 18 мл 10%-ного раствора хлорида ртути(II) в метаноле.

*Крахмал, 1%-ный раствор.* Применяют продажный 1%-ный раствор крахмала, стабилизированный уксусной кислотой.

*Образцы.* Стирол, т. кип. 146 °С; октен-1, т. кип. 121 °С; аллиловый спирт, т. кип. 97 °С.

**Выполнение анализа.** В реакционную колбу вносят 10 мл смешанного растворителя. Колбу закрывают пробкой и ставят рядом с микровесами.

Точно взвешивают пустую микропипетку (примечание 3). Погружают кончик микропипетки в анализируемый образец (жидкий), помещенный в маленькую склянку, и дают жидкости войти в микропипетку за счет капиллярных сил. Образец, содержащий 0,1 мг-экв олефиновой функции (10—25 мг), обычно можно брать таким способом, поддерживая микропипетку под углом 45° (если необходимо, надевают на микропипетку пластмассовую трубку и слегка подсасывают, чтобы втянуть жидкость в пипетку). Микропипетку вынимают из склянки и поворачивают в почти горизонтальное положение, чтобы жидкость отошла от кончика. Вытирают кончик папиросной или фильтровальной бумагой и точно взвешивают микропипетку с образцом. Если в пипетку вошло слишком много вещества, то избыток убирают, наклоняя пипетку и касаясь кончика фильтровальной бумагой. Когда отвешено требуемое количество вещества, микропипетку с навеской переносят в реакционную колбу, кончиком микропипетки слегка касаются поверхности смешанного растворителя в колбе, затем присоединяют к пипетке пластмассовую трубку и осторожно выдувают вещество в раствор. Засасывают немного растворителя, чтобы сполоснуть микропипетку. Затем споласкивают микропипетку еще два раза, затягивая в нее безводный метанол из маленькой склянки и выдувая промывную жидкость в реакционную колбу. Содержимое колбы охлаждают в ледяной бане 5 мин, затем добавляют 0,25 мл концентрированной соляной кислоты и титруют 0,05 н. раствором смеси бромидов и бромата до появления желтоватой окраски раствора, сохраняющейся при вращении колбы в течение 30 сек. Так же, но без навески образца, готовят и проводят холостой опыт.

## Расчеты

Содержание олефиновой группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V \cdot N \cdot 24,02 \cdot 100}{g \cdot 2}$$

где  $V$  — объем раствора бромид-броматной смеси, пошедший на титрование навески образца, мл;  $N$  — нормальность раствора бромид-броматной смеси;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{V \cdot N \cdot E}{g \cdot 2}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

### Примечания

*Примечание 1.* Титрованный раствор смеси бромида и бромата калия не следует хранить в микробюретке с резервуаром емкостью 1 л.

*Примечание 2.* 0,05 н. раствор тиосульфата натрия можно приготовить также из продажного 0,1 н. раствора тиосульфата натрия. Однако титр приготовленного таким образом раствора следует определить заново.

*Примечание 3.* При анализе твердых образцов применяют пробирку для взвешивания (рис. 5.6). Для жидкостей можно пользоваться также пипеткой для взвешивания (рис. 5.11). Кончик и воздушную камеру микропипетки отламывают и бросают в реакционную колбу вместе с камерой для жидкости. Последнюю затем разламывают стеклянной палочкой под растворителем.

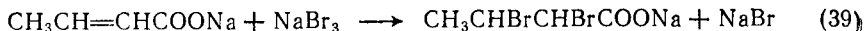
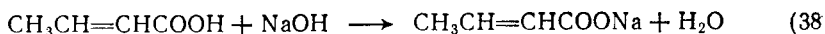
**Обсуждение.** Присоединение брома к олефиновой группе проводят в схлажденном растворе, чтобы уменьшить влияние побочных реакций, происходящих путем замещения. Хлорид ртути(II) добавляют в качестве катализатора. Титрованным раствором бромид-броматной смеси, отвечающим 0,025  $M$  раствору брома, пользуются потому, что при титровании его расходуется 4 мл раствора на 0,1 мг-экв двойной связи и конечная точка титрования по желтому цвету брома ясно различима.

Приведенная методика неприменима для определения олефиновых групп, расположенных рядом с карбоксильной группой или ее производными (см. пример 16).

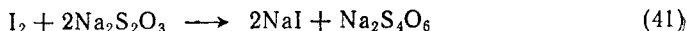
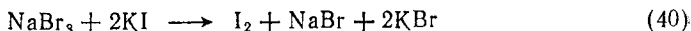
### Пример 16. Микроопределение $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот и их производных действием комплекса брома с бромидом натрия

**Принцип.**  $\alpha, \beta$ -Ненасыщенные кислоты, сложные эфиры и амиды бромруются очень медленно (см. раздел I-Б гл. 10), а натриевые соли ненасыщенных карбоновых кислот бромруются с несравненно большей скоростью, чем соответствующая кислота. Поэтому после нейтрализации кислоты гидроокисью натрия образующаяся

смесь количественно реагирует со смесью брома и бромида натрия. Ниже приведенные уравнения на примере кротоновой кислоты показывают последовательность этих реакций:



Избыток смеси брома с бромидом натрия определяют иодометрически:



Сложные эфиры и амиды можно омылять гидроокисью калия, затем, действуя соляной кислотой, превратить соль в свободную карбоновую кислоту, которую нейтрализуют гидроокисью натрия и бромруют.

### Аппаратура

*Реакционная колба.* Используют коническую колбу емкостью 50 мл с притертой стеклянной пробкой.

*Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

### Реактивы

*Бром и бромид натрия*, ч. д. а., раствор смеси, соответствующий 0,075 н. (0,035 М) раствору брома. В мерной колбе емкостью 250 мл растворяют 10,0 г бромида натрия в 100 мл безводного метанола, добавляют 0,5 мл брома, размешивают и доводят объем раствора до метки метанолом. Приготовленный раствор хранят в темной склянке с завинчивающейся крышкой.

Точную концентрацию брома в таком растворе определяют следующим образом. В реакционную колбу емкостью 50 мл пипеткой вносят 5,00 мл раствора, колбу закрывают пробкой и помещают в ледяную баню на 10 мин. Добавляют 5 мл 3%-ного раствора иодида калия, быстро закрывают пробкой, размешивают содержимое и затем ставят колбу в темноту на 5 мин, чтобы иод выделился полностью. После этого приливают 10 мл дистиллированной воды и титруют содержимое колбы 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска раствора не станет бледно-желтой. Затем добавляют 0,25 мл раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски раствора.

*Тиосульфат натрия*, 0,05 н. (0,05 М) раствор. См. пример 15.

*Гидроокись натрия*, 0,05 н. раствор. Смешивают 0,1 н. раствор гидроокиси натрия с равным объемом дистиллированной воды.

*Гидроокись калия*, 0,1 н. раствор. Растворяют 580 мг таблетированной гидроокиси калия в 100 мл дистиллированной воды.

*Соляная кислота*, 0,05 н. раствор. Разбавляют 0,1 н. раствор соляной кислоты равным объемом дистиллированной воды.

*Иодид калия*, ч. д. а., 3%-ный раствор. Растворяют 3 г реактива в 97 мл дистиллированной воды.

*Бромид натрия*, ч. д. а., насыщенный раствор. В мерную колбу емкостью 250 мл помещают 25,0 г реактива и наливают до метки безводный метанол. Колбу закрывают пробкой и встряхивают на механическом устройстве в течение 8 ч. Перед использованием раствор фильтруют.

*Бромид натрия*, ч. д. а., твердый.

*Фенолфталеин*, 1%-ный раствор в метаноле. Растворяют 100 мг фенолфталеина в 10 мл метанола.

*Крахмал*, 1%-ный раствор. См. пример 15.  
*Образцы*. Кротоновая кислота, т. пл. 71 °С; акриламид, т. пл. 84 °С; малеиновый ангидрид, т. пл. 196 °С.

### Выполнение анализа

*Определение  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот и их ангидридов.*  
В реакционную колбу точно отвешивают такое количество образца, которое поглотит около 0,1 ммоль брома, приливают 5 мл дистиллированной воды, 3 капли раствора фенолфталеина и вводят по каплям 0,05 н. раствор гидроокиси натрия до тех пор, пока содержимое колбы не станет розовым. Добавляют 10 мл дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой и вращают ее, чтобы смешать содержимое (примечание 1). После этого в колбу добавляют 5 мл насыщенного метанольного раствора бромиды натрия, а затем 200 мг твердого бромиды натрия. Колбу закрывают пробкой и вращают, чтобы тщательно перемешать ее содержимое. Помещают колбу в ледяную баню и вводят 5,00 мл 0,075 н. раствора комплекса брома с бромидом натрия. Колбу быстро закрывают пробкой и оставляют на 1 ч в темноте. Затем снова колбу охлаждают в бане со льдом и добавляют 10 мл метанола и 5 мл 3%-ного раствора иодида калия. Колбу оставляют на 10 мин в темноте, чтобы иод выделился полностью. Затем титруют 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска раствора не станет бледно-желтой. После этого добавляют 5 капель раствора крахмала (0,25 мл) и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Так же, но без навески образца, подготавливают и проводят холостой опыт.

*Определение  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных сложных эфиров и амидов.*  
В реакционную колбу точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца (примечание 2) и приливают 3 мл 0,1 н. раствора гидроокиси калия и 1 мл ацетона. Колбу закрывают пробкой и помещают на лабораторную качалку на 1 ч (примечание 3). Затем добавляют 3 капли раствора фенолфталеина и вводят по каплям 0,05 н. раствор соляной кислоты до тех пор, пока окраска содержимого колбы не изменится от розовой до бесцветной. После этого добавляют 0,05 н. раствор гидроокиси натрия, пока снова не появится розовая окраска, приливают 10 мл дистиллированной воды (примечание 1) и заканчивают определение, как описано в предыдущей методике. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

### Расчеты

Содержание олефиновой группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 24,02 \cdot 100}{g \cdot 2}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование в холостом опыте и в анализе с образцом соответственно, мл;  $N$  — нормальность раствора тиосульфата натрия;  $g$  — навеска образца, мг.



Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot E \cdot 100}{g \cdot 2}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества,  $mg$ .

### Примечания

*Примечание 1.* Если розовое окрашивание исчезает в этот момент или в любое последующее время до введения раствора брома и бромида натрия, то надо прилить еще 0,05 н. раствора гидроксида натрия по каплям до появления розового окрашивания.

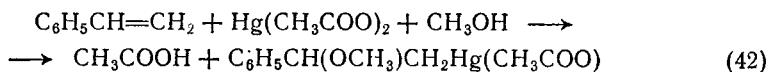
*Примечание 2.* 0,1  $mg$ -экв образца эквивалентен 0,1  $mmol$  брома, так как каждая двойная связь реагирует с двумя атомами последнего.

*Примечание 3.* Если качалки нет, то реакционную смесь нагревают на паровой бане, установив вместо стеклянной притертой пробки холодильник типа холодного пальца.

**Обсуждение.** Этот анализ иллюстрирует модификацию метода галогенирования, применяемого для определения ненасыщенности. Без такой модификации  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные кислоты, ангидриды, сложные эфиры и амиды не удастся анализировать присоединением брома.

### Пример 17. Микроопределение олефиновой ненасыщенности действием ацетата ртути

**Принцип.** Олефиновую ненасыщенность можно определять действием ацетата ртути (см. раздел I-Г гл. 10). Поскольку реакция проводится в метаноле и растворитель принимает в ней участие, эта реакция называется метоксимеркурированием. К каждой двойной связи присоединяются 1  $mol$  метанола и 1  $mol$  ацетата ртути, одновременно на каждый эквивалент реагирующей олефиновой связи выделяется 1  $mol$  уксусной кислоты. Например, уравнение реакции присоединения ацетата ртути к стиролу можно написать так:



По завершении реакции добавляют бромид натрия для перевода избытка ацетата ртути в слабоионизирующуюся бромную ртуть. Затем определяют количество уксусной кислоты в реакционной смеси титрованием раствором гидроксида калия в метаноле.

### Аппаратура

*Реакционная колба.* Применяют коническую колбу емкостью 50  $ml$  с притертой стеклянной пробкой.

*Микробюретка* емкостью 10  $ml$  с ценой деления 0,02 или 0,05  $ml$ .

*Микропипетка с пластмассовой трубкой.* См. пример 15.

## Реактивы

*Ацетат ртути*, ч. д. а., приблизительно 0,03 М раствор. В мерную колбу емкостью 250 мл помещают 2,5 г реактива и 150 мл безводного метанола. Содержимое встряхивают до полного растворения твердого вещества. Затем добавляют 3 капли ледяной уксусной кислоты в качестве стабилизатора (примечание 1), доводят объем раствора до метки метанолом и перемешивают.

*Гидроокись калия*, ч. д. а., 0,05 н. (0,05 М) раствор. В мерную колбу емкостью 1 л наливают 500 мл безводного метанола и затем вносят 3,0 г таблетированной гидроокиси калия (с содержанием примерно 85% КОН). Колбу встряхивают до полного растворения щелочи, доводят объем раствора до метки безводным метанолом и перемешивают. Раствор оставляют на ночь, прежде чем переносить в микробюретку (примечание 2).

Титр полученного раствора гидроокиси калия определяют следующим способом. В реакционную колбу емкостью 50 мл переносят 5,00 мл этого раствора, закрывают колбу пробкой и помещают в ледяную баню на 5 мин. Затем вынимают колбу из охлаждающей смеси, добавляют 4 капли 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют содержимое колбы 0,05 н. водным раствором соляной кислоты до исчезновения розового окрашивания.

*Фенолфталеин*, 1%-ный раствор в метаноле. Растворяют 100 мг фенолфталеина в 10 мл безводного метанола.

*Образцы*. Стирол, т. кип. 146 °С; аллиловый спирт, т. кип. 97 °С;  $\alpha$ -пинен, т. кип. 155 °С.

**Выполнение анализа.** В реакционную колбу вносят 10,00 мл раствора ацетата ртути. Точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца и вводят навеску в колбу. Навеску твердых веществ берут с помощью пробирки для взвешивания (рис. 5.6), а для взятия навески жидкостей применяют технику, описанную в примере 15. Колбу закрывают пробкой и вращают, чтобы смешать содержимое, а затем оставляют при комнатной температуре на 15 мин (примечание 3). Затем добавляют 0,5 г бромида натрия (ч.д.а), снова закрывают пробкой и осторожно вращают колбу до полного растворения этой соли. Ставят колбу в ледяную баню на 5 мин. Затем вынимают, добавляют 0,2 мл (5 капель) раствора фенолфталеина и титруют содержимое колбы метанольным раствором гидроокиси калия до появления розового окрашивания, сохраняющегося в течение 30 сек. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

## Расчеты

Содержание олефиновой группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 24,02 \cdot 100}{g}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора гидроокиси калия, пошедший на титрование в анализе с образцом и в холостом опыте соответственно, мл;  $N$  — нормальность раствора гидроокиси калия;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot E \cdot 100}{g}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

## Примечания

*Примечание 1.* Раствор ацетата ртути нельзя хранить несколько дней. Если в колбе появляется желтый осадок, то раствор использовать уже нельзя. При добавлении в раствор уксусной кислоты необходимо ставить холостой опыт.

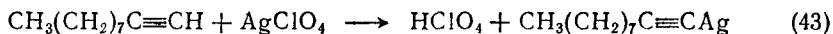
*Примечание 2.* Может быть использован 0,02 н. метанольный раствор гидроксида калия, что дает более точный отсчет объема использованного титранта.

*Примечание 3.* Если результат определения оказывается ниже ожидаемого, повторяют анализ, охлаждая реакционную смесь в ледяной бане в течение 15 мин перед добавлением бромида натрия.

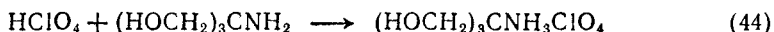
**Обсуждение.** Анализ необходимо проводить в полностью безводной среде, так как большинство oleфиновых соединений нерастворимо в воде.

## Пример 18. Микроопределение ацетиленовых соединений неводным титрованием

**Принцип.** Анализ ацетиленовых соединений обсуждался в разделе II гл. 10. Водород при тройной связи может замещаться ионами различных металлов при действии их солей с выделением 1 эквивалента соответствующей неорганической кислоты. Например, 1 моль децина-1 реагирует с перхлоратом серебра, образуя 1 моль хлорной кислоты:



Количество образующейся кислоты определяют титрованием трис-(оксиметил)аминометаном в неводной среде:



## Аппаратура

*Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

*Реакционная колба.* Используют коническую колбу емкостью 50 мл.

## Реактивы

*Перхлорат серебра, 0,25 н. (0,25 М) раствор.* В мерной колбе емкостью 500 мл растворяют 26,0 г безводного реактива в безводном метаноле и доводят объем раствора до метки тем же растворителем (примечание 1). Приготовленный раствор хранят в полиэтиленовой склянке.

*Трис(оксиметил)аминометан, эталонный, 0,01 н. раствор.* В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 1,2114 г реактива в абсолютном метаноле и доводят объем раствора до метки. Титр полученного раствора определяют с помощью 0,01 н. раствора хлорной кислоты в метаноле, пользуясь желтым Марциуса и метиловым фиолетовым в качестве смешанного индикатора.

*Хлорная кислота, 0,01 н. (0,01 М) раствор в метаноле.* В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 0,85 мл 72%-ной хлорной кислоты в абсолютном метаноле и доводят объем раствора до метки. Титр этого раствора определяют по 0,01 н. титрованному раствору гидроксида натрия с фенолфталеином в качестве индикатора.

*Смешанный индикатор.* Растворяют 67 мг желтого Марциуса и 4 мг метилового фиолетового в 50 мл абсолютного этилового спирта.

*Образцы.* Децин-1, т. кип. 80 °С/30 мм рт. ст.; фенилацетилен, т. кип. 143 °С; пропаргиловый спирт, т. кип. 110—113 °С; этинилбензол, т. кип. 141—144 °С.

**Выполнение анализа.** В реакционную колбу, содержащую 10 мл метанола, точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца и добавляют 0,05 мл (2 капли) раствора смешанного индикатора. Если раствор окрашивается в синий цвет, титруют 0,01 н. раствором трис(оксиметил)аминометана до перехода окраски раствора в бледно-желтую. Если раствор образца при добавлении индикатора окрашивается в желтый цвет (присутствие сильного основания), то содержимое колбы титруют 0,01 н. раствором хлорной кислоты до исчезновения желтой окраски.

В другую колбу помещают 10 мл 0,25 М раствора перхлората серебра и нейтрализуют 0,1 н. раствором трис(оксиметил)аминометана до начала изменения синей окраски, после этого медленно добавляют еще некоторое количество этого титранта до появления бледно-желтой окраски.

К раствору образца добавляют нейтрализованный раствор перхлората серебра и тщательно перемешивают, вращая колбу. Затем содержимое колбы титруют 0,01 н. раствором трис(оксиметил)аминометана до появления бледно-желтого окрашивания (примечание 2).

### Расчеты

Содержание ацетиленового водорода в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V \cdot N \cdot 1,008 \cdot 100}{g}$$

где  $V$  — объем раствора трис(оксиметил)аминометана, пошедший на титрование, мл;  $N$  — нормальность раствора трис(оксиметил)аминометана;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание ацетиленовой группы в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{V \cdot N \cdot 24,02 \cdot 100}{g}$$

Содержание вещества в % ( $X_3$ ) вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{V \cdot N \cdot E \cdot 100}{g}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

### Примечания

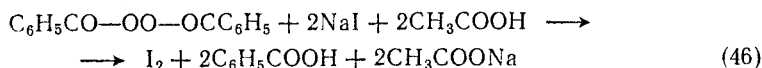
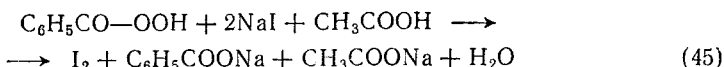
*Примечание 1.* Концентрация перхлората серебра не должна быть ниже 0,25 М, иначе начнет осаждаться ацетиленид серебра и установление конечной точки титрования станет затруднительным.

*Примечание 2.* Окраска раствора переходит от синей к сероватой вблизи конечной точки и, наконец, к бледно-желтой в точке эквивалентности.

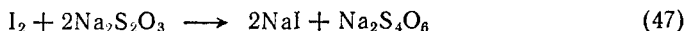
**Обсуждение.** Приведенная методика иллюстрирует целесообразность работы в неводных средах при некоторых органических анализах. Если в метаноле содержится 3% или более воды, то результаты получаются значительно ниже теоретических значений.

## Пример 19. Микроопределение органических перекисей иодометрическим методом

**Принцип.** Органические перекиси (раздел VI гл. 7) могут окислять иодид-ионы в уксуснокислом растворе с выделением иода. В качестве примера ниже показаны соответствующие реакции для надбензойной кислоты и перекиси бензоила:



В обычных условиях реакция проходит медленно и нестехиометрически. Однако в присутствии следов ионов железа выделение иода идет быстро и до конца. Количество выделяющегося иода можно определять титрованием тиосульфатом натрия:



### Аппаратура

*Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

*Реакционная колба.* Используется колба для иодирования емкостью 125 мл (примечание 1).

*Магнитная мешалка* любой конструкции.

### Реактивы

*Тиосульфат натрия*, ч. д. а., 0,02 н. (0,02 М) раствор. В конической колбе емкостью 1 л кипятят 600 мл дистиллированной воды для полного удаления следов растворенного кислорода, а затем охлаждают в токе азота. Точно взвешивают 4,9639 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и растворяют навеску в 100 мл прокипяченной дистиллированной воды. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, приливают около 300 мл дистиллированной воды, а затем вносят 0,25 г безводного карбоната натрия, чтобы подавить развитие микроорганизмов. После этого доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают (примечание 2).

Титр раствора определяют по 0,02 н. раствору иодата калия следующим образом. В коническую колбу емкостью 50 мл, снабженную стеклянной притертой пробкой, вносят пипеткой 5,00 мл 0,02 н. раствора иодата калия, добавляют 5 мл дистиллированной воды и 500 мг иодида калия (ч. д. а.). Когда весь иодид растворится, приливают 1 мл 6 н. серной кислоты и выделившийся иод титруют при размешивании с помощью магнитной мешалки раствором тиосульфата натрия. Когда окраска раствора станет бледно-желтой, добавляют 1 мл 1%-ного раствора крахмала и продолжают титровать, добавляя титрант по каплям до тех пор, пока раствор не станет бесцветным.

Проводят холостой опыт. Для этого вместо 0,02 н. раствора иодата калия берут 5 мл дистиллированной воды. Если в иодиде калия содержится в качестве примеси какое-либо количество иодата, то выделяется иод, который оттитровывают таким же способом. При расчете титра раствора тиосульфата натрия учитывают количество этого раствора, пошедшее на титрование в холостом опыте.

*Иодат калия*, ч. д. а., 0,02 н. (0,003 М) раствор. Реактив перед использованием сушат при 105 °С в течение 2 ч. В стакане емкостью 150 мл точно отвешивают 357,33 мг реактива и растворяют его в дистиллированной воде. Полученный раствор количественно переносят с помощью стеклянной палочки в мерную колбу емкостью 500 мл. Стакан споласкивают пять раз дистиллированной водой,

сливая промывные воды в мерную колбу. Наконец, доводят объем раствора до метки.

*Хлорид железа(III)*, раствор. С точностью до 1 мг взвешивают около 20 мг шестиводного хлорида железа(III) и навеску растворяют в 1 л ледяной уксусной кислоты. Раствор реактива хранят в склянке со стеклянной пробкой.

*Иодид натрия*, ч. д. а., насыщенный раствор. Раствор 184 г реактива в 100 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке, снабженной градуированной медицинской пипеткой с ценой деления 0,1 мл. Пипетку прикрепляют к завинчивающемуся колпачку склянки.

*Крахмал*, 1%-ный раствор. Размешивают 2 г порошкообразного растворимого крахмала в 20 мл холодной дистиллированной воды. Полученную суспензию медленно приливают при перемешивании к 180 мл кипящей воды. После охлаждения раствора добавляют 5 мл хлороформа, чтобы помешать развитию микроорганизмов. Если за ночь выпадает осадок, раствор декантируют и добавляют еще 2 мл хлороформа.

*Серная кислота*, ч. ч., 6 н. раствор. К 500 мл дистиллированной воды медленно приливают при перемешивании 100 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения кислоту переносят в склянку с притертой стеклянной пробкой.

*Иодистоводородная кислота*, 57%-ная. Аналитический реагент, нестабилизированный.

*Образцы*. Перекись бензоила, т. пл. 103 °С; надбензойная кислота, т. пл. 41 °С; перекись дикумила, кристаллическое твердое тело; перекись ди-*трет*-бутила, т. пл. 110 °С. (*Осторожно! Все перекисные соединения неустойчивы и могут разлагаться со взрывом!*)

## Выполнение анализа

*Анализ с иодидом натрия*. Этот реагент применяют для определения перекисей ацилов, перекисей сложных эфиров, гидроперекисей алкилов и перекисей алкилов с активирующими соседними группами.

В колбу для иодирования с точностью до 1 мг отвешивают 3—15 мг образца, содержащего около 1 мг активного кислорода. Навеску растворяют в 3 мл хлороформа, а затем добавляют 3 мл уксуснокислого раствора хлорида железа(III). Вращая колбу, продувают ее азотом. Затем закрывают колбу пробкой, а через 1 мин осторожно поднимают пробку. С помощью медицинской пипетки вводят 0,2 мл насыщенного раствора иодида натрия, ставят пробку на место и вращением колбы тщательно перемешивают раствор. Колбу оставляют в темноте точно на 5 мин. Затем приливают 10 мл дистиллированной воды и вносят в колбу чистый размешиватель магнитной мешалки. Колбу помещают на магнитную мешалку и титруют содержимое 0,02 н. раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска раствора не станет бледно-желтой. В этот момент увеличивают интенсивность перемешивания раствора, чтобы иод, растворенный в слое хлороформа, легче переходил в водную фазу. Добавляют 0,5 мл раствора крахмала и продолжают титровать до полного обесцвечивания. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

*Анализ с иодистоводородной кислотой*. Этот реагент применяют для определения перекисей диалкилов. В колбу для иодирования точно отвешивают образец, содержащий около 1 мг активного

кислорода. Навеску растворяют в 3 мл ледяной уксусной кислоты, продувая через колбу азот, а затем колбу закрывают пробкой. Через некоторое время пробку приподнимают настолько, чтобы можно было внести из пипетки 3,0 мл иодистоводородной кислоты (примечание 3). Колбу закрывают пробкой и помещают на глубину 15 мм в плоскую водяную баню, температуру которой поддерживают при 60 °С; при этом колбу защищают от прямого солнечного света. Через 15 мин колбу вынимают из водяной бани и оставляют при комнатной температуре на 1 мин. Затем приливают 15 мл дистиллированной воды, помещают колбу на магнитную мешалку и титруют 0,02 н. раствором тиосульфата натрия, как описано в предыдущей методике. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

### Расчеты

Содержание активного водорода в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 16,00 \cdot 100}{g \cdot 2}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование в анализе с образцом и в холостом опыте соответственно, мл;  $N$  — нормальность раствора тиосульфата натрия;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot E \cdot 100}{g \cdot 2}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

### Примечания

*Примечание 1.* Колбы для иодирования емкостью 50 или 75 мл более удобны, но самые маленькие колбы такого типа, поступающие в продажу, имеют емкость 125 мл.

*Примечание 2.* Титр 0,02 н. раствора тиосульфата натрия, приготовленного таким способом, сохраняется постоянным в течение нескольких месяцев.

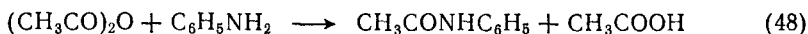
*Примечание 3.* Иодистоводородная кислота не должна содержать никаких стабилизаторов.

**Обсуждение.** В приведенных методиках даются подробные указания, чтобы показать, как добиться точных результатов, пользуясь очень разбавленными титрованными растворами (0,02 М раствор тиосульфата натрия и 0,003 М раствор иодата калия).

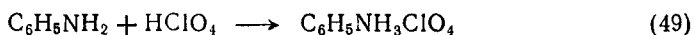
Различия, существующие между перокси-группами, учитываются условиями проведения анализа по двум описанным методикам. Так, перекись ди-*трет*-бутила нельзя восстановить по первой методике; вторую методику не рекомендуется применять для анализа легко восстанавливающихся перекисных соединений из-за того, что в холостом опыте с 57%-ной иодистоводородной кислотой получается большой расход титранта.

## Пример 20. Микроопределение ангидридов кислот по образованию анилидов

**Принцип.** Ангидриды кислот (см. раздел II гл. 6) реагируют с анилином, образуя соответствующие анилиды. Эта реакция показана ниже на примере уксусного ангидрида:



С жидкими ангидридами реакция обычно идет до конца при комнатной температуре, но для получения количественного выхода анилида из твердых ангидридов требуется нагревание. Так как анилин и аниlid существенно различаются по своим основностям (см. раздел III гл. 11), то количество израсходованного анилина можно определять титрованием хлорной кислотой в неводной среде:



### Аппаратура

*Реакционные трубки.* Для их приготовления используют трубки из мягкого стекла диаметром 4 или 6 мм (см. пример 5).

*Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

*pH-метр.* См. пример 3 (примечание 1).

*Магнитная мешалка.*

### Реактивы

*Хлорная кислота,* 0,05 н. (0,05 М) раствор в диоксане. Растворяют 4,2 мл 72%-ной хлорной кислоты в диоксане и разбавляют до 1 л. Титр полученного раствора определяют, как описано в примере 3 (примечание 2).

*Анилин,* ч. д. а., свежеперегнанный (примечание 3).

*Растворитель для титрования.* 1,4-Диоксан, марки очищенный, или смесь, содержащая равные объемы этиленгликоля и изопропилового спирта.

*Образцы.* Уксусный ангидрид, т. кип. 139°C; фталевый ангидрид, т. пл. 131°C.

**Выполнение анализа.** В реакционную трубку точно отвешивают 0,1—0,2 мг-экв образца, пользуясь капиллярной пипеткой для жидкостей и капилляром с поршнем для твердых веществ, как описано в примере 5. Затем вносят почти на дно реакционной трубки 30—40 мг анилина и снова точно взвешивают. После этого реакционную трубку запаивают.

Точно взвешивают 20—30 мг анилина (из той же порции) в другую реакционную трубку, не содержащую образца, и трубку запаивают. Эта трубка служит для проведения холостого опыта.

Обе реакционные трубки помещают в стакан с водой (примечание 4) и кипятят 15 мин. Затем их вынимают, вытирают досуха и дают остыть до комнатной температуры.

Сначала открывают трубку, предназначенную для холостого опыта, как описано в примере 5. Трубку и ее содержимое помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают 10 мл растворителя для титрования и титруют потенциметрически 0,05 н. раствором хлорной кислоты.



Точно так же открывают трубку с образцом, помещают ее в другой стакан, добавляют 10 мл того же растворителя и титруют потенциометрически.

### Расчеты

Содержание функции ангидрида кислоты в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(a - V_1) \cdot N \cdot 72,02 \cdot 100}{g}$$

где  $a = V_2 \cdot g_1/g_2$ ;  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора хлорной кислоты, пошедший на титрование в анализе с образцом и в холостом опыте соответственно, мл;  $N$  — нормальность раствора хлорной кислоты;  $g$  — навеска образца, мг;  $g_1$  и  $g_2$  — навеска анилина, взятая в анализе образца и в холостом опыте соответственно, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(a - V_1) \cdot N \cdot M \cdot 100}{g}$$

где  $M$  — масса 1 моль вещества, мг.

### Примечания

*Примечание 1.* Если рН-метра нет, можно проводить визуальное титрование с индикатором (см. пример 3). Однако при потенциометрическом определении образца на кривой титрования может появиться два перегиба и только один — при титровании в холостом опыте с навеской анилина.

*Примечание 2.* Если требуется высокая точность анализа, можно воспользоваться 0,02 н. раствором хлорной кислоты, но тогда объем титранта в холостом опыте превысит 10 мл.

*Примечание 3.* Так как для анализа требуется менее 1 мл анилина, то очистку его удобно проводить с помощью прибора для перегонки, показанного на рис. 5.23. Фиксировать температуру кипения дистиллята нет необходимости. Вместо анилина можно использовать *n*-хлоранилин.

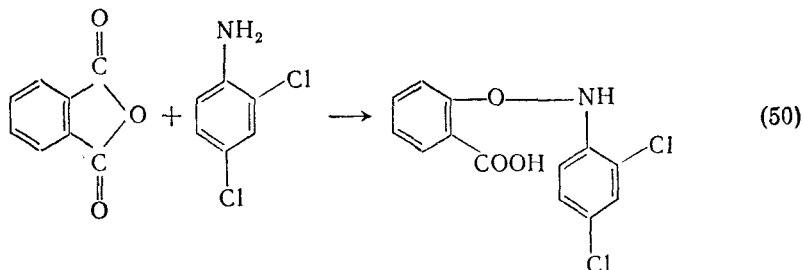
*Примечание 4.* Если можно, пользуются нагревательным блоком (см. рис. 5.17).

**Обсуждение.** Этот анализ иллюстрирует метод отдельного определения. Так как ангидриды кислот обычно бывают загрязнены соответствующей свободной карбоновой кислотой, то определение таких ангидридов титрованием щелочью не дает удовлетворительных результатов. Поэтому очень нужны методики, специфичные для ангидридов кислот, которыми можно было бы пользоваться для их определения в присутствии карбоновых кислот.

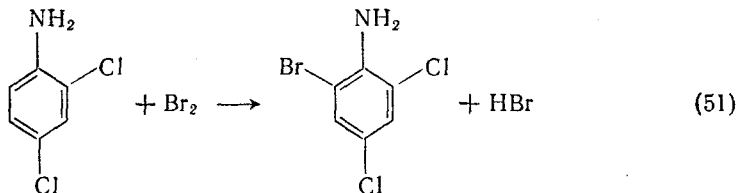
Очевидно, хлорангидрид, присутствующий в образце, будет мешать определению, так как он также будет реагировать с анилином, образуя аниlid. Приведенной методикой можно пользоваться для определения хлорангидридов лишь с небольшими видоизменениями. После перенесения реакционной смеси в стакан емкостью 100 мл и добавления 10 мл растворителя для титрования, приливают 1 мл 3%-ного раствора ацетата ртути (см. пример 4), а затем проводят титрование обычным способом.

## Пример 21. Микроопределение ангидридов кислот непрямым бромированием

**Принцип.** Как было показано в примере 20, ангидриды кислот реагируют количественно с анилином, образуя соответствующие анилиды. В методе, рассмотренном ниже, в качестве реагента используется 2,4-дихлоранилин. Уравнение (50) показывает его реакцию с фталевым ангидридом:



Из-за отсутствия активирующей amino-группы дихлоранилид бромруется намного медленнее, чем 2,4-дихлоранилин. Поэтому можно определить количество 2,4-дихлоранилина, пошедшего на образование замещенного анилина, сравнивая скорость бромирования анилида с бромированием в холостом опыте, в котором фталевый ангидрид отсутствует:



Бромирующим средством служит смесь бромида и бромата калия. Избыток брома титруют иодометрически (см. пример 14).

### Аппаратура

*Реакционная колба.* Используется колба для иодирования емкостью 125 мл. *Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

### Реактивы

*2,4-Дихлоранилин*, ч. д. а., 1%-ный раствор в уксусной кислоте. В мерную колбу емкостью 100 мл отвешивают 1,00 г реактива. Навеску растворяют в ледяной уксусной кислоте и доводят объем раствора до метки кислотой.

*Бромид калия и бромат калия*, раствор смеси, соответствующий 0,02 н. (0,01 M) раствору брома. В мерную колбу емкостью 1 л отвешивают 556,72 мг бромата калия (ч. д. а.) и 4,0 г бромида калия. Растворяют вещества в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки.

*Тиосульфат натрия*, 0,02 н. (0,02 M) раствор. См. пример 19.

*Иодид калия*, 20%-ный раствор. См. пример 14.

*Соляная кислота*, х. ч., 2 н. (2 M) раствор. Смешивают 20 мл концентрированной соляной кислоты и 80 мл дистиллированной воды.

Ледяная уксусная кислота, ч. д. а.

Крахмал, 1%-ный раствор. См. пример 19.

Образцы. См. пример 20.

**Выполнение анализа.** В реакционную колбу точно отвешивают около 1 мг-экв образца и навеску растворяют в 5,0 мл ледяной уксусной кислоты. С помощью пипетки вносят точно 5,00 мл раствора 2,4-дихлоранилина, закрывают колбу пробкой и вращением перемешивают содержимое. Колбу оставляют в темноте на 2 ч. Затем приливают 20 мл ледяной уксусной кислоты, 20 мл дистиллированной воды и 5 мл разбавленной соляной кислоты и после перемешивания раствора вводят точно 15,00 мл раствора смеси бромида и бромата калия. Колбу закрывают пробкой, встряхивают 2 мин и ставят в темноту на 10 мин (примечание 1). После этого добавляют 2 мл раствора иодида калия, снова закрывают колбу пробкой и встряхивают 2 мин. Титруют 0,02 н. раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска раствора не станет бледно-желтой (примечание 2). Затем добавляют 0,5 мл раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски раствора. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

### Расчеты

Содержание функции ангидрида кислоты в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 72,02 \cdot 100}{g \cdot 2}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование в холостом опыте и в анализе с образцом соответственно, мл;  $N$  — нормальность раствора тиосульфата натрия;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot E \cdot 100}{g \cdot 2}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

### Примечания

*Примечание 1.* О предосторожностях при бромировании бензольного ядра см. пример 14.

*Примечание 2.* Так как при титровании в холостом опыте потребуется более 10 мл раствора тиосульфата натрия, это количество может быть прилито быстро.

**Обсуждение.** Приведенная методика является иллюстрацией использования различий в скорости реакции в количественном анализе.

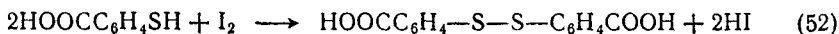
Анализ образца и холостой опыт необходимо проводить в строго одинаковых условиях, так как замещенный анилид также может бромироваться.

В этом анализе продемонстрировано аналитическое бромирование ароматического амина. Оно сходно с бромометрическим опре-

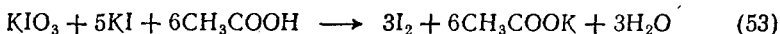
делением фенолов (см. пример 14). Однако микроопределение анилина и родственных соединений бромированием применяется сравнительно редко из-за трудности управления реакцией.

### Пример 22. Микроопределение меркапто-функции иодометрическим методом

**Принцип.** Меркапто-функция количественно окисляется иодом в кислых растворах до дисульфидов (см. раздел I-B гл. 9). Стехиометрия реакции показана на примере тиосалициловой кислоты:



Титрованный раствор иода слишком неустойчив, поэтому его нельзя непосредственно применять для микроопределений. Чтобы обойти эту трудность, тиольное соединение смешивают с иодидом калия в ледяной уксусной кислоте, а затем раствор титруют 0,03 н. раствором иодата калия. При этом иод генерируется *in situ* согласно уравнению:



Конечная точка титрования обнаруживается по появлению свободного иода.

#### Аппаратура

*Реакционная колба.* Используется коническая колба емкостью 50 мл.  
*Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

#### Реактивы

*Иодат калия*, ч. д. а., 0,03 н. (0,005 M) раствор. Чтобы приготовить 500 мл этого раствора, отвешивают точно 536,00 мг реактива и далее растворяют навеску согласно указаниям в примере 19. Другим способом приготовления 0,03 н. раствора является разбавление 150 мл 0,1 н. раствора иодата калия до 500 мл в мерной колбе. Раствор тщательно перемешивают и определяют его точную концентрацию следующим образом. В колбу для иодирования емкостью 125 мл пипеткой вносят 5,00 мл раствора и приливают 20 мл ледяной уксусной кислоты. Перемешивают содержимое, вращая колбу, и оставляют смесь на 5 мин. Затем в воронку колбы наливают 2 мл 15%-ного раствора иодида калия и осторожно приподнимают пробку. Таким же способом добавляют 10 мл дистиллированной воды. После этого колбу встряхивают 2 мин и быстро титруют выделившийся иод 0,03 н. раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска раствора не станет бледно-желтой. Затем добавляют 1 мл 1%-ного раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски.

*Иодид калия*, ч. д. а.

*Ледяная уксусная кислота*, ч. д. а.

*Метанол*, ч. д. а.

*Образцы.* Тиосалициловая кислота, т. пл. 164 °С; цистеин гидрохлорид, т. пл. 175 °С.

**Выполнение анализа.** В реакционную колбу точно отвешивают образец в таком количестве, чтобы в нем содержалось около 0,1 мг-экв тиольной группы (примечание 1). Навеску растворяют в 5 мл метанола, а затем добавляют 1 мл ледяной уксусной кислоты, 400 мг иодида калия и 1 мл дистиллированной воды.

Содержимое колбы перемешивают до полного растворения твердых веществ и титруют 0,03 н. раствором иодата калия до появления желтой окраски, не исчезающей в течение 30 сек.

### Расчеты

Содержание тиольной группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V \cdot N \cdot 33,074 \cdot 100}{g}$$

где  $V$  — объем раствора иодата калия, пошедший на титрование, *мл*;  $N$  — нормальность раствора иодата калия;  $g$  — навеска образца, *мг*.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{V \cdot N \cdot E \cdot 100}{g}$$

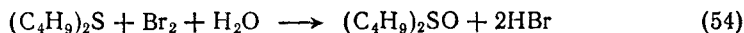
где  $E$  — эквивалентный вес вещества, *мг*.

**Примечание.** С 0,1 *мг-экв* тиольной группы реагирует 0,1 *мг-атом* иода, а следовательно, поглощается около 3,3 *мл* 0,03 н. раствора иодата калия.

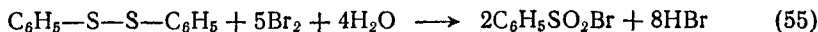
**Обсуждение.** Этот анализ демонстрирует микрометод, использующий прямое иодометрическое титрование. Прямое титрование раствором иодата калия возможно в настоящем случае по двум причинам. Во-первых, окисление тиольной функции происходит очень быстро и, во-вторых, в смешанном растворителе из уксусной кислоты, метанола и воды различима окраска, появляющаяся даже от одной капли избыточного 0,03 н. раствора иода.

### Пример 23. Микроопределение сульфидной и дисульфидной функции бромометрическим методом

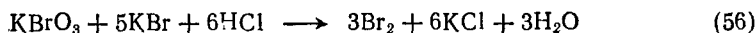
**Принцип.** Обе функции, сульфидную и дисульфидную, можно количественно окислять бромом (см. раздел II гл. 9). Однако, как будет показано в приведенных ниже методиках, экспериментальные условия зависят от типа анализируемого соединения. Может меняться также и стехиометрия реакции. Так, 1 *моль* *n*-бутилсульфида потребляет 1 *моль* брома:



тогда как для окисления дифенилдисульфида требуется 5 *моль* брома:



Так как пользоваться титрованным раствором брома для микроанализа неудобно, окисляющий агент получают *in situ*, смешивая титрованный раствор бромата калия с бромидом калия, взятым в избытке:



Большой избыток брома по отношению к дисульфиду [см. уравнение (55)] позволяет пользоваться 0,2 н. раствором бромата калия,

благодаря чему конечную точку титрования легко заметить по цвету брома\*.

### Аппаратура

*Реакционная колба.* Используется колба для иодирования емкостью 125 мл или коническая колба емкостью 75 мл, снабженная стеклянной притертой пробкой.

*Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

### Реактивы

*Бромат калия*, ч. д. а., 0,2 н. (0,033 М) раствор. В мерную колбу емкостью 1 л точно отвешивают 5,567 г реактива. Навеску растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Титр полученного раствора устанавливают следующим образом. Переносят точно 5,00 мл раствора в колбу для иодирования емкостью 125 мл. Добавляют 25 мл ледяной уксусной кислоты, а затем 400 мг бромида калия (ч. д. а.) и закрывают колбу пробкой. Перемешивают смесь вращением колбы и оставляют на 5 мин. Затем приливают 5 мл 15%-ного раствора иодида калия и 50 мл дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой и встряхивают 2 мин. Титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска раствора не станет бледно-желтой. Добавляют 1 мл 1%-ного раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски раствора.

*Бромат калия*, 0,1 н. (0,017 М) раствор. Отвешивают 2,7835 г реактива и растворяют в 1 л дистиллированной воды. Можно так же приготовить 0,1 н. раствор бромата калия, смешивая 0,2 н. раствор с равным объемом воды.

*Бромат калия*, 0,03 н. (0,005 М) раствор. Разбавляют 0,2 н. или 0,1 н. раствор соответствующим объемом дистиллированной воды. Титр раствора определяют так же, как указано для 0,2 н. раствора бромата калия, пользуясь в качестве титранта 0,02 н. раствором тиосульфата натрия.

*Иодид калия*, 15%-ный раствор. Растворяют 15 г реактива в 85 мл дистиллированной воды.

*Тиосульфат натрия*, 0,1 н. (0,1 М) раствор. Пользуются продажным раствором 0,1 М тиосульфата натрия.

*Крахмал*, 1%-ный раствор. См. пример 19.

*Образцы.* *n*-Дибутилсульфид, т. кип. 182 °С; дибензилсульфид, т. пл. 49 °С; дифенилсульфид, т. кип. 296 °С; дибензилдисульфид, т. пл. 71 °С; L-цистин, т. пл. 258 °С; дифенилдисульфид, т. пл. 61 °С.

### Выполнение анализа

*Определение алифатических дисульфидов.* В реакционную колбу точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца и растворяют его в 10 мл ледяной уксусной кислоты. Затем в колбу добавляют 1 мл дистиллированной воды, 1,0 г бромида калия (ч. д. а.) и 2 мл концентрированной соляной кислоты, закрывают колбу пробкой и встряхивают смесь 1 мин. После этого содержимое колбы титруют 0,2 н. раствором бромата калия до появления окраски брома, сохраняющейся в течение 30 сек.

*Определение ароматических дисульфидов.* В реакционную колбу точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца и растворяют его в 20 мл 95%-ного этилового спирта. Затем в колбу добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты и 800 мг бромида калия, закрывают колбу пробкой и встряхивают смесь 1 мин. После этого

\* Микрометод определения, основанный на этом принципе, см. К. С. Забродина, Изв. АН СССР. Сер. хим., № 5, 941 (1963). — Прим. ред.

раствор титруют 0,2 н. раствором бромата калия до появления свободного брома (примечание). Колбу закрывают пробкой и оставляют в темноте на 1 ч. К этому времени цвет брома исчезает. Затем продолжают титрование тем же титрантом до появления окраски брома, сохраняющейся в течение 30 сек.

*Определение алифатических сульфидов.* В реакционную колбу точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца и растворяют его в 5—10 мл ледяной уксусной кислоты. Затем в колбу добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и 400 мг бромида калия, закрывают колбу пробкой и встряхивают 1 мин. После этого содержимое колбы титруют 0,03 н. раствором бромата калия до появления окраски брома, сохраняющейся в течение 30 сек.

*Определение ароматических сульфидов.* В реакционную колбу точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца и растворяют его в 10 мл ледяной уксусной кислоты и 5 мл 95%-ного этилового спирта. Приливают точно 5,00 мл 0,1 н. раствора бромата калия, добавляют 500 мг бромида калия и 2 мл концентрированной соляной кислоты, закрывают колбу пробкой и перемешивают содержимое вращением колбы. Затем выдерживают на водяной бане при 60°C в течение 5 мин. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 2 мл 15%-ного раствора иодида калия, закрывают колбу пробкой и встряхивают 1 мин. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

### Расчеты

Содержание дисульфидной группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V \cdot N \cdot 64,12 \cdot 100}{g \cdot 10}$$

где  $V$  — объем раствора бромата калия, пошедший на титрование, мл;  $N$  — нормальность раствора бромата калия;  $g$  — навеска образца, мг.

Степень чистоты или содержание дисульфида в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{V \cdot N \cdot E \cdot 100}{g \cdot 10}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

Содержание алифатической сульфидной группы в % ( $X_3$ ) вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{V \cdot N \cdot 32,06 \cdot 100}{g \cdot 2}$$

Степень чистоты или содержание алифатического сульфида в % ( $X_4$ ) вычисляют по формуле:

$$X_4 = \frac{V \cdot N \cdot E \cdot 100}{g \cdot 2}$$

Содержание ароматической сульфидной группы в % ( $X_5$ ) вычисляют по формуле:

$$X_5 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N_1 \cdot 32,06 \cdot 100}{g \cdot 2}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование в холостом опыте и в анализе с образцом, мл;  $N_1$  — нормальность раствора тиосульфата натрия.

Степень чистоты или содержание ароматического сульфида в % ( $X_6$ ) вычисляют по формуле:

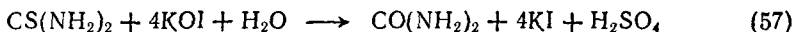
$$X_6 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N_1 \cdot E \cdot 100}{g \cdot 2}$$

**Примечание.** К этому моменту окислилось около 70% ароматического дисульфида. По неизвестным причинам остальную часть нельзя окислить мгновенно.

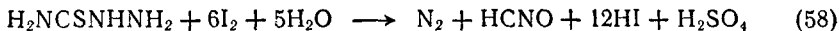
**Обсуждение.** Этот анализ иллюстрирует важность правильного выбора метода и условий для микроопределения некоторых функциональных групп.

#### Пример 24. Микроопределение тиомочевины и тиосемикарбазида гипоиодитным окислением

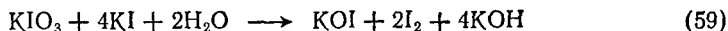
**Принцип.** Тиомочевина и тиосемикарбазид легко окисляются гипоиодитом (см. раздел VI-B-4 гл. 9). Тиомочевина при действии гипоиодита калия превращается в мочевины:



Реагент готовят, смешивая растворы иода и гидроокиси калия. Если в аналогичных условиях подействовать на тиосемикарбазид, то вместо тиомочевины образуются газообразный азот и цианат-ионы:



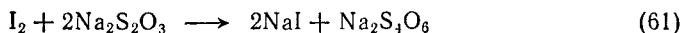
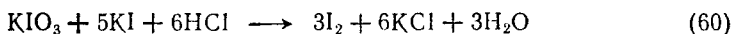
Приведенные реакции являются основой иодометрического метода определения тиомочевины, тиосемикарбазида и тиосемикарбазонов (примечание). Так как иод в щелочном растворе не сохраняет своей концентрации, то применяют титрованный раствор иодата калия. Можно считать, что в щелочном растворе и в присутствии избытка иодида калия иодат калия образует свободный гипоиодид и иод согласно уравнению:



Из приведенных уравнений следует, что молекулярное равновесие между иодатом калия и тиомочевинной или тиосемикарбазидом очень благоприятно. Поэтому для определения тиомочевины и тиосемикарбазидов в масштабе 0,1 мг-экв можно пользоваться 0,1 н.



раствором иодата калия. Избыток иодата калия после подкисления реакционной смеси обратно оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия:



### Аппаратура

*Реакционная колба.* Пользуются колбой для иодирования емкостью 125 мл или конической колбой емкостью 75 мл с притертой стеклянной пробкой.  
*Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

### Реактивы

*Иодат калия*, 0,1 н. (0,017 М) раствор. Пользуются продажным 0,1 н. раствором иодата калия.

*Тиосульфат натрия*, 0,1 н. (0,1 М) раствор. Пользуются продажным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

*Гидроокись калия*, ч. д. а., 15%-ный раствор. Растворяют 15 г таблетированной гидроокиси калия в 85 мл дистиллированной воды.

*Иодид калия*, ч. д. а.

*Соляная кислота*, х. ч.

*Крахмал*, 1%-ный раствор. См. пример 19.

*Образцы.* Тиомочевина, т. пл. 182 °С; тиосемикарбазид, т. пл. 181 °С.

**Выполнение анализа.** В реакционную колбу точно отвешивают около 0,1 ммоль тиомочевины (или 0,05 ммоль тиосемикарбазида) и навеску растворяют в 10 мл раствора гидроокиси калия. Добавляют точно 10,00 мл раствора иодата калия, а затем 500 мг иодида калия. Колбу закрывают пробкой, встряхивают 1 мин и оставляют в темноте на 30—60 мин. Затем приливают 5,0 мл концентрированной соляной кислоты, тщательно перемешивают раствор и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала (см. пример 23). Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

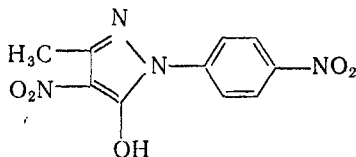
**Расчет.** Стехиометрию окисления тимочевины и тиосемикарбазида нельзя точно выразить уравнениями (57) и (58). Поэтому приходится устанавливать мольную эквивалентность применяемого раствора иодата калия в условиях опыта по анализу образца тиомочевины (или тиосемикарбазида), а затем вводить при вычислениях неизвестного образца соответствующий поправочный множитель.

**Примечание.** Тиосемикарбазоны можно гидролизовать в кислых или сильнощелочных растворах в соответствующие карбонильные соединения и тиосемикарбазид.

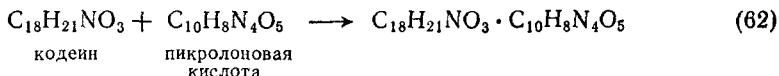
**Обсуждение.** Этот анализ иллюстрирует иодометрический метод в щелочном растворе и необходимость для выполнения некоторых методов анализа иметь чистый образец анализируемого соединения (или образец известного состава). Однако можно определять и неизвестные тиосемикарбазоны, стандартизовав методику по чистому тиосемикарбазиду.

**Пример 25. Микроопределение гетероциклических оснований (алкалоидов) весовым методом**

**Принцип.** Как было показано в разделе VII-Д гл. 8, многие алкалоиды образуют соли или комплексы, лишь малорастворимые в воде. Обычно для осаждения алкалоидов применяют пикролоновую кислоту [4-нитро-3-метил-1-(*n*-нитрофенил)пиразолон-5]:



Так, кодеин осаждается в виде кодеинпикролоната согласно уравнению:



**Аппаратура**

*Реакционная пробирка* емкостью 35 мл, внутренним диаметром 23 мм, длиной 100 мм.

*Устройство для фильтрования.* См. пример 7.

**Реактивы**

*Пикролоновая кислота*, высшей очистки, 0,1 М раствор. Растворяют 2,6 г реактива в 100 мл 95%-ного этилового спирта.

*Образцы.* Кодеинцитрат; хининглюконат.

**Выполнение анализа.** В реакционную пробирку точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца и растворяют его в 5—10 мл дистиллированной воды. Приливают пипеткой 5,0 мл раствора пикролоновой кислоты и встряхивают пробирку, чтобы перемешать содержимое. Затем пробирку ставят в стакан и оставляют на ночь (примечание).

Отсасывают жидкость над осадком, как указано в примере 7. Осадок промывают двумя порциями воды по 5 мл. Пробирку с осадком сушат при 105°C и взвешивают.

**Расчет.** Степень чистоты или содержание вещества в % (*X*) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{g_1 \cdot f \cdot 100}{g_2}$$

где *g*<sub>1</sub> — масса осадка, мг; *g*<sub>2</sub> — навеска образца, мг; *f* — фактор пересчета.

**Примечание.** Можно поставить стакан с реакционной пробиркой в холодильник, но в не очень холодную секцию.

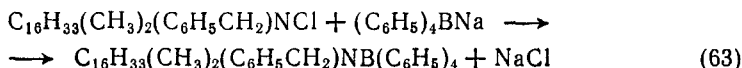
**Обсуждение.** Этой методикой можно пользоваться для анализа любых азотистых оснований, которые образуют нерастворимые пикролонаты. Если анализируют неизвестное соединение, то осадок после взвешивания снова растворяют в ледяной уксусной кислоте (или в другом подходящем растворителе) и оттитровывают как основание 0,01 н. раствором хлорной кислоты (см. пример 4). По

результату титрования можно вычислить эквивалентный вес свободного основания.

Молекулярный вес пикролоновой кислоты 264,09, поэтому фактор пересчета получается очень благоприятный.

### Пример 26. Микроопределение солей четвертичных аммониевых оснований весовым методом

**Принцип.** Соли четвертичных аммониевых оснований (см. раздел III-Д гл. 8) образуют производные тетрафенилборнатрия, обычно нерастворимые в воде. Реакция для хлористого цетилдиметилбензиламмония показана в уравнении (63):



#### Аппаратура

*Реакционная пробирка.* Пользуются большими пробирками размерами  $40 \times 150$  мм.

*Устройство для фильтрования.* Используют трубки со стеклянным фильтром (см. рис. 5.19) со средним размером пор.

#### Реактивы

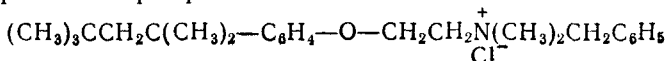
*Тетрафенилборнатрий*, высшей очистки, 0,1 М раствор. Растворяют 3,4 г реактива в 100 мл дистиллированной воды.

*Образцы.* Хлористый цетилдиметилбензиламмоний; тинктура фемеролхлорида\* (примечание 1).

**Выполнение анализа.** В реакционную пробирку точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца (тинктуру берут в количестве 25 мл с помощью пипетки) и растворяют твердый образец в 25 мл воды. Раствор тщательно перемешивают, вращая пробирку, а затем добавляют из пипетки 10 мл раствора тетрафенилборнатрия, так, чтобы капли реагента попадали точно в середину поверхности раствора образца. Смесь перемешивают еще 2 мин и оставляют на ночь при комнатной температуре.

В микроворонку прибора для фильтрования (см. рис. 5.19) кладут кружок фильтровальной бумаги (вырезанный так, чтобы он соответствовал размеру стеклянного фильтра) и точно взвешивают воронку вместе с бумагой. Собирают прибор для фильтрования, как показано на рис. 5.19. Сначала с помощью сифона отсасывают жидкость, находящуюся над слоем осадка. Затем поднимают реакционную пробирку таким образом, чтобы трубка сифона почти касалась осадка. Наливают несколько миллилитров дистиллированной воды, чтобы осадок был покрыт водой, и сифонируют осадок в воронку с фильтром. Следует следить за тем, чтобы осадок в пробирке не высыхал. Если твердое вещество прилипает к стен-

\* Лекарственный препарат



— Прим. ред.



Чтобы использовать эту реакцию для определения солей четвертичных аммониевых оснований, нужно обесцветить синий раствор, переведя образующуюся соль в нерастворимое производное тетрафенилбората (см. пример 26).

#### Аппаратура

Микробюретка емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.  
Магнитная мешалка.

#### Реактивы

Тетрафенилборнатрий, высшей очистки, 0,02 н. (0,02 М) раствор. В мерной колбе емкостью 500 мл растворяют 3,4224 г реактива в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки.

Бромфеноловый синий, 0,005%-ный раствор. Растворяют 50 мг индикатора в 3,0 мл 0,1 н. раствора гидроокиси натрия и добавляют 97 мл дистиллированной воды.

Хлороформ, ч. д. а.

Образцы. Хлористый цетилдиметилбензиламмоний; кристаллический фемерол-хлорид.

**Выполнение анализа.** В коническую колбу емкостью 100 мл точно отвешивают около 0,1 ммоль образца и растворяют его в 15 мл дистиллированной воды. Добавляют 0,5 мл раствора бромфенолового синего, 10 мл хлороформа и 10 мл 0,1 н. раствора гидроокиси натрия. Раствор перемешивают, вращая колбу. Затем колбу ставят на магнитную мешалку и титруют при размешивании 0,02 н. раствором тетрафенилборнатрия. При этом (примечание) следят за постепенным исчезновением синей окраски хлороформного слоя. Последние порции титранта добавляют по каплям до полного обесцвечивания хлороформного слоя.

**Расчет.** Содержание вещества в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot N \cdot E \cdot 100}{g}$$

где  $V$  — объем раствора тетрафенилбората натрия, пошедший на титрование, мл;  $N$  — нормальность раствора тетрафенилбората натрия;  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг;  $g$  — навеска образца, мг.

**Примечание.** Размешивание не должно быть слишком быстрым.

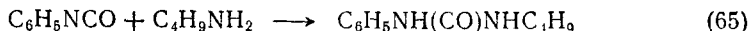
**Обсуждение.** Этот анализ является примером двухфазного титрования. При такой технике работы трудно получить большую точность.

В качестве реакционного сосуда можно взять делительную воронку или колбу со стеклянной притертой пробкой, но в обоих случаях для перемешивания реакционной смеси приходится сосуд встряхивать вручную, что, безусловно, утомительно.

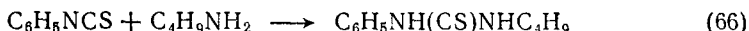
#### Пример 28. Микроопределение изоцианатной и изотиоцианатной функций взаимодействием с бутиламином

**Принцип.** Как отмечалось в разделе IX-Б гл. 8, основой удобного метода определения изоцианатной функции является ее реакция с аминами. Так, фенилизотиоцианат реагирует с бутиламином,

образуя симметрически замещенную мочевины:



Фенилизотиоцианат реагирует аналогично, образуя замещенную тиомочевину:



При анализе к образцу прибавляют отмеренный объем *n*-бутиламина, растворенного в диоксане. Затем избыток амина определяют обратным титрованием раствором соляной кислоты.

### Аппаратура

*Реакционная колба.* Используют колбу для иодирования емкостью 125 мл.

*Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

*Магнитная мешалка.*

### Реактивы

*Соляная кислота*, 0,05 н. (0,05 М) раствор. См. пример 1 (примечание 1).

*Бутиламин*, ч. д. а., 0,2%-ный раствор. В мерную колбу емкостью 1 л отвешивают 2,00 г реактива, добавляют диоксан, доводя объем раствора до метки. Раствор хранят в темной склянке с завинчивающейся крышкой.

*Метиловый красный*, 0,1%-ный раствор в этиловом спирте. Растворяют 100 мг индикатора в 100 мл 95%-ного этилового спирта.

*Диоксан.* Если можно, пользуются растворителем марки ч. д. а. Если такого растворителя нет, то диоксан очищают, добавляя к 100 мл этого растворителя несколько таблеток гидроксида калия. Таблетки сменяют, как только они окрасятся в коричневый цвет. Диоксан становится пригодным для работы, когда таблетки щелочи перестают окрашиваться при стоянии растворителя в течение 2 суток.

*Образцы.* Фенилизотиоцианат, т. кип. 55 °С/13 мм рт. ст.; 2,4-толилендиизоцианат, т. пл. 19—20 °С; фенилизотиоцианат, т. кип. 100 °С/15 мм рт. ст.

**Выполнение анализа.** В реакционную колбу опускают чистый размешиватель магнитной мешалки, затем приливают точно 10,00 мл *n*-бутиламина и закрывают колбу пробкой. Точно взвешивают около 0,1 мг-экв образца (примечание 2), пользуясь микробюксом для взятия навесок (см. рис. 5.10). Осторожно бросают бюкс с образцом в реакционную колбу, быстро закрывают пробкой и помещают колбу на магнитную мешалку. Обычно уже размешивания бывает достаточно, чтобы бюкс открылся. Если необходимо, в отверстие пробки бюкса вводят стеклянный крючок и вытаскивают пробку. В этом случае нижний конец стеклянного крючка отрезают с помощью ножа для вскрывания ампул и оставляют его в реакционной колбе. Размешивают раствор в течение 1 мин и оставляют на 15 мин, если анализируют ароматические изоцианаты, и на 45 мин при анализе алифатических соединений. Затем в воронку реакционной колбы наливают 20 мл дистиллированной воды и приоткрывают пробку. Добавляют 0,08 мл (2 капли) раствора метилового красного и титруют содержимое колбы 0,05 н. соляной кислотой до появления отчетливой розовой окраски. Так же точно с 10,00 мл раствора *n*-бутиламина, но без навески образца, проводят холостой опыт.

## Расчеты

Содержание изоцианатной группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 42,02 \cdot 100}{g}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем соляной кислоты, пошедший на титрование в холостом опыте и в анализе с образцом соответственно, мл;  $N$  — нормальность соляной кислоты;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание изотиоцианатной группы в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 58,08 \cdot 100}{g}$$

Содержание вещества в % ( $X_3$ ) вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot E \cdot 100}{g}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

### Примечания

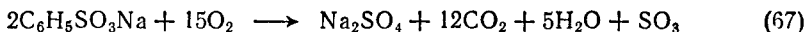
*Примечание 1.* Для повышения точности анализа можно пользоваться 0,02 н. соляной кислотой.

*Примечание 2.* Эквивалентный вес диизоцианата равен половине его молекулярного веса. Если по ошибке был отвешен 1 ммоль 2,4-толиленидиизоцианата, то в реакционную колбу добавляют 20,00 мл раствора *n*-бутиламина.

**Обсуждение.** В этой методике демонстрируется техника обращения с летучими жидкостями и с титрованными растворами летучих реагентов.

## Пример 29. Микроопределение сульфатов и сульфокислот щелочных металлов методом озоления

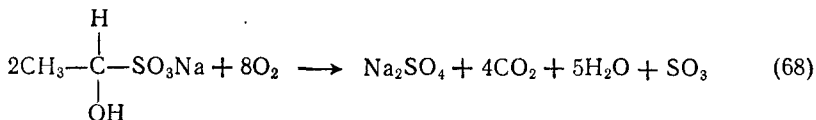
**Принцип.** Поскольку сульфокислоты являются сильными кислотами, сульфаты щелочных металлов нельзя определять кислотно-основной титриметрией, в отличие от карбоксилатов щелочных металлов. Если образец свободен от солей других металлов, определить сульфат щелочного металла удобнее всего простым прокаливанием, превращая его в соответствующий сульфат (см. раздел III-Д-1 гл. 9). Например, бензолсульфонат натрия реагирует следующим образом:



После удаления двуокиси углерода, трехокиси серы и паров воды остаток взвешивают в виде сульфата натрия.

Этот метод приемлем также и для определения сульфокислот щелочных металлов (продуктов присоединения бисульфита к карбонильным соединениям). Например, после выделения бисульфитного производного ацетальдегида (см. раздел VI-Б-2 гл. 6) его

можно проанализировать прокаливанием, которое приводит к образованию эквивалентного количества сульфата натрия:



### Аппаратура

*Платиновый микротигель* емкостью 1,5 мл с крышкой (примечание 1).

### Реактивы

*Серная кислота*, ч. д. а., разбавленная. Добавляют одну часть концентрированной серной кислоты к четырем частям дистиллированной воды.

*Образцы*. Натриевая соль бензолсульфокислоты; моноватриевая соль 3-амино-2,7-нафталиндисульфокислоты; тринатриевая соль 4,5-диокси-3-(*n*-сульфофенилазо)-2,7-нафталиндисульфокислоты; продукт присоединения бисульфита натрия к ацетальдегиду; продукт присоединения бисульфита натрия к метилэтилкетону.

**Выполнение анализа.** Анализ состоит из следующих операций: взятие навески и сожжение образца.

Микротигель и крышку тщательно моют азотной кислотой и дистиллированной водой и помещают их на крышку обычного платинового макротигля, установленную на фарфоровом треугольнике. В течение 2 мин микротигель с крышкой нагревают пламенем бунзеновской горелки, затем охлаждают 2 мин и переносят на металлический блок в микроэксикатор. Выдерживают 10 мин, чтобы температура платиновой посуды уравнилась с температурой микровесов. Затем помещают микротигель и крышку на чашку весов и взвешивают с точностью до 5 мкг. С помощью пробирки для взвешивания (см. раздел V-Б гл. 5) в микротигель вносят 10—20 мг образца и снова взвешивают с точностью до 5 мкг. Затем проводят сожжение пробы следующим образом. Микротигель помещают на крышку обычного платинового тигля. Осторожно нагревают маленьким окислительным пламенем наружную поверхность микротигля, начиная от верхнего края (если появляются какие-либо признаки разбрызгивания образца, закрывают микротигель крышкой; если разбрызгивания нет, то оставляют микротигель открытым, чтобы обеспечить максимальный доступ кислорода для сожжения). Когда пламя достигает дна микротигля, закрывают последний крышкой и увеличивают пламя так, чтобы нижняя часть микротигля нагрелась до темно-красного каления. Переносят пламя под крышку обычного платинового тигля и продолжают нагревание еще 5 мин. Затем микротигель охлаждают и взвешивают (примечание 2), как было указано выше. После этого проводят второе сожжение образца.

Снова помещают микротигель с золой на крышку обычного платинового тигля. С помощью капиллярной пипетки осторожно добавляют каплю разбавленной серной кислоты по стенке микротигля так, чтобы зола чуть-чуть увлажнилась. Закрывают



микротигель неплотно крышкой и подносят маленькое пламя к его стенке. Сразу же отводят пламя, как только появляются пары. Сожжение заканчивают, как описано выше. Микротигель с сульфатом щелочного металла после охлаждения взвешивают вместе с крышкой.

**Расчет.** Содержание вещества в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{g_1 \cdot f \cdot 100}{g_2}$$

где  $g_1$  — масса остатка, мг;  $g_2$  — навеска образца, мг;  $f$  — фактор пересчета.

#### Примечания

*Примечание 1.* Можно пользоваться и фарфоровыми тиглями. Следует, однако, иметь в виду, что от фарфоровой посуды при прокаливании могут отлетать осколки. До взвешивания фарфоровые тигли следует выдерживать в микроэксикаторе 30 мин.

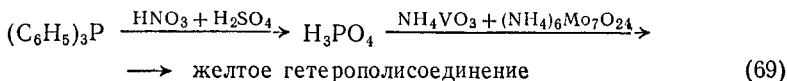
*Примечание 2.* Это взвешивание можно не проводить. Однако, чтобы лучше оценить природу золы, проводят взвешивание после первого сожжения. Если между этими двумя взвешиваниями не окажется никакой разницы, можно считать, что карбонаты не образовывались.

**Обсуждение.** Эта методика иллюстрирует микротехнику озоления, являющегося удобным методом для определения органических соединений, содержащих какой-либо один металл. Прежде чем применять его для определения сульфонатов и сульфоксилатов, следует заранее убедиться, что образец не содержит ни других солей того же щелочного металла, ни каких-либо других металлов.

#### Пример 30. Микроопределение фосфорсодержащих функций колориметрическим методом

**Принцип.** Имеется очень мало методов, позволяющих определять специфически какие-либо определенные фосфорсодержащие функциональные группы. Поэтому общепринято при анализе фосфорорганических соединений определять суммарное содержание фосфора. Колориметрический метод, описанный ниже, основывается на переводе органически связанного фосфора в фосфат-ион с последующим превращением его в желтое гетерополисоединение. Этот окрашенный комплекс, известный под названием фосфорномолибденованадата аммония, рекомендуется для определения функций фосфора в масштабе 0,1 мг-экв по следующим причинам: 1) комплекс очень устойчив, интенсивность окраски раствора не меняется при стоянии в течение нескольких недель; 2) комплекс нечувствителен к окислительно-восстановительным агентам и небольшим колебаниям температуры; 3) зависимость поглощения по закону Бера соблюдается в широких пределах концентрации раствора — от 0 до 5 мг фосфора в 100 мл раствора; 4) присутствие других ионов не мешает определению.

Химизм участвующих в определении реакций можно представить на примере трифенилфосфина следующим образом:



Для последней стадии нельзя написать сбалансированное уравнение, так как состав окрашенного комплекса не установлен.

### Аппаратура

Колба для микроанализа по Кьельдалю емкостью 10 мл.

Мерная колба емкостью 100 мл.

Микробиуретка емкостью 10 мл с ценой деления 0,05 мл.

Спектрофотометр для работы в видимой области спектра.

### Реактивы

Стандартный раствор фосфата с содержанием 0,500 мг/мл фосфора. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 2,1315 г чистого кислого диаммонийфосфата (или 2,196 г чистого кислого монокалийфосфата) и разбавляют до метки дистиллированной водой.

Ванадат аммония, раствор, содержащий 0,20%  $NH_4VO_3$ . Осторожно вносят 2,35 г метаванадата аммония в 500 мл кипящей дистиллированной воды, а затем добавляют 100 мл разбавленной серной кислоты (1 : 12). По охлаждении добавляют дистиллированную воду, доводя объем раствора до 1 л.

Молибдат аммония, ч. д. а., раствор, содержащий 10%  $MoO_3$ . Растворяют 122 г молибдата аммония  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$  в 800 мл дистиллированной воды.

Серная кислота, ч. д. а., концентрированная.

Азотная кислота, ч. д. а., концентрированная.

Образцы. Трифенилфосфин, т. пл. 78 °С; динатриевая соль фенилфосфорной кислоты.

### Выполнение анализа

**Калибровочный график.** В мерные колбы точно отмеривают десять аликвотных частей стандартного раствора фосфата, содержащих фосфор в интервале от 0,50 до 3,50 мг. Еще одну мерную колбу используют для холостого опыта. В каждую колбу добавляют по 60 мл дистиллированной воды, а затем по 1,4 мл концентрированной серной кислоты. Непрерывно размешивая содержимое колбы вращательным движением, медленно добавляют в нее 15 мл раствора ванадата аммония и 15 мл раствора молибдата аммония. Затем доводят раствор в каждой колбе до метки дистиллированной водой и оставляют на 30 мин (примечание 1).

Далее измеряют интенсивности желтых растворов при 410 нм, сопоставляя с холостой пробой (примечание 2). Строят график в координатах оптическая плотность — содержание фосфора в мг на 100 мл раствора. Получаемая прямая является калибровочным графиком. Для прямой можно вывести уравнение:

$$C = \alpha D + \beta$$

где  $C$  — содержание фосфора в образце;  $D$  — оптическая плотность анализируемого раствора,  $\alpha$  и  $\beta$  — константы.

**Анализ.** В колбу для микроанализа по Кьельдалю точно отвешивают 10—20 мг образца (соответствует примерно 2 мг фосфора) с помощью пробирки для взвешивания с длинной ножкой (см. рис. 5.6). Добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты и 6 капель (0,3 мл) концентрированной азотной кислоты. Осторожно нагревают колбу на печи Кьельдаля, пока реакция не прекратится. По охлаждении добавляют еще 4 капли концентрированной азотной кислоты и снова нагревают колбу пламенем среднего размера, пока раствор не станет прозрачным и не появятся пары триоксида серы. Реакционную смесь охлаждают и осторожно добавляют к ней 10 мл дистиллированной воды. Затем переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, споласкивая реакционную колбу несколько раз. Далее, действуя, как и в предыдущем разделе, в колбу добавляют растворы ванадата и молибдата аммония и сопоставляют оптические плотности анализируемого раствора образца и холостой пробы.

**Расчеты.** По оптической плотности анализируемого раствора можно найти содержание фосфора в образце, пользуясь калибровочным графиком или выведенным для него уравнением (примечание 3).

Содержание фосфорсодержащей функции в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{C \cdot E \cdot 100}{g \cdot 30,98}$$

где  $C$  — содержание фосфора, найденное по калибровочному графику, мг;  $E$  — эквивалентный вес фосфорсодержащей функции, мг-экв;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{C \cdot M \cdot 100}{g \cdot 30,98}$$

где  $M$  — масса 1 моль вещества, мг.

#### Примечания

*Примечание 1.* Полная интенсивность окрашивания достигается за 15—20 мин и остается постоянной по меньшей мере две недели.

*Примечание 2.* При работе со спектрофотометром Бекмана ширину щели устанавливают на 1,0 мм и пользуются корексовыми ячейками на 1 см.

*Примечание 3.* Выведение уравнения особенно полезно при определениях, проводимых с большими перерывами. Было показано, что угол наклона  $\alpha$  в уравнении не меняется по мере старения реагентов; отрезок же  $\beta$  на оси ординат может меняться. Для введения поправки на это изменение достаточно проанализировать известное чистое фосфорорганическое соединение одновременно с неизвестным образцом, определить новое значение  $\beta$  на основании известного соединения и воспользоваться этим значением для расчета содержания фосфора в неизвестном веществе.

**Обсуждение.** Эта методика иллюстрирует применение спектрофотометрии в органическом анализе. Хотя описанный анализ не позволяет различать разные фосфорорганические функции, в которых фосфор связан с углеродом, им можно пользоваться, чтобы отличать связи C—P от некоторых связей C—O—P. Так, трифе-

нилфосфаты можно определять щелочным гидролизом до фосфат-иона с последующим образованием желтого гетерополисоединения, тогда как трифенилфосфин в тех же условиях не дает фосфатного комплекса.

Устойчивость фосфорномолибденованадатного комплекса дает много преимуществ. Можно одновременно проводить обработку нескольких веществ и получать окрашенные соединения в удобное для этого время, а измерения выполнять, лишь когда все растворы будут уже готовы.

## ГЛАВА 13

# МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП С ПОМОЩЬЮ СПЕЦИАЛЬНОЙ АППАРАТУРЫ

## ВВЕДЕНИЕ

Описанные в этой главе аналитические методики нельзя выполнить на некотором этапе анализа без специальной аппаратуры, которую не рассматривают как обычное оборудование химической лаборатории. Иногда для микроопределения какой-либо конкретной функциональной группы могут быть использованы приборы нескольких типов. В таком случае приходится делать выбор наиболее пригодной для данного анализа аппаратуры. В книге даются для этого некоторые советы, но следует подчеркнуть, что они не могут быть полезны в любом случае. В табл. 13.1 сведены методики, приведенные в данной главе.

### Некоторые указания о выборе и эксплуатации специальной аппаратуры

*Стоимость.* Если аппаратура не предназначена для постоянного использования и микроопределение какой-либо функциональной группы не является стандартной операцией, то стоимость специальной аппаратуры становится обычно главным показателем, влияющим на ее выбор. Логично выбрать наиболее дешевую аппаратуру, однако следует сначала убедиться, что она обеспечит выполнение необходимых требований и что для получения удовлетворительных результатов не придется часто перестраивать прибор.

*Выбор аппаратуры.* При выборе специальной аппаратуры для анализа какой-либо определенной группы следует подумать о том, нельзя ли обеспечить возможность определения и других функциональных групп на той же или модифицированной аппаратуре. Универсальная аппаратура, которой можно пользоваться для анализа нескольких функций, имеет определенные преимущества. Так, газометрическая аппаратура, описанная в примере 33, может быть использована для определения альдегидов, кетонов, углеводов, насыщенности и подвижного водорода.

Таблица 13.1. Микроопределение функциональных групп с применением специальной аппаратуры

Функциональная группа	Метод определения	Аппаратура	Пример определения
Алкоксильная	Реакция с иодистоводородной кислотой	Прибор для микроопределения алкоксильных групп	31
Слабая кислотная	Неводное титрование	Прибор для микротитрования	32
Карбонильная	Восстановление с помощью $\text{NaBH}_4$	Газометрический аппарат Ма и Шейнталя	33
Аминная, амидная	Разложение с помощью $\text{H}_2\text{SO}_4$	Прибор для микроанализа по Кьельдалю	34
Нитро, нитрозо	Восстановление и разложение с помощью $\text{H}_2\text{SO}_4$	Прибор для микроанализа по Кьельдалю	35
Аминная первичная	Нитрозирование	Прибор Ма, Маурмейера и Монако	36
Нитро, нитрозо	Восстановление с помощью $\text{TiCl}_3$	Прибор для микротитрования раствором $\text{TiCl}_3$	37
Азо, диазо	Восстановление с помощью $\text{TiCl}_3$	Прибор для микротитрования раствором $\text{TiCl}_3$	38
Гидразинная	Окисление	Газометрический аппарат Ма и Маттеи	39
Активный водород	Восстановление с помощью $\text{LiAlH}_4$	Газометрический аппарат Ма и Шейнталя	40
Енольная, кетонная	Реакция с реактивом Гриньяра	Прибор Солтиса	41
Ацильная	Гидролиз	Прибор Куна и Рота	42
С-метильная	Окисление с помощью $\text{CrO}_3$	Прибор для перегонки с паром	43
Карбоксильная	Декарбоксилирование	Прибор для декарбоксилирования и хроматограф	44
Алкенная	Каталитическое гидрирование	Прибор Огга и Купера	45
Алкенная	Каталитическое гидрирование	Газометрический аппарат Ма и Шейнталя	46
Аминокислотная	Энзиматическое определение	Прибор для перегонки с паром	47
Гидроксильная	Акватметрия	Прибор для акватметрии Ма и Хенсля	48
Хинонная	Восстановление с помощью $\text{TiCl}_3$	Прибор для микротитрования раствором $\text{TiCl}_3$	49
Меркапто	Титрование с помощью $\text{AgNO}_3$	Прибор для амперометрического титрования	50
Сульфоксидная	Восстановление и окисление бромом	Микроредуктор Джоунса	51
Алкиминная	Перевод в соль четвертичного аммониевого основания и термическое разложение	Прибор Ма и Шахтера для определения алкимино-групп и хроматограф	52

Как было упомянуто в гл. 1, функциональный анализ обычно основывается на мягких реакциях при умеренных температурах. Оптимальная температура для количественных выходов при реакции одной и той же функции иногда колеблется в зависимости от строения и типа соединения. Поэтому необходимо выбрать такую аппаратуру, которая позволяет проводить определения при разных температурах.

*Модификация специальной аппаратуры.* Если аппаратура для определения функциональной группы готовится по заказу, то следует подумать о том, можно ли ее модифицировать, чтобы она стала еще более удобной и полезной. Например, прибор Каинца для определения первичных аминов (рис. 8.8) был модифицирован так, чтобы его части можно было собирать с помощью шаровых шлифов и шарнирных соединений (см. рис. 8.9 и пример 36). Хотя такие изменения повысили стоимость аппаратуры, однако уменьшилась ее хрупкость, облегчилась очистка и появилась возможность менять в ней поглотительные устройства.

*Чистка и хранение специальной аппаратуры.* Специальную аппаратуру, которой пользуются лишь время от времени, следует чистить и сушить немедленно после работы с ней. Все притертые шлифы надо прокладывать тонкой бумагой. Не рекомендуется заворачивать во что-нибудь отдельные части прибора и хранить их в ящиках шкафов, так как часто оказывается, что ту или иную деталь нельзя найти, когда она понадобится, и в результате этого прибор становится непригодным для немедленной работы. Поэтому рекомендуется хранить аппаратуру полностью или частично собранной, а остальные части должны лежать рядом. Если такие хранимые отдельно детали помещать в высокий шкафчик со стеклянными дверцами, то аналитик сразу же увидит, что какой-либо части нет на месте или она поломана, и сможет заблаговременно заменить их, до того как аппаратура понадобится снова.

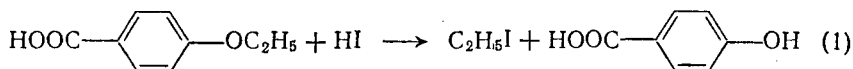
Аппаратуру для функционального анализа, часто используемую в работе, например прибор для микроанализа по Кьельдалю и комплекты для газометрии, нужно все время хранить в хорошем состоянии и в постоянно собранном виде в соответствующем месте лаборатории, поскольку они занимают на столах очень немного места. Удобно держать их на том же столе, на котором находятся 0,01 н. растворы, хранящиеся в микробюретках с автоматической установкой нуля.

## ТЕХНИКА МИКРООПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

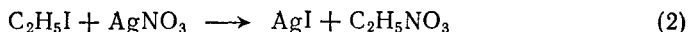
### Пример 31. Микроопределение метоксильной и этоксильной функций

**Принцип.** Подробное обсуждение микроопределения алкоксильных групп было дано в разделе V гл. 6. Метоксильные и этоксильные группы можно определять, отщепляя их действием

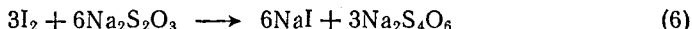
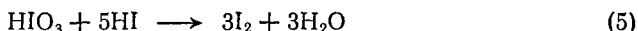
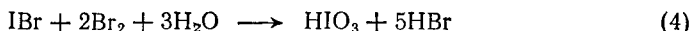
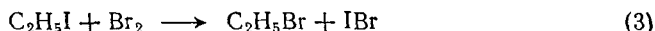
иодистоводородной кислоты. В уравнении представлена соответствующая реакция с *n*-этоксibenзойной кислотой:



Алкилиодид отгоняют и собирают в приемнике, а затем определение алкилиодида проводят либо весовым методом:



либо титриметрическим методом:



### Аппаратура

*Прибор для определения алкоксильных групп.* Рекомендуется пользоваться либо прибором Элека (см. рис. 6.10), либо прибором, рекомендованным Американским химическим обществом (см. рис. 6.11)\*. Оба прибора имеются в продаже.

*Устройство для фильтрования.* Для весового определения рекомендуется пользоваться прибором, показанным на рис. 5.19.

*Микробюретка.* При титриметрическом определении следует пользоваться бюреткой, описанной в примере 1.

*Колба для иодирования емкостью 125 мл, для титриметрии.*

### Реактивы

*Иодистоводородная кислота* плотн. 1,7. Специально приготовленная для микроопределения алкоксильных групп\*\*.

*Фенол*, ч. д. а.

*Пропионовый ангидрид*, ч. д. а. (примечание 1).

*Растворы реактивов для поглотительного сосуда*, 5%-ные растворы сульфата кадмия и тиосульфата натрия.

*Газообразный азот*, ч. д. а.; следует пользоваться газовыми баллонами небольшого размера.

*Нитрат серебра*, ч. д. а., приблизительно 4%-ный спиртовой раствор для весового определения. Растворяют 4 г реактива в 100 мл 95%-ного этилового спирта при кипячении с обратным холодильником в течение 3 ч. Полученный раствор оставляют в темноте на 2 суток. Затем декантируют в темную склянку со стеклянной пробкой.

*Тиосульфат натрия*, 0,05 н. (0,05 М) раствор для титриметрического определения. Приготовление см. в примере 8, а определение титра в примере 19.

*Бром*, ч. д. а., свободный от иода, для титриметрического определения.

*Муравьиная кислота*, 90%-ная, для титриметрического определения.

*Ацетат натрия*, 10%-ный раствор в уксусной кислоте. Растворяют 10 г реактива в 90 мл ледяной уксусной кислоты.

*Иодид калия*, ч. д. а., 10%-ный раствор. Растворяют 10 г реактива в 90 мл дистиллированной воды.

\* Удобны прибор и метод, предложенные К. С. Забродиной (см. В. А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений, М., «Химия», 1967, с. 148—155). — *Прим. ред.*

\*\* Иодистоводородную кислоту можно заменить смесью KI и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. — *Прим. ред.*

*Крахмал*, 1%-ный раствор. См. пример 19.  
*Образцы*. Ванилин, т. пл. 81 °С; *n*-этоксibenзойная кислота, т. пл. 198 °С; анетол, т. кип. 235 °С.

### Выполнение анализа

*Весовое определение*. Анализ проводят в приборе, в котором в качестве приемника используется прямая пробирка (без сифона), а простая стеклянная трубка (без спирали) служит отводной трубкой (на рис. 6.10 показаны отводная трубка со спиралью и приемник с сифоном, применяемые при титриметрическом определении). Прибор собирают следующим образом. Наполняют поглотительный сосуд раствором, содержащим равные объемы растворов сульфата кадмия и тиосульфата натрия, так, чтобы вводная трубка для газа находилась примерно на 15 мм ниже уровня жидкости (примечание 2). В прямую приемную пробирку вводят спиртовой раствор нитрата серебра (2,0 мл) и устанавливают приемную пробирку таким образом, чтобы отводная трубка не доходила до дна пробирки на 5 мм.

В реакционную колбу точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца (примечание 3). Навеску твердого образца берут, пользуясь микропробиркой для взвешивания (см. рис. 5.6), а жидкость — с помощью микролодочки (см. рис. 5.5) или микробюкса (см. рис. 5.10). Образец растворяют в 0,2 мл пропионового ангидрида, содержащего кристалл фенола. Затем в реакционную колбу вносят 2,0 мл (примечание 4) иодистоводородной кислоты и быстро соединяют колбу с обратным холодильником. Вводную трубку реакционной колбы подсоединяют к источнику азота (примечание 5) и пропускают через раствор газ со скоростью около одного пузырька в секунду. Реакционную колбу нагревают 30—60 мин. Если имеется металлическая баня или нагревательная плитка с автоматическим контролем температуры (см. рис. 5.17), то температуру поддерживают при 125 °С. В ходе реакции осаждается иодид серебра.

По окончании нагревания приемную пробирку опускают так, чтобы отводная трубка оказалась над поверхностью раствора нитрата серебра, и отсоединяют трубку. Промывают отводную трубку поочередно 0,5%-ной азотной кислотой (1 объем концентрированной азотной кислоты х. ч. на 200 объемов воды) и 95%-ным этиловым спиртом, пока весь осадок не свалится в приемную пробирку. Затем в приемную пробирку приливают 0,5%-ную азотную кислоту до заполнения пробирки примерно на четыре пятых и добавляют еще 0,2 мл азотной кислоты (х. ч.).

Приемную пробирку переносят в стакан и заполняют последний водой до того же уровня, на котором находится раствор в приемной пробирке. Воду в стакане нагревают до кипения раствора. Затем нагревание прекращают. Стакан с приемной пробиркой оставляют на ночь в темноте.

Собирают устройство для фильтрования, как описано в примере 26. Осадок иодида серебра количественно переносят в



предварительно взвешенную фильтровальную воронку и промывают поочередно 0,5%-ной азотной кислотой и этиловым спиртом. Фильтровальную воронку с осадком сушат при 110°C и взвешивают.

*Титриметрическое определение.* Анализ проводят в приборе, в котором используется приемная пробирка с сифоном и отводная трубка со спиралью. В приемную пробирку наливают 5,0 мл раствора ацетата натрия в уксусной кислоте и добавляют 6 капель брома (*осторожно!*). Собирают прибор, как показано на рис. 6.10. Поглотительный сосуд наполняют раствором, содержащим сульфат кадмия и тиосульфат натрия (см. выше). Далее отвешивают в реакционную колбу образец, растворяют его, добавляют иодистоводородную кислоту и проводят реакцию при нагревании, как описано в предыдущей методике. По окончании реакции опускают приемную пробирку, отсоединяют отводную трубку и промывают ее небольшим количеством дистиллированной воды. Приемную пробирку устанавливают над колбой для иодирования, содержащей 5 мл раствора ацетата натрия. Осторожно вынимают пробку из сифонной трубки и переносят содержимое приемной пробирки в колбу для иодирования. Приемную пробирку тщательно промывают водой и собирают все промывные воды в той же колбе. Вращая колбу, перемешивают раствор и по каплям приливают муравьиную кислоту до исчезновения окраски брома. При этом следует избегать добавления избытка муравьиной кислоты. Колбу закрывают пробкой и, если нужно, встряхивают.

Затем добавляют 2,0 мл 10%-ного раствора иодида калия и 3,0 мл 10%-ной серной кислоты и сразу же закрывают колбу пробкой. Колбу встряхивают и оставляют на 5 мин. Выделившийся иод титруют 0,5 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала (см. пример 14).

Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

## Расчеты

Содержание алкоксильной группы при весовом определении в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(g_1 - 0,12) \cdot f_1 \cdot 100}{g_2}$$

где  $g_1$  — масса осадка (примечание 6), мг;  $g_2$  — навеска образца, мг;  $f_1$  — фактор пересчета: для  $\text{OCH}_3$   $f_1 = 0,1321$ , для  $\text{OC}_2\text{H}_5$   $f_1 = 0,1918$ .

Содержание алкоксильной группы при титриметрическом определении в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot f_2 \cdot 100}{g_2 \cdot 6}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование в анализе с образцом и холостом опыте соответственно, мл;  $N$  — нормальность раствора тиосульфата натрия;  $f_2$  — фактор пересчета: для  $\text{OCH}_3$   $f_2 = 31,02$ , для  $\text{OC}_2\text{H}_5$   $f_2 = 45,04$ ,

## Примечания

*Примечание 1.* Можно пользоваться и уксусным ангидридом.

*Примечание 2.* Скруббер будет неэффективным, если газы не пребывают в контакте с раствором в течение достаточно длительного времени.

*Примечание 3.* 1 мг-экв равен молекулярному весу соединения в мг, деленному на число присутствующих алкоксильных групп.

*Примечание 4.* Поскольку прибор для микроопределения алкоксильных групп, рекомендованный Американским химическим обществом, имеет большой объем, то в реакционную колбу нужно наливать 8 мл иодистоводородной кислоты вместо 2 мл, как в приборе Элека.

*Примечание 5.* Вместо азота можно применить двуокись углерода. Нельзя пользоваться газовыми баллонами без редукционного вентиля.

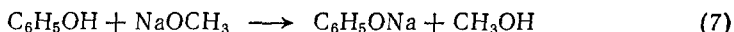
*Примечание 6.* Этот поправочный фактор — эмпирический, хотя и общепринятый.

**Обсуждение.** Для микроопределения алкоксильных групп следует предпочесть титриметрический метод. Благодаря благоприятной мольной эквивалентности, для определений в масштабе 0,1 мг-экв можно пользоваться 0,05 н. или 0,1 н. растворами тиосульфата натрия.

## Пример 32. Микроопределение слабых кислот неводным титрованием

**Принцип.** Определение кислотных групп титрованием щелочным раствором было подробно обсуждено в разделе I гл. 3 и в разделе I гл. 11. В гл. 3 было показано, что при титровании слабых органических кислот нельзя в качестве растворителя пользоваться водой, так как последняя сама является слабой кислотой. К тому же неводное титрование слабых кислот нельзя проводить в атмосфере, содержащей двуокись углерода и любые другие кислые окислы.

Титриметрические реакции между слабыми кислотами и сильным основанием даны в уравнениях (7) и (8) на примере фенола и сульфаниламида в качестве кислот и метилата натрия в качестве основного титранта:



## Аппаратура

*Прибор для микротитрования слабых кислот*, см. рис. 11.1. Он состоит из микробюретки емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл, сосуда для микротитрования и магнитной мешалки.

Сосуд для микротитрования представляет собой маленькую колбу Флоренса общей емкостью примерно 50 мл с пятью горлами, одно из которых расположено по вертикальной оси сосуда и остальные четыре на равных расстояниях друг от друга, слегка наискось и ниже. Вертикальное горло имеет стеклянный шлиф, соответствующий шлифу на носике микробюретки. В два диаметрально противоположных боковых отверстия диаметром 10 мм вводят электроды, два других предназначены для постоянного продувания колбы током азота. Вводная трубка для азота оканчивается в 5 мм от дна колбы.

Микробюретка с автоматической установкой нуля имеет гравитационное наполнение (примечание). Кончик ее сливной трубки отшлифован и протет в пробку из тефлона.

*pH-метр.* Бекмановский pH-метр модель Н-2; стандартный каломельный электрод, бекмановский электрод № 270 с соединением из асбестовой ткани, бекмановский стеклянный электрод, тип Е-2. Можно пользоваться и другими стандартными pH-метрами, например колемановским, модель 31.

### Реактивы

*Метилат натрия*, 0,02 н. (0,02 М) раствор в бензол-метанольной смеси. Приблизительно 0,1 н. раствор метилата натрия готовят следующим образом. Взвешивают около 3 г (одним куском) металлического натрия (ч. д. а) под керосином или толуолом. Быстро вытирают с него углеводород, заворачивая и обжимая фильтровальной бумагой, и погружают этот кусок натрия, пользуясь пинцетом, на 15 сек в 25 мл абсолютного метанола. Немедленно переносят натрий в мерную колбу емкостью 1 л, содержащую 100 мл абсолютного метанола (*осторожно! Необходимо пользоваться тягой и не иметь близко пламени*). Когда натрий растворится, колбу закрывают пробкой и оставляют на ночь, а затем доводят объем раствора до метки. Концентрацию полученного раствора метилата натрия определяют титрованием аликвотной части (5,00 мл) 0,01 н. соляной кислотой с фенолфталеином в качестве индикатора.

Для приготовления 0,02 н. раствора метилата натрия отмеряют, лучше пользуясь камерой с контролируемой атмосферой (см. рис. 11.3), аликвотную часть 0,1 н. раствора, переносят ее в мерную колбу емкостью 1 л и доводят раствор до метки смешанным растворителем, приготовленным из 1 л безводного бензола и 112 мл абсолютного метанола. Полученный раствор переносят в микробюретку и хранят под азотом.

Точную концентрацию 0,02 н. раствора метилата натрия определяют по бензойной кислоте марки стандарт для ацидиметрии. В сосуд для микротитрования отвешивают 10 мг (с точностью до 0,01 мг) бензойной кислоты, растворяют ее и титруют согласно указаниям ниже приведенной методики визуального титрования.

*Растворы индикаторов.* Раствор тимолового синего, растворяют 300 мг индикатора в 100 мл абсолютного метанола; раствор азофиолетового, растворяют 500 мг *p*-нитробензолазорезорцина в 100 мл бензол-метанольной смеси (1 : 2).

*Растворители.* Диметилформамид, пиридин, 3-метил-2-бутанон, все ч. д. а.

*Азот.* Следует пользоваться маленьким баллончиком, снабженным игольчатым редукционным вентиляем.

*Образцы.* Фенол, т. пл. 42 °С; сульфаниламид, т. пл. 167 °С; фенобарбитал, т. пл. 174 °С; фталимид, т. пл. 233 °С.

### Выполнение анализа

*Визуальное титрование.* С помощью пипетки вводят 5,0 мл растворителя через боковое горло сосуда для микротитрования, диаметр которого равен 10 мм. Собирают прибор, как показано на рис. 11.1. С помощью реостата регулируют работу магнитной мешалки, чтобы размешивание было быстрым, но без разбрызгивания. Азот пропускают с такой скоростью, чтобы можно было видеть отдельные пузырьки газа, пробулькивающие через растворитель. Два горла сосуда для микротитрования, предназначенные для ввода электродов, закрывают. Затем из капиллярной капельницы в сосуд добавляют раствор индикатора: 0,03 мл (две капли) тимолового синего и 0,015 мл (одна капля) азо фиолетового, после чего нейтрализуют кислотные примеси в растворителе, добавляя титрованный раствор метилата натрия из микробюретки до появления первого устойчивого синего окрашивания, являющегося признаком щелочности по обоим индикаторам. После этого через бо-

ковое горло в сосуд вносят около 0,1 мг-экв испытуемого образца (точно взвешенного в пробирке для микровзвешивания) и взвешивают пустую пробирку. После растворения образца содержащее колбы титруют раствором метилата натрия до явно синей окраски. Во время титрования через реакционный раствор непрерывно должен булькать азот.

**Потенциометрическое титрование.** В сосуд для микротитрования помещают 15 мл растворителя. Регулируют ток азота и размешивание, как описано в методике визуального титрования (для параллельного визуального и потенциометрического титрования раствор индикатора вносят сразу же после образца). Вставляют электроды так, чтобы они находились по крайней мере на 2 мм ниже уровня жидкости и расстояние между ними было не меньше 5 мм. Электроды надо закрепить резиновыми трубочками (внутренним диаметром около 5 мм); удобно входящими в отверстия сосуда. После соответствующего подключения и установки потенциометра начинают титрование. Сначала приливают большие порции раствора метилата натрия, а при приближении к точке эквивалентности порции титранта уменьшают. Титрование продолжают далеко за точку эквивалентности (при параллельном визуальном титровании отсчитывают объем титранта по микробюретке в момент появления окраски).

## Расчеты

Эквивалент нейтрализации (э. н.) вычисляют по формуле:

$$\text{э. н.} = \frac{g}{V \cdot N}$$

где  $g$  — навеска образца, мг;  $V$  — объем раствора метилата натрия, пошедший на титрование, мл;  $N$  — нормальность раствора метилата натрия.

Содержание вещества в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot N \cdot E \cdot 100}{g}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества.

**Примечание.** Микробюретка с автоматической установкой нуля и с подачей раствора передавливанием (бюретка Прегля) не рекомендуется для хранения титрованного раствора в связи с высоким давлением пара и высоким температурным коэффициентом расширения бензол-метанольного растворителя.

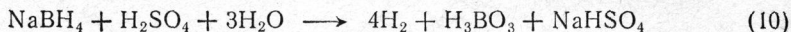
**Обсуждение.** Приведенной методикой приготовления раствора метилата натрия можно пользоваться и для приготовления титрованных растворов метилата лития и четвертичных аммониевых оснований. При приготовлении 0,02 н. раствора метилата лития следует пользоваться литиевой проволокой. Последнюю сначала, не вытирая, взвешивают, а затем вытирают и действуют так же, как и с металлическим натрием.

### Пример 33. Микроопределение карбонильной функции газометрическим методом

**Принцип.** Методы определения карбонильных соединений подробно рассматривались в разделе VI гл. 6. Газометрический метод основан на восстановлении карбонильной группы до спиртовой с помощью борогидрида натрия. В качестве примера приведена реакция восстановления бензальдегида в бензиловый спирт:



Избыток борогидрида определяют, добавляя разбавленную серную кислоту, при этом выделяется водород, который затем измеряют:



Так же можно определять углеводы со свободными альдегидными или кетонными группами. Некоторые соединения, такие, как хлорангидриды кислот, которые содержат карбонильную группу, но не поддаются определению обычными методами, применяемыми для анализа карбонильных групп, также восстанавливаются борогидридами щелочных металлов (примечание 1). Однако точная стехиометрия реакции восстановления галогенангидридов кислот борогидридами требует еще дальнейшего исследования.

#### Аппаратура

*Микрогазометрический прибор.* Используют аппарат Ма и Шейнталя (см. рис. 6.15). Основными узлами аппарата являются небольшой газовый баллон с контрольным клапаном (простая модель последнего показана на рис. 13.1), реакционная камера и газовая бюретка с уравнивающей грушей.

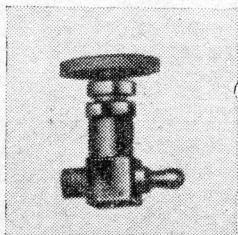


Рис. 13.1. Игольчатый вентиль для газового баллона емкостью 0,5 л.

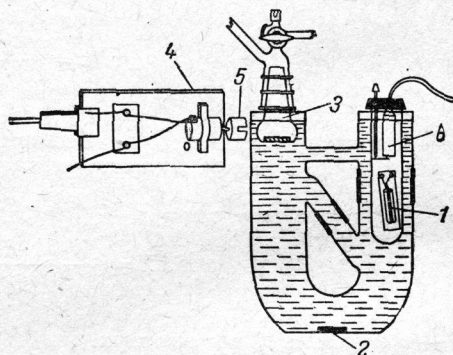


Рис. 13.2. Баня с терморегулятором и простой магнитной мешалкой:

1—нагревательный элемент; 2—размешиватель; 3—реакционный сосуд; 4—мотор; 5—магнит; 6—терморегулятор.

Реакционная камера состоит из реакционной колбы и колпачка, скрепляемых с помощью пружин. Колпачок камеры соединен с трехходовым краном, на одном конце которого установлен резиновый колпачок для ввода иглы шприца. Холодильник, позволяющий проводить реакцию при температуре кипения растворителя, отделен от газовой бюретки диском из пористого стекла.

*Устройство для нагревания и размешивания.* Жидкостная баня с регулируемой температурой, подходящая для вышеописанного прибора, показана на

рис. 13.2. Она имеет форму большой U-образной трубки с плоским дном. Обе части U-образной трубки соединены между собой тремя каналами, что обеспечивает свободную циркуляцию жидкости в бане. В одно колено трубки погружают нагревательный элемент (нагреватель для аквариума), в другое колено — реакционную колбу. На дно трубки опускают размешиватель магнитной мешалки (в случае необходимости жидкость в бане можно перемешивать).

Простую магнитную мешалку, показанную на рис. 13.2, можно изготовить из мотора, который присоединяют к магниту диаметром 19 мм. Мотор действует от батарейки для карманного фонаря (постоянный ток 6 в) и управляется переносным реостатом с движком для постоянного тока на 6 в (примечание 2).

*Шприц и игла.* Шприц емкостью 1 мл с ценой деления 0,01 мл; игла внутренним диаметром 0,8 мм и длиной около 100 мм.

*Микро стакан.* От трубки из тигона внутренним диаметром 4 мм отрезают кусок длиной 10 мм и затыкают один конец отрезком стеклянной палочки  $5 \times 4$  мм.

### Реактивы

*Борогидрид натрия*, кристаллический, высокой чистоты.

*Растворитель.* Диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим) или другой высококипящий эфир гликоля.

*Изопропиловый спирт*, ч. д. а., безальдегидный.

*Серная кислота*, приблизительно 2 М раствор. Добавляют 55,5 мл концентрированной серной кислоты к дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 л.

*Тетраборат натрия*  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , кристаллический.

*Водород.* Используют небольшой или обычный баллон с игольчатым редукционным вентилем.

*Образцы.* Ванилин, т. пл. 81 °С; *n*-диметиламинобензальдегид, т. пл. 74—75 °С; *n*-бромацетофенон, т. пл. 52—53 °С; D-глюкоза, т. разл. 147 °С.

### Выполнение анализа

*Калибровочный график.* В микро стакан с точностью до 1 мкг отвешивают 2—6 мг борогидрида натрия (примечание 3). Туда же опускают 4—5 микроразмешивателей так, чтобы они заполнили стакан. Микро стакан аккуратно ставят в реакционную колбу (см. рис. 6.15). На дно реакционной колбы вносят 1,0 мл диглима, 20 мкл изопропилового спирта и 50 мг тетрабората натрия. Смазывают горло реакционной колбы и с помощью пружинок присоединяют колбу к ее колпачку. Собирают прибор, как показано на рис. 6.15. Далее систему продувают водородом следующим образом. Уравнительную грушу 10 опускают в крайнее нижнее положение Б. Открывают игольчатый клапан газового баллона и пропускают водород через систему, установив предварительно краны 4 и 5 в соответствующие положения. Ток газа регулируют таким образом, чтобы пузырьки проходили через счетчик пузырьков с умеренной скоростью, и поддерживают ртутный затвор в газовой бюретке на уровне Б. Водород, выходящий через открытый конец газовой бюретки, сбрасывают в тягу (примечание 4).

Через 5 мин присоединяют свободный конец трехходового крана 4 к водоструйному насосу. Поднимают уравнительную грушу в крайнее верхнее положение А и кран 4 поворачивают на мгновение по направлению к вакуумной линии (диск 8 из пористого стекла предотвращает переброс ртути в реакционный сосуд). Через 15—

20 сек кран 4 возвращают в первоначальное положение, а уравнительную грушу переводят в положение Б. Эту операцию повторяют дважды, переносят уравнительную грушу в положение А и дают водороду вытеснить ртуть обратно, так чтобы оба столбика ртути в газовой бюретке оказались на одинаковом уровне А. Затем кран 5 (над колпачком реакционной колбы) поворачивают так, чтобы в реакционную колбу больше не поступал водород, а трехходовой кран 4 поворачивают так, чтобы водород мог уходить в атмосферу. Затем игольчатый клапан на газовом баллоне закрывают.

Уравнивают два столбика ртути в газовой бюретке, чтобы давление внутри прибора стало равным атмосферному, и отсчитывают объем (т. е. уровень ртути в газовой бюретке), отмечают температуру и атмосферное давление.

Далее тщательно перемешивают содержимое реакционной колбы. Для этого магнитную мешалку (см. рис. 13.2) помещают под реакционной колбой и пускают мотор, при этом микро стакан опрокидывается и микро размешиватели из него вываливаются. Затем под реакционную колбу устанавливают баню с регулируемой температурой, а мешалку закрепляют в положении, показанном на рис. 13.2. Включают мотор магнитной мешалки, при этом микро размешиватели, вращаясь, перемешивают содержимое реакционной колбы. В течение 30 мин в бане поддерживают постоянную температуру ( $50 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) для растворения борогидрида натрия. Затем баню убирают и охлаждают раствор до комнатной температуры.

После этого проводят реакцию борогидрида натрия с серной кислотой. Кран 5 над колпачком реакционной колбы (см. рис. 6.15) поворачивают так, чтобы с помощью шприца можно было ввести в реакционную колбу 0,40 мл 2 М раствора серной кислоты. Затем вынимают иглу шприца и устанавливают кран 5 в первоначальное положение. Продолжая перемешивать содержимое колбы, опускают уравнительную грушу по мере падения уровня ртути в газовой бюретке, происходящего в результате выделения водорода. Через 20 мин (или когда дальнейшее изменение объема перестанет наблюдаться) уравнивают столбики ртути и снова отсчитывают объем, температуру и давление.

Проводят несколько таких опытов, пользуясь навесками (2—5 мг) борогидрида натрия из одной и той же партии и исходя из объема водорода, выделившегося из борогидрида натрия, вычисляют количество образовавшегося водорода в миллимолях. Строят калибровочный график в координатах количество водорода в ммоль — навеска борогидрида натрия в мг. Если точки из разных опытов попадают на одну прямую, то значит борогидрид натрия однороден по составу и им можно пользоваться при определении карбонильных групп.

**Анализ.** В реакционную колбу точно отвешивают образец, содержащий около 0,1 мг-экв карбонильной функции, и на дно колбы вносят 1 мл диглима, 20 мкл изопропилового спирта и 50 мг тетрабората натрия.

В микростакане точно отвешивают борогидрид натрия в количестве, достаточном для полного взаимодействия со всей навеской образца, и опускают микростакан с борогидридом натрия в реакционную колбу. Далее проводят, как было описано выше, сборку прибора, продувание системы водородом, смешивание образца с борогидридом натрия (реакция восстановления) и определение избытка борогидрида натрия после выделения водорода при действии серной кислоты.

### Расчеты

Водородный эквивалент (в. э.) вычисляют по формуле:

$$\text{в. э.} = b - a$$

где  $a$  — количество водорода, образующегося из избытка борогидрида натрия, ммоль;  $b$  — количество водорода, которое должно было бы получиться из всей навески борогидрида натрия (без образца), ммоль. Значение  $a$  вычисляют, исходя из объема выделившегося при анализе водорода;  $b$  находят по калибровочному графику.

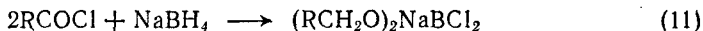
Содержание карбонильной группы в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\text{в. э.} \cdot 28,01 \cdot 100}{g}$$

где  $g$  — навеска образца, мг.

### Примечания

*Примечание 1.* Обычно хлорангидриды кислот восстанавливаются борогидридом натрия в неводных системах:



При действии воды на продукт реакции образуется первичный спирт:



*Примечание 2.* В качестве сопротивления можно использовать лампочки для карманного фонаря, но в этом случае скорость размешивания нельзя регулировать.

*Примечание 3.* Можно также воспользоваться точно измеренным объемом заранее приготовленного раствора борогидрида натрия. Однако борогидрид натрия менее устойчив в растворах, чем в твердом виде.

*Примечание 4.* Вблизи от места выхода водорода не должно быть никакого пламени, а вытяжной шкаф должен хорошо вентилироваться.

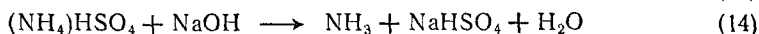
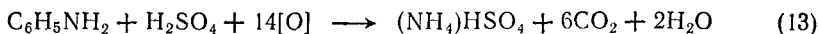
**Обсуждение.** На этом анализе обучаются работе с газометрической аппаратурой. Ею можно пользоваться для измерения объема газа, поглощающегося или выделяющегося во время реакции. Аппаратура позволяет проводить анализ при регулируемой температуре вплоть до температуры кипения реакционной смеси.

### Пример 34. Микроопределение amino-функции обычным методом Кьельдаля

**Принцип.** По обычному методу Кьельдаля (см. раздел II-E-4 гл. 8) amino-группу переводят в ион аммония нагреванием образца с концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора



и нейтрализацией получающейся смеси гидроокисью натрия. На примере анилина реакцию можно изобразить так:



Образующийся аммиак выделяют из раствора перегонкой с паром, собирают в 2%-ном растворе борной кислоты и определяют титрованием 0,01 н. раствором кислоты со смесью метилового красного и бромкрезолового зеленого в качестве индикатора:



Амиды, мочевины и барбитураты, способные гидролизываться до аминов или аммиака, можно определять этим методом без каких-либо изменений.

### Аппаратура

*Колба для разложения.* Пользуются колбой Кьельдаля емкостью 15 или 20 мл или изготовляют колбу из обычной пробирки из пирекса длиной 15 см, раздувая ее низ в шарик диаметром около 25 мм и емкостью около 6 мл.

*Прибор для перегонки.* Прибор для перегонки, используемый в микрометоде Кьельдаля (см. рис. 8.10), состоит из двух цельнопаянных частей, соединенных встык коротким отрезком резиновой трубки 4. Это делает прибор менее жестким и уменьшает опасность поломки его во время толчков при кипении воды в паровике. Прибор удобно крепить на железном штативе, и он занимает на столе площадь 30 × 40 см. Паровиком служит круглодонная колба емкостью 1 л с боковым горлом для доливания воды. При заполнении колбы водой на две трети получается количество пара, достаточное для 8—12 определений (примечание 1).

*Печь для нагревания колбы для разложения по микрометоду Кьельдаля любой модели.*

*Микробюретка.* Применяют бюретку Прегля емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

### Реактивы

*Соляная кислота,* 0,01 н. (0,01 M) раствор. См. пример 1 (примечание 2).

*Серная кислота,* х. ч., плотн. 1,84.

*Катализаторы.* Порошкообразный селен\*, свободный от азота; порошкообразная смесь сульфата калия (1 часть) и пятиводного сульфата меди (3 части).

*Гидроокись натрия,* ч. д. а., приблизительно 30%-ный раствор. Растворяют 150 г таблетированной гидроокиси натрия в 350 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой бутылке.

*Борная кислота,* 2%-ный раствор. Растворяют 10 г борной кислоты (кристаллической) в 500 мл кипящей дистиллированной воды. Раствор охлаждают и переносят в склянку со стеклянной пробкой.

*Смешанный индикатор.* Готовят отдельно 0,1%-ные растворы бромкрезолового зеленого и метилового красного в 95%-ном этиловом спирте. Затем смешивают 10 мл раствора бромкрезолового зеленого с 2 мл раствора метилового красного в темной склянке. Последняя должна быть снабжена капельницей, вытянутой из тонкого капилляра и позволяющей давать приблизительно 0,05 мл в виде 4 капель (примечание 3).

*Образцы.* Ацетанилид, т. пл. 114 °С; глицин, т. пл. 228 °С; анилин, т. кип. 183 °С; мочевина, т. пл. 133 °С; мочева кислота, т. разл. 400 °С.

\* Для обычной работы селен не обязателен. На определение надо брать 1 г сульфата калия, несколько кристалликов сульфата меди и на кончике ножа глюкозу. — *Прим. ред.*

**Выполнение анализа.** Анализ состоит из следующих операций: разложение образца, перегонка реакционного раствора и титрование.

Точно взвешивают 5—10 мг образца, что соответствует содержанию около 0,05 мг-экв amino-функции. Навеску помещают на дно колбы для разложения. Если анализируемое вещество твердое, то навеску его берут, пользуясь пробиркой для микровзвешивания с длинной ножкой (см. рис. 5.6). Навеску полутвердых веществ и тяжелых масел берут с помощью фарфоровой микролодочки (см. рис. 5.5). Последнюю вместе с образцом осторожно опускают по стенке в реакционную колбу. Затем в колбу вносят 5 мг порошкообразного селена и 25 мг смеси сульфатов меди и калия и после этого приливают 1,0 мл концентрированной серной кислоты так, чтобы покрыть образец и катализаторы. *Не разрешается засасывать кислоту в пипетку ртом!* Смесь нагревают на печи и кипятят 10 мин, в результате чего смесь становится коричневой, а затем снова светлеет (примечание 4). По охлаждении смеси добавляют 2 мл дистиллированной воды, смешивают, вращая колбу, и снова охлаждают.

Полученный раствор перегоняют. Перегонку ведут следующим образом. Под холодильник 7 (см. рис. 8.10) ставят стакан, пускают в холодильник холодную воду и пламенем горелки (высотой около 10 см) нагревают дистиллированную воду в паровике 2 до кипения при закрытой пробке воронки 5 и запертом зажиме 1. Регулируют скорость перегонки таким образом, чтобы за 1 мин собиралось около 5 мл дистиллата. Затем убирают горелку, в результате чего конденсат из перегонной колбы 6 засасывается в ловушку 3. Воронку 5 заполняют дистиллированной водой и на мгновение приподнимают пробку, чтобы дать воде стечь в перегонную колбу. Снова ставят горелку под паровик примерно на 20 сек и опять убирают.

В чистую коническую колбу емкостью 50 мл наливают 5 мл (точно измерять не обязательно) 2%-ной борной кислоты и 0,05 мл смешанного индикатора; заполняют микробюретку 0,01 н. соляной кислотой.

Когда перегонная колба будет пустой, ставят горелку под паровиком и открывают зажим 1, чтобы слить жидкость из ловушки. После этого под холодильник ставят стакан, в который устанавливают коническую колбу с борной кислотой, и укрепляют колбу в наклонном положении так, чтобы конец холодильника был полностью погружен в жидкость. Вынимают пробку из воронки 5 и переливают содержимое колбы для разложения в перегонную колбу прибора. На носик колбы для разложения предварительно наносят следы вазелина, чтобы при переливании жидкость не стекала по наружной стенке. Колбу для разложения споласкивают двумя порциями воды по 2 мл и промывные воды переливают в воронку. Затем вносят в воронку 8 мл 30%-ного раствора гидроксида натрия и закрывают воронку пробкой. Добавляют около 5 мл дистиллированной воды в воронку, чтобы она служила

жидкостным затвором поверх пробки. Закрывают зажим 1, после чего пар начинает проходить в перегонную колбу, размешивая реакционную смесь и гидроокись натрия. Выделяющийся аммиак вместе с паром уходит через холодильник в раствор борной кислоты.

Как только раствор борной кислоты вступает в контакт с аммиаком, окраска раствора переходит от синевато-пурпурной к синевато-зеленой. Этот переход происходит очень резко через 20—30 сек после закрывания зажима и обычно совпадает по времени с моментом попадания первой капли конденсата в коническую колбу. Через одну минуту после изменения окраски раствора борной кислоты коническую колбу опускают так, чтобы конец холодильника оказался на 1 см выше уровня жидкости. Смывают конец холодильника небольшим количеством дистиллированной воды. Перегонку продолжают еще 1 мин. Затем горелку убирают. Коническую колбу с дистиллатом переносят на столик для титрования и титруют соляной кислотой до исчезновения синей окраски (примечание 5).

**Расчет.** Содержание азота в образце в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot N \cdot 14,008 \cdot 100}{g}$$

где  $V$  — объем соляной кислоты, пошедший на титрование, мл;  $N$  — нормальность раствора соляной кислоты;  $g$  — навеска образца, мг.

#### Примечания

*Примечание 1.* Для микроопределения по Кьельдалю можно применять аппаратуру другого типа лишь с небольшими видоизменениями методики.

*Примечание 2.* Если 0,01 н. соляной кислоты нет, то удобно приготовить 0,01000 н. кислотный титрант, растворив точно 3,8994 г биодата калия  $KIO_3 \cdot HIO_3$  (х. ч.) в мерной колбе емкостью 1 л и доведя объем раствора до метки.

*Примечание 3.* Поскольку чистота твердых индикаторов, имеющихся в продаже, может колебаться, рекомендуется отрегулировать состав смеси таким образом, чтобы переход окраски реакционного раствора находился в соответствии с указаниями в методике.

Нецелесообразно готовить большие количества раствора смешанного индикатора, так как индивидуальные индикаторы разрушаются с разными скоростями. Одна порция (12 мл) раствора смешанного индикатора служит на 200 определений и сохраняется в течение примерно 6 дней.

*Примечание 4.* Если коричневый цвет реакционной смеси после кипячения в течение 10 мин сохранился, значит органическое вещество разложилось не полностью. В этом случае к холодной реакционной смеси можно добавить одну каплю (0,04 мл) 72%-ной хлорной кислоты\* (осторожно!) и снова нагреть смесь. Этот процесс можно повторять, пока коричневый цвет не исчезнет. Нельзя добавлять в один прием более одной капли хлорной кислоты. Появление синей окраски ионов меди и красной двуокиси селена не мешает определению.

*Примечание 5.* При желании титрование можно продолжать до появления бледно-розового оттенка; при этом из отсчета по бюретке вычитают 0,02 мл. Опасности перетитровать не возникает, так как после появления розового от-

---

\* Вместо труднодоступной и небезопасной хлорной кислоты можно добавить 2—3 капли 3%-ной перекиси водорода непосредственно в горячий раствор. — *Прим. ред.*

тенка при дальнейшем добавлении даже следов 0,01 н. соляной кислоты интенсивность розового окрашивания возрастает чрезвычайно быстро. Титрование можно проводить при дневном или искусственном свете.

**Обсуждение.** Эта методика демонстрирует быструю стандартную микроаналитическую технику. На одной печи для разложения можно нагревать сразу несколько образцов. Производя перегонку одной порции за другой, оператор может легко проводить 8—10 перегонок и титрований в 1 ч.

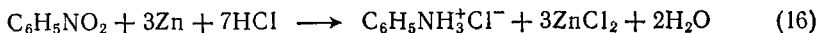
Так как органическое соединение полностью разрушается во время анализа, а титрование 0,01 н. кислотой можно осуществить с точностью до 0,02 мл, рекомендуется пользоваться навесками около 0,05 мг-экв, чтобы сэкономить анализируемое вещество и уменьшить число наполнений микробюретки (на 10 мл) во время титрования.

По этой же методике можно определять циано-группы, если только при нагревании анализируемого соединения с серной кислотой не происходит потерь цианистого водорода (см. раздел IV-Г-1 гл. 8).

Гетероциклические азотистые соединения, содержащие один атом азота в кольце, можно количественно разлагать до аммиака, пользуясь в качестве катализатора окисью ртути вместо селена. Так как ртуть образует устойчивый комплекс с аммиаком, раствор гидроксида натрия надо смешивать с 5%-ным раствором тиосульфата натрия, чтобы осадить сульфид ртути на стадии перегонки.

### **Пример 35. Микроопределение нитро- и нитрозо-функций модифицированным методом Кьельдаля**

**Принцип.** Ароматические нитро- и нитрозо-функции можно количественно восстанавливать до амино-функции (см. раздел X гл. 8). Если проводить восстановление в кислой среде, то аминоксоединение остается в растворе в виде соли. Например, нитробензол переходит в гидрохлорид анилина при реакции:



Амино-группу можно определить обычным микрометодом Кьельдаля (см. пример 34).

#### **Аппаратура**

*Колба для разложения.* Применяют колбу Кьельдаля емкостью 30 мл.

*Прибор для перегонки.* См. пример 34.

*Печь для нагревания.* См. пример 34.

*Микробюретка.* Применяют бюретку Прегля емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

#### **Реактивы**

*Соляная кислота,* 0,01 н. раствор. См. пример 1.

*Соляная кислота,* х. ч., концентрированная.

*Ледяная уксусная кислота,* х. ч.

*Метанол,* х. ч.

*Металлический цинк*, х. ч., порошкообразный или гранулированный, 40 меш.  
*Серная кислота*, х. ч., плотн. 1,84.

*Катализаторы*. Порошкообразный селен, свободный от азота; безводный сульфат калия, ч. д. а.

*Борная кислота*, 2%-ный раствор. См. пример 34.

*Гидроокись натрия*, 30%-ный раствор. См. пример 34.

*Смешанный индикатор*. См. пример 34.

*Образцы*. Нитробензол, т. кип. 211 °С; пикриновая кислота, т. пл. 122 °С; *n*-нитробензойная кислота, т. пл. 241 °С.

**Выполнение анализа.** Анализ состоит из следующих операций: восстановление образца, разложение полученного соединения, перегонка реакционного раствора и титрование.

Точно взвешивают 5—10 мг образца, что соответствует приблизительно 0,7 мг азота. Навеску помещают на дно колбы для разложения и растворяют в 1 мл ледяной уксусной кислоты, нагревая, если нужно, до полного растворения образца. По охлаждению добавляют 100 мг цинка и 1,5 мл метанола. Затем приливают 0,1 мл (2 капли) концентрированной соляной кислоты, чтобы началось восстановление образца. Когда выделение газа замедлится, добавляют еще соляной кислоты по 2 капли за один прием. К концу восстановления колбу нагревают на маленьком пламени, чтобы поддерживать ровное выделение водорода. Чтобы весь цинк в колбе прореагировал, требуется около 0,4 мл концентрированной соляной кислоты.

Затем проводят разложение полученного аминсоединения. В реакционную смесь вводят 2 капли концентрированной серной кислоты и осторожно кипятят смесь, чтобы удалить летучие растворители, но не дать содержимому колбы испариться досуха. После охлаждения колбы добавляют 1,5 мл концентрированной серной кислоты и снова нагревают до потемнения раствора. Затем колбу охлаждают и вводят 700 мг безводного сульфата калия, 25 мг селена\* и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. После того как раствор просветлеет, содержимое колбы кипятят еще 1 ч. Колбу охлаждают и, прежде чем ее содержимое затвердеет, осторожно вводят по стенкам колбы 3 мл дистиллированной воды. Полученный раствор переносят в прибор для перегонки и проводят перегонку и титрование согласно методике, описанной в примере 34.

**Расчет.** Содержание азота в образце в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot N \cdot 14,008 \cdot 100}{g}$$

где  $V$  — объем соляной кислоты, пошедший на титрование, мл;  $N$  — нормальность соляной кислоты;  $g$  — навеска образца, мг.

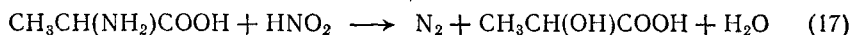
**Примечание.** Содержимому колбы не следует давать затвердевать в плотную массу, иначе будет трудно перевести его в раствор.

\* См. сноску к примеру 34 на стр. 528. — *Прим. ред.*

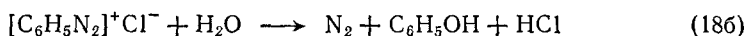
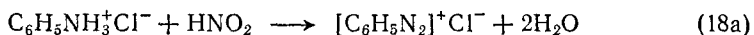
**Обсуждение.** Ароматические соединения, содержащие связь N—N (например, гидразоны, азо-, диазо-, и гидразиносоединения), также можно определять по приведенной методике. Однако на основании литературных данных или проведя анализ с чистым образцом соединения следует убедиться, что до стадии восстановления образца не происходит какого-либо разложения с образованием газообразного азота.

### Пример 36. Микроопределение первичной амино-функции газометрическим методом

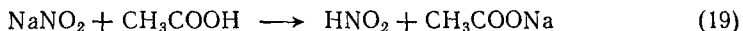
**Принцип.** Первичные аминосоединения реагируют с азотистой кислотой, выделяя 1 моль азота на эквивалент амино-группы (см. раздел II-B гл. 8). Алифатические соединения реагируют быстро и непосредственно, без промежуточного образования соли диазония, как показано в уравнении на примере аминокислоты:



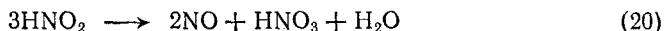
Ароматические соединения при низких температурах (0°C) образуют соли диазония, которые при нагревании разлагаются, выделяя азот и обычно какие-либо соединения ряда фенола:



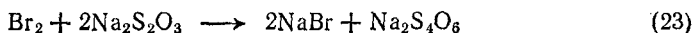
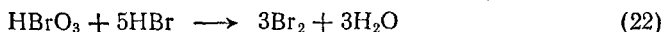
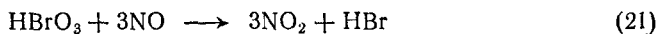
Объем образующегося азота является мерой содержания аминной функции в образце. Так как азотистая кислота неустойчива, ее готовят *in situ*, действуя уксусной кислотой на раствор нитрита натрия:



Чтобы подавить разложение азотистой кислоты, к реакционной смеси добавляют бромид калия и хлорид меди (II) в качестве катализаторов. И все же разложение азотистой кислоты всегда проходит в той или иной степени в соответствии с уравнением:



Оксид азота мешает определению, так как она не поглощается гидроокисью калия в микроазотометре. В настоящей методике оксид азота удаляют жидкими реагентами (примечание 1), помещаемыми в два поглотительных сосуда. По-видимому, происходят следующие реакции:



**Аппаратура.** *Прибор для определения amino-группы.* Рекомендуется пользоваться прибором Ма, Маурмейера и Монако (см. рис. 8.9). Прибор состоит из генератора двуокиси углерода 1, реакционной трубки 5, двух поглотительных сосудов 7 и 8 и полумикроазотомера 11 (емкостью 5 мл с ценой деления 0,02 мл).

### Реактивы

*Нитрит натрия*, ч. д. а., 1%-ный раствор. Растворяют 1 г реактива в 99 мл дистиллированной воды. Перед применением одну часть этого раствора разбавляют двумя частями воды.

*Ацетат натрия*, раствор в уксусной кислоте. Растворяют 10 г трехводного ацетата натрия в 250 мл дистиллированной воды, добавляют 250 мл разбавленной (1 : 1) уксусной кислоты и смешивают растворы.

*Бромид калия*, ч. д. а., 10%-ный раствор. Растворяют 50 г реактива в 450 мл дистиллированной воды.

*Хлорид меди(II)*, 4 M раствор, растворяют 268 г реактива в 500 мл дистиллированной воды.

*Бромат калия*, ч. д. а., приблизительно 0,12 M раствор. Растворяют 5 г реактива в 75 мл дистиллированной воды и к полученному раствору добавляют 150 мл разбавленной (1 : 1) серной кислоты.

*Тиосульфат натрия*, 40%-ный раствор. Растворяют 40 г реактива в 60 мл дистиллированной воды.

*Гидроокись калия*, 50%-ный раствор. Осторожно растворяют 200 г таблетированной гидроокиси калия в 200 мл дистиллированной воды.

*Ртуть* для азотомера.

*Твердая двуокись углерода.* Пользуются сухим льдом высокой степени чистоты, свободным от воздуха.

*Образцы.* Аланин, т. разл. 293—295 °С; валин, т. разл. 298 °С; глицин, т. разлож. 228 °С; анилин, т. кип. 183—184 °С; *n*-аминобензойная кислота, т. пл. 186 °С.

**Выполнение анализа.** Анализ состоит из следующих операций: подготовка образца и прибора, проведение реакции и измерение объема образующегося азота.

Прибор собирают, как показано на рис. 8.9. Закрепляют лапками все шаровые шлифы, предварительно смазав их минимальными количествами смазки для кранов. Генератор двуокиси углерода заполняют дробленым сухим льдом и открывают кран 2 так, чтобы двуокись углерода уходила в атмосферу, пока весь воздух не вытеснится из генератора. Азотомер заполняют ртутью и 50%-ным раствором гидроокиси калия. Поверх ртути насыпают щепотку окиси ртути и кладут штифт (гвоздь без шляпки; примечание 2). Поглотительный сосуд 7 на три четверти заполняют раствором бромата калия, а сосуд 8 — раствором тиосульфата натрия. Смазывают горлышки сосудов и закрепляют трубки пружинками.

В реакционную пробирку 5 точно отвешивают образец в таком количестве, чтобы он содержал около 0,1 мг-экв amino-группы. С помощью пипетки вносят в пробирку 10 мл уксуснокислого раствора ацетата натрия и вращают пробирку до полного растворения образца. Затем добавляют 1 мл раствора бромида калия и 1,5 мл раствора хлорида меди. Смазывают горло реакционной пробирки и присоединяют ее к системе. В воронку 3 наливают 2,0 мл разбавленного раствора нитрита натрия.

Затем систему очищают от воздуха следующим образом. Опускают уравнительную грушу азотомера так, чтобы верхний уровень раствора гидроокиси калия оказался в широкой части азотомера. Закрывают краны 9 и 10 и открывают краны 6 и 2 так, чтобы двуокись углерода могла уходить через кран 6. Через 2 мин кран 6 закрывают и открывают кран 9. Еще через 2 мин кран 9 закрывают и медленно открывают 10, чтобы двуокись углерода могла уходить через азотомер. Если система свободна от воздуха, то пузырьки, образующиеся на дне азотомера, должны практически исчезать, не доходя до поверхности раствора гидроокиси калия. Теперь закрывают кран 10 и поднимают уравнительную грушу, заполняя азотомер раствором гидроокиси калия. Закрывают кран наверху азотомера и опускают уравнительную грушу до уровня, соответствующего половине высоты азотомера. Осторожно открывают кран 10 (примечание 3) так, чтобы по всей высоте азотомера одновременно находилось не более 3—4 пузырьков. Проверяют, не собирается ли в азотомере за 2 мин какое-либо количество газа. Если газ собирается в азотомере, то процесс очистки повторяют, пока система совершенно не очистится от воздуха.

После продувки системы проводят реакцию. При комнатной температуре нитрозирование ведут следующим образом. Кран генератора двуокиси углерода поворачивают в такое положение, чтобы газ не уходил ни в реакционную трубку, ни в атмосферу. Затем осторожно поворачивают кран 4 над реакционной пробиркой и приливают в нее из воронки 1,0 мл разбавленного раствора нитрита натрия. При этом из реакционной смеси начнет выделяться газ. По мере необходимости уравнительную грушу опускают ниже, чтобы газ мог свободно входить в азотомер. Когда выделение газа прекратится, в реакционную пробирку вводят еще 0,2 мл разбавленного раствора нитрита натрия. Такая проверка показывает, достаточно ли было взято этого раствора, чтобы могло прореагировать все количество амино-группы.

По окончании реакции измеряют объем образовавшегося азота. Для этого кран 10 закрывают и поворачивают кран 2 так, чтобы двуокись углерода могла входить в реакционную пробирку. Затем осторожно открывают кран 10 и регулируют скорость тока газа таким образом, чтобы в азотомере не было одновременно более четырех пузырьков. Когда все пузырьки газа начнут полностью поглощаться раствором в азотомере, кран 10 закрывают. Уравнительную грушу устанавливают таким образом, чтобы давление внутри азотомера уравнилось с атмосферным, и измеряют объем газа в азотомере; записывают температуру и давление (по барометру).

Реакцию при повышенной температуре проводят аналогично. Под реакционную пробирку помещают нагревательный блок (см. рис. 5.17) или водяную баню и температуру нагревательного устройства поддерживают ниже 80 °С. Пока выделяется азот, в реакционной пробирке будут образовываться пузырьки. Когда выделение



азота прекратится, прохождение газа в азотомер будет происходить лишь за счет расширения объема газа в системе при повышении температуры. В этом случае пузырьки будут целиком поглощаться раствором щелочи.

### Расчеты

Содержание amino-группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{n \cdot 16,02 \cdot 100}{g_1}$$

где  $n$  — число миллимолей образующегося азота;  $g_1$  — навеска образца, мг.

Значение  $n$  находят по формуле:

$$n = \frac{(V_1 - 0,01V_1 - V_2) \cdot g_2}{28,016}$$

где  $V_1$  — измеренный азотомером объем азота, мл;  $0,01 \cdot V_1$  — поправка на давление водяного пара над гидроокисью калия и полноту стекания раствора со стенок азотомера;  $V_2$  — поправка, измеряемая в холостом опыте, мл;  $g_2$  — масса 1 мл азота при соответствующих температуре и давлении, мг; значение  $g_2$  можно найти в таблицах для плотностей азота или вычислить его, пользуясь уравнением состояния идеальных газов.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{n \cdot E \cdot 100}{g_1}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

### Примечания

*Примечание 1.* Твердый поглотитель был бы удобнее. Эта проблема сейчас изучается.

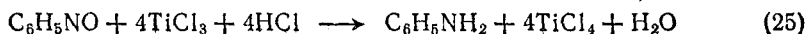
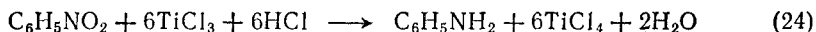
*Примечание 2.* Окись ртути помогает разрушать пузырьки на поверхности ртути. Управляя гвоздем с помощью магнита, можно прогонять его вверх и вниз по азотомеру, помогая разбивать в нем пену.

*Примечание 3.* На кране 10 следует сделать насечку, чтобы облегчить регулирование тока газа.

**Обсуждение.** Этот анализ является примером газометрического метода, в котором собирают и измеряют выделяющийся газ. В реакционном сосуде образуется смесь газов, и все газообразные вещества, кроме азота и двуокиси углерода, надо полностью убрать до подхода потока газа к азотомеру.

### Пример 37. Микроопределение нитро- и нитрозо-функций восстановлением хлоридом титана(III)

**Принцип.** Нитро- и нитрозо-функции (раздел X-Б гл. 8) восстанавливаются хлоридом титана(III) в кислой среде. Реакции иллюстрируются уравнениями (24) и (25):



На нитро- или нитрозосоединения действуют измеренным количеством титрованного раствора хлорида титана(III) и по завершении восстановления избыток реактива определяют титрованием раствором железоммонийных квасцов с роданидом аммония в качестве индикатора.

Для восстановления нитрозо-групп требуется иной рН среды, чем для нитро-групп. Поэтому, если в смеси присутствуют и нитрозо-, и нитросоединения, можно подобрать такие условия, в которых восстанавливается только нитрозо-группа, а нитро-группа остается неизменной.

### Аппаратура

*Прибор для микротитрования хлоридом титана(III)*, см. рис. 8.12. Прибор состоит из реакционной колбы, микробюретки и системы для очистки азота.

Реакционная колба конструируется из конической колбы емкостью 50 мл. Она должна иметь горло со шлифом и ее снабжают двумя отводными трубками, каждая длиной 25 мм. В одну из отводных трубок (внутренний диаметр 9 мм) вставляется согнутая стеклянная трубка (внутренний диаметр 4 мм) с оттянутым концом, просвет которого равен 1 мм. Эта трубка устанавливается так, чтобы конец находился в 30 мм от дна колбы. Другая отводная трубка, служащая для вывода азота и добавления реагентов, должна иметь внутренний диаметр 11 мм.

Микробюретка типа Машлетта с гравитационным наполнением имеет емкость 10 мл и цену деления 0,05 мл. Она снабжена шлифом, имеющим сливной кончик длиной 20 мм. Резервуар бюретки емкостью 1 л покрыт алюминиевой фольгой для защиты раствора хлорида титана от прямого солнечного света.

Система очистки азота (см. рис. 8.12) состоит из двух конических колб емкостью 125 мл каждая, соединенных с источником азота. В колбе 6 содержится 1 н. раствор хлорида хрома(II), находящегося над амальгамированным цинком; колба 5 содержит предварительно прокипяченную для удаления растворенного кислорода дистиллированную воду. Каждая колба закрыта резиновой пробкой, в которую вставлены две стеклянные трубки. У трубки, опущенной в раствор хлорида хрома(II), кончик вытянут в тонкий капилляр. Колба 4, в которую наливают воду, соединена резиновой трубкой с отводной трубкой резервуара микробюретки.

*Микробюретка коховского типа*, емкостью 5 мл с ценой деления 0,02 мл; служит для подачи титрованного раствора железоммонийных квасцов.

### Реактивы

*Хлорид титана(III)*, 0,04 н. (0,04 М) раствор. В конической колбе кипятят 1 л дистиллированной воды в течение 15 мин и охлаждают ее до комнатной температуры при пропускании в колбу медленного тока азота. В мерную колбу емкостью 1 л наливают 100 мл концентрированной соляной кислоты и добавляют 20 мл 20%-ного раствора хлорида титана(III). Перемешивают жидкости, вращая колбу, а затем доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и снова перемешивают. Полученный раствор переливают через воронку, заполненную стеклянной ватой, в резервуар микробюретки (см. рис. 8.12), вводная трубка которого должна быть зашпигована тампоном стеклянной ваты. Добавляют в резервуар 200 г амальгамы цинка (см. ниже). До определения титра раствор хлорида титана(III) оставляют на ночь.

Титр раствора определяют следующим образом. В реакционную колбу 2 помещают 10 мл 1,8 М раствора серной кислоты и точно 5,00 мл 0,06 н. раствора бихромата калия. Колбу присоединяют к микробюретке Машлетта и к одной из отводных трубок (см. рис. 8.12) и при непрерывном размешивании раствора с помощью магнитной мешалки пропускают через колбу азот в течение 5 мин со скоростью 15 пузырьков за 10 сек (20 мл/мин). Затем приливают раствор хлорида титана(III) из микробюретки Машлетта до тех пор, пока почти не исчезнет

бледно-желтое окрашивание раствора. Добавляют 0,03 мл (2 капли) дифениламина в качестве индикатора и продолжают титровать до перехода темно-пурпурной окраски в очень бледную серовато-синюю, сохраняющуюся 1 мин.

*Железоаммонийные квасцы*, 0,035 н. (0,035 М) раствор. Растворяют 6,75 г десятиводных железоаммонийных квасцов в 70 мл дистиллированной воды, медленно добавляют при перемешивании 10 мл концентрированной серной кислоты, а затем разбавляют раствор до 400 мл. Титр раствора устанавливают следующим образом. Реакционную колбу, соединенную с микробюреткой Машлетта, продувают 5 мин азотом со скоростью 20 мл/мин. Затем наливают в колбу 3,50 мл титрованного раствора хлорида титана (III). Отсоединяют реакционную колбу от микробюретки Машлетта и переносят ее к микробюретке емкостью 50 мл, содержащей раствор железоаммонийных квасцов. Титруют содержимое колбы этим раствором до тех пор, пока почти полностью не исчезнет бледно-голубое окрашивание. Затем вводят 2 мл 2,5 М раствора роданида аммония и продолжают титровать до появления розовой окраски, сохраняющейся 1 мин.

*Бихромат калия*, ч. д. а., 0,06 н. (0,02 М) раствор. Реактив перекристаллизовывают из воды и сушат при 150 °С в течение 6 ч. В мерной колбе емкостью 500 мл растворяют 1,4710 г этого реактива и доводят объем раствора до метки.

*Амальгамированный цинк*. В стакан емкостью 400 мл помещают 100 г моховидного цинка и наливают раствор, содержащий 10 г хлорида ртути, 5 мл 12 М раствора соляной кислоты и 150 мл дистиллированной воды. Смесь размешивают 5 мин, декантируют жидкость и промывают полученную амальгаму несколько раз дистиллированной водой.

*Хлорид хрома (II)*, приблизительно 1 н. раствор. Растворяют 26,7 г шестиводного хлорида хрома (II) в 80 мл дистиллированной воды и добавляют 20 мл 12 М раствора соляной кислоты. Раствор переносят в коническую колбу 6 (см. рис. 8.12) и оставляют на ночь.

*Дифениламин*, 0,5%-ный раствор. Растворяют 0,5 г реактива в 100 мл концентрированной серной кислоты.

*Роданид аммония*, 2,5 М раствор. Растворяют 101 г соли в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 500 мл.

*Ацетат натрия*, 2,5 М раствор. Растворяют 102 г реактива в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 500 мл.

*Серная кислота*, 1,8 М раствор. Разбавляют 50 мл концентрированной серной кислоты до 500 мл.

*Образцы*. 2,4-Динитробензол, т. пл. 173 °С; *n*-нитроанилин, т. пл. 147 °С; *n*-нитрозофенол, т. пл. 125 °С; 1-нитрозо-2-нафтол, т. пл. 109 °С.

## Выполнение анализа

**Определение нитро-группы.** В реакционную колбу точно отвешивают 3—8 мг образца, что соответствует содержанию нитро-функции около 0,05 мг-экв (примечание 1), добавляют 4 мл 95%-ного этилового спирта и размешивают с помощью магнитной мешалки до полного растворения навески. Прибор собирают, как показано на рис. 8.12. В реакционную колбу с раствором образца приливают 7 мл раствора ацетата натрия и продувают колбу азотом в течение 5 мин со скоростью 20 мл/мин. Затем приливают раствор хлорида титана (III) до появления темно-фиолетового окрашивания. Через 3 мин в колбу добавляют 4 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную колбу переносят к микробюретке емкостью 50 мл и титруют 0,035 н. раствором железоаммонийных квасцов до почти полного исчезновения бледно-голубой окраски раствора. Добавляют 2 мл 2,5 М раствора роданида аммония и продолжают титровать до появления розовой окраски, сохраняющейся в течение 1 мин.

Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

*Определение нитрозо-группы.* В реакционную колбу точно отвешивают 5—10 мг образца, что соответствует содержанию нитрозо-группы около 0,05 мг-экв, растворяют навеску в 5—20 мл дистиллированной воды или 95%-ного этилового спирта и добавляют 2,5 мл раствора ацетата натрия. Колбу подсоединяют к микробюретке Машлетта и продувают азотом 5 мин со скоростью 20 мл/мин. Затем приливают раствор хлорида титана(III) до появления темно-фиолетовой окраски (примечание 2). Через 3 мин добавляют 4 мл 12 М раствора соляной кислоты. Реакционную колбу переносят к микробюретке емкостью 5 мл и титруют 0,035 н. раствором железоаммонийных квасцов до почти полного исчезновения бледно-голубой окраски раствора. Добавляют 2 мл 2,5 М раствора роданида аммония и продолжают титровать до появления розовой окраски, сохраняющейся 1 мин. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

*Определение нитрозо-группы в присутствии нитро-группы.* В реакционную колбу точно отвешивают образец в таком количестве, чтобы он содержал около 0,05 мг-экв нитрозо-функции, растворяют в 5—10 мл дистиллированной воды или 95%-ного этилового спирта и добавляют 4 мл 12 М раствора соляной кислоты. Колбу с раствором образца продувают азотом в течение 5 мин и затем приливают 6,00 мл раствора хлорида титана(III). Через 3 мин реакционную колбу переносят к микробюретке емкостью 5 мл и титруют раствором железоаммонийных квасцов, добавив вблизи точки эквивалентности 2 мл 2,5 М раствора роданида аммония в качестве индикатора. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

## Расчеты

Содержание нитро-группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V \cdot N \cdot 46,01 \cdot 100}{g \cdot 6}$$

где  $V$  — объем раствора хлорида титана(III), пошедшего на восстановление, мл;  
 $N$  — нормальность раствора хлорида титана(III);  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание нитрозо-группы в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{V \cdot N \cdot 30,01 \cdot 100}{g \cdot 4}$$

## Примечания

*Примечание 1.* 1 мг-экв нитро-функции равен молекулярному весу соединения в мг, деленному на число нитро-групп в молекуле.

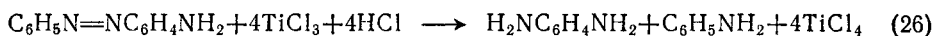
*Примечание 2.*  $N$ -Нитрозосоединения надо обрабатывать избытком хлорида титана(III) порядка 50—150% и восстанавливать 10 мин до прибавления соляной кислоты.

**Обсуждение.** В этом анализе пользуются 0,04 н. раствором хлорида титана(III), так как это создает наиболее благоприятную мольную эквивалентность для нитро- и нитрозо-групп [см.

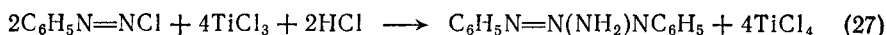
уравнения (24) и (25)]. 0,01 н. раствор хлорида титана(III) разрушается быстро и им нельзя пользоваться в качестве титранта.

### Пример 38. Микроопределение N—N-связей в ароматических соединениях восстановлением хлоридом титана(III)

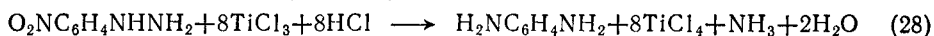
**Принцип.** Хлоридом титана(III) можно пользоваться в качестве реагента для количественного восстановления разных типов ароматических соединений, содержащих N—N-связь. Реакция азосоединений с хлоридом титана(III) (раздел V-Б гл. 8) приведена в уравнении на примере *n*-аминоазобензола:



Восстановление солей диазония (раздел V-Г гл. 8) показано в уравнении на примере хлористого бензолдиазония:



Арилгидразины (раздел VIII гл. 8) восстанавливаются хлоридом титана(III) только в том случае, если бензольное кольцо несет еще и нитро-группу (примечание 1). Например, *n*-нитрофенилгидразин потребляет 8 мольных эквивалентов хлорида титана(III), как показывает следующее уравнение:



Ниже приведены методики микроопределения азосоединений, солей диазония и нитроарилгидразинов, а также определение азо-функции в присутствии нитро-функции и нитроарилгидразина в присутствии невосстанавливающихся арилгидразинов.

**Аппаратура.** См. пример 37.

**Реактивы.** См. пример 37.

**Образцы.** Азобензол, т. пл. 67—68 °С; конго красный; метиловый оранжевый; *n*-диазодиметиланилин цинкхлорид; *n*-нитрофенилгидразин, т. пл. 156—157 °С.

### Выполнение анализа

**Определение азо-группы.** В реакционную колбу (см. рис. 8.12), содержащую 5—10 мл дистиллированной воды или 95%-ного этилового спирта, точно отвешивают 5—10 мг образца, что соответствует содержанию азо-функции около 0,05 мг-экв. Прибор собирают, как показано на рис. 8.12. Растворяют навеску образца при размешивании магнитной мешалкой, добавляют 5 мл 2,5 М раствора ацетата натрия (примечание 2) и продувают систему азотом в течение 5 мин при скорости 20 мл/мин. Затем из микробюретки Машлетта приливают раствор хлорида титана(III) до тех пор, пока окраска раствора не станет темно-пурпурной (1—2 мл избытка). Через 3 мин добавляют 4 мл 12 М раствора соляной кислоты. Реакционную колбу отсоединяют от микробюретки Машлетта и переносят к микробюретке Коха емкостью 5 мл, содержа-

шей 0,035 н. раствор железоммонийных квасцов. Содержимое колбы титруют этим раствором до почти полного исчезновения синей окраски. Затем добавляют 2 мл 2,5 М раствора роданида аммония и продолжают титровать до появления розовой окраски, сохраняющейся 1 мин.

Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт, при этом приливают 3,00 мл раствора хлорида титана(III).

*Определение азосоединений в присутствии нитросоединений.* В реакционную колбу точно отвешивают образец и растворяют его в 5—10 мл дистиллированной воды или 95%-ного этилового спирта, как описано выше. Затем вводят 4 мл 12 М раствора соляной кислоты. Прибор продувают азотом в течение 5 мин, добавляют отмеренный объем (около 6 мл) раствора хлорида титана(III), что эквивалентно почти 100%-ному избытку реактива. По окончании восстановления (реакция идет примерно 3 мин) раствор обратно оттитровывают раствором железоммонийных квасцов, добавив вблизи точки эквивалентности 2 мл 2,5 н. раствора роданида аммония, до появления розовой окраски, сохраняющейся 1 мин. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

*Определение диазониевых групп.* В реакционную колбу точно отвешивают 10—15 мг образца (соответствует содержанию диазониевой функции 0,05—0,10 мг-экв) и растворяют в 5 мл дистиллированной воды. Добавляют 5 мл 2,5 М ацетата натрия и в течение 15 мин продувают систему азотом. Приливают приблизительно 100%-ный избыток титрованного раствора хлорида титана(III) и продолжают размешивать реакционную смесь еще 10 мин, после чего приливают 4 мл 12 М раствора соляной кислоты. Реакционную колбу переносят к микробюретке емкостью 5 мл и титруют содержимое колбы раствором железоммонийных квасцов. Вблизи точки эквивалентности добавляют 2 мл 2,5 М раствора роданида аммония и продолжают титровать до появления розовой окраски, сохраняющейся 1 мин. Выполняют холостой опыт.

*Определение нитроарилгидразинов.* Точно отвешивают около 5 мг образца и растворяют навеску в 5—10 мл 95%-ного этилового спирта. Далее анализ проводят, как описано выше (см. методику определения азо-группы).

*Определение нитроарилгидразинов в присутствии невосстанавливающихся арилгидразинов.* В реакционную колбу точно отвешивают образец, содержащий не более 3 мг нитроарилгидразина, и растворяют навеску в 10 мл 95%-ного этилового спирта. Далее анализ проводят, как описано выше (см. методику определения азо-группы).

## Расчеты

Содержание группы N—N в азосоединениях (примечание 3) в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V \cdot N \cdot 28,02 \cdot 100}{g \cdot 4}$$

где  $V$  — объем раствора хлорида титана (III), пошедшего на восстановление, *мл*;  
 $N$  — нормальность раствора хлорида титана (III);  $g$  — навеска образца, *мг*.

Содержание группы N—N в солях диазония в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{V \cdot N \cdot 28,02 \cdot 100}{g \cdot 2}$$

Содержание азота в нитроарилгидразине в % ( $X_3$ ) вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{V \cdot N \cdot 14,01 \cdot 100}{g \cdot (6n + 2)}$$

где  $n$  — число нитро-групп в бензольном ядре.

### Примечания

*Примечание 1.* Фенилгидразин и галогензамещенные фенилгидразины не восстанавливаются хлоридом титана (III).

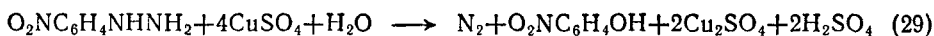
*Примечание 2.* При определении метилового оранжевого после введения титрованного раствора хлорида титана (III) следует добавлять буферный раствор, чтобы краситель не выпадал в осадок.

*Примечание 3.* При определении азобензола коэффициент в знаменателе будет 2 вместо 4, так как продуктом реакции является бензидин [см. раздел V-B главы 8, уравнение (57)].

**Обсуждение.** Приведенная методика иллюстрирует широкую применимость титана в функциональном анализе и методы избирательного определения некоторых функций азота.

### Пример 39. Микроопределение гидразинной функции газометрическим методом

**Принцип.** Гидразинная функция при полном окислении дает 1 моль газообразного азота (см. раздел VIII гл. 8). Во многих случаях окисление можно осуществить таким мягким окислителем, как ионы меди (II). Так, *n*-нитрофенилгидразин реагирует следующим образом:



Для доведения окисления до конца обычно требуется нагревание. Определение заканчивают измерением выделяющегося количества газообразного азота.

В качестве окислителя для некоторых гидразинов применяется также иодат калия и хлорид железа (III).

### Аппаратура

*Прибор для микроопределения гидразина.* См. рис. 8.11. Он состоит из генератора двуокиси углерода, реакционной колбы, обратного холодильника и полумикроазотометра. Реакционная колба имеет отводную трубку с резиновой пробкой-колпачком. В центральной части этой пробки имеется пустотелый участок, лишь немного не доходящий до верха пробки (диафрагмы). Колпачок можно натянуть на шейку отводной трубки; таким образом, пробка прочно удерживается на своем месте во время работы и устраняет возможность течи. Диа-

фрагму сверху можно легко прокалывать иглой шприца. При вынимании иглы отверстие автоматически запирается.

*Шприц и игла.* Шприц емкостью 5,0 мл со стеклянным кончиком; игла калибра № 26\* и длиной 25 мм.

*Нагревательный блок.* См. рис. 5.17.

### Реактивы

*Сульфат меди*, насыщенный раствор. Добавляют 25—30 г чистого реактива к 100 мл дистиллированной воды, хорошо встряхивают и оставляют стоять на несколько дней.

*Хлорид железа(III)*, 2 М раствор. В мерной колбе емкостью 100 мл растворяют 54 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки.

*Иодат калия*, приблизительно 0,3 М раствор. Растворяют 6,5 г реактива в дистиллированной воде и разбавляют до 100 мл.

*Образцы.* *n*-Нитрофенилгидразин, т. пл. 156—157 °С; бензгидразид, т. пл. 114—115 °С; гидразид изоникотиновой кислоты, т. пл. 170—173 °С.

**Выполнение анализа.** Собирают прибор, как показано на рис. 8.11. Обращение с азотометром описано в примере 36. В верхнюю часть генератора двуокиси углерода помещают раствор бикарбоната калия, а в нижнюю часть — разбавленный раствор серной кислоты (E. Poth, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 3, 202 (1931)). Азотометр и генератор двуокиси углерода следует не перегружать до полного израсходования поглотителей. Нагревательный блок помещают на подставку, которую можно легко убирать; такая подставка нужна для того, чтобы иметь возможность, опуская блок, снимать реакционную колбу, не разбирая прибор.

Из отводной трубки 5 вынимают резиновую пробку, вводят точно отвешенный образец, содержащий около 0,1 мг-экв гидразинной функции, и приливают 2 мл воды и разбавленную серную или ледяную уксусную кислоту, чтобы растворить навеску. Затем поворачивают кран 2 и продувают реакционную колбу двуокисью углерода. Резиновую пробку ставят на место и вытесняют двуокисью углерода весь воздух из остальной части прибора (о продувке и проверке степени очистки системы от воздуха см. в примере 36). После этого заполняют азотометр и закрывают кран 2. Через резиновую диафрагму пробки вводят с помощью шприца 4,0 мл раствора сульфата меди или раствора другого окислителя (примечание). Постепенно повышают температуру блока, регулируя скорость прохождения газа в азотометр краном на подающей трубке, ведущей в азотометр. Если ток газа прекратится, осторожно поворачивают кран генератора двуокиси углерода, чтобы поддержать непрерывный ток газа. Как только содержимое реакционной колбы начнет кипеть, выключают нагревательную спираль блока, но не дают реакционной смеси остывать еще 10 мин.

Когда весь газообразный азот будет вытеснен в азотометр, отмечают объем, температуру и атмосферное давление.

\* Внутренний диаметр 0,40 мм. — Прим. ред.



Нагревание повторяют и кипятят содержимое колбы еще 5 мин в медленном токе двуокиси углерода. Проверяют, не выделится ли еще сколько-нибудь азота.

Так же проводят холостой опыт, пользуясь веществом, не содержащим азот.

### Расчеты

Содержание азота гидразинной группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(n_1 - n_2) \cdot 28,02 \cdot 100}{2}$$

где  $n_1$  — число миллимолей выделенного азота;  $n_2$  — показания холостого опыта;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(n_1 - n_2) \cdot E \cdot 100}{g}$$

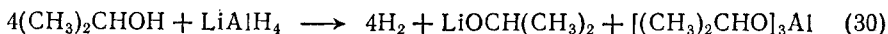
где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

**Примечание.** Сульфат меди действует на металл иглы, поэтому ее следует промывать немедленно после введения раствора.

**Обсуждение.** В приведенной методике описана техника генерирования и собирания газообразного азота из кипящей реакционной смеси. Оперировать здесь не так просто, как в других газометрических методиках, описанных в настоящей главе, из-за относительно большого свободного пространства и колебания температуры внутри прибора.

### Пример 40. Микроопределение активного водорода с помощью алюмогидрида лития

**Принцип.** Алюмогидрид лития реагирует с активным водородом (см. раздел II-B гл. 11) с выделением одного мольного эквивалента водорода. Так, изопропиловый спирт реагирует с образованием водорода согласно уравнению:



Количество водорода, выделяющегося из образца, измеряют в газометрическом приборе.

#### Аппаратура

**Газометрическая аппаратура.** Рекомендуется пользоваться газометрическим аппаратом Ма и Шейнталя (см. рис. 6.15). Описание прибора дано в примере 33. **Шприц и игла.** См. пример 33.

#### Реактивы

**Алюмогидрид лития,** приблизительно 0,25 М раствор. Растворяют 0,5 г реактива в 50 мл диглима или в другом высококипящем эфире (примечание 1).

**Растворитель.** Безводный диглим.

**Газообразный водород.** См. пример 33.

**Образцы,** Изопропиловый спирт, т. кип. 82 °С; *n*-бромфенол, т. пл. 54 °С.

**Выполнение анализа.** В реакционную камеру 6 (см. рис. 6.15) точно отвешивают твердый образец, содержащий приблизительно 0,1 мг-экв активного водорода, и растворяют навеску в 2 мг диглима. Если образец жидкий, то навеску вводят с помощью шприца после продувки системы. В реакционную колбу помещают два или три сухих микроразмешивателя. Собирают прибор, как показано на рис. 6.15, и продувают систему водородом согласно указаниям, приведенным в примере 33. Необходимо вытеснить водородом весь воздух из трехходового крана 5 над реакционной камерой, прежде чем надевать на него резиновый колпачок для ввода шприца. После продувки системы в реакционную камеру вводят раствор алюмогидрида лития. Для этого уравнительную грушу 10 устанавливают в крайнее верхнее положение А, закрывают систему с помощью кранов 4 и 5, уравнивают два столбика ртути в газовой бюретке, чтобы давление внутри системы было равно атмосферному, и отсчитывают объем (уровень ртути в газовой бюретке). Отмечают температуру и барометрическое давление (примечание 2). Затем немного опускают уравнительную грушу так, чтобы давление внутри газовой бюретки было на 30 мм ниже атмосферного давления, и через резиновый колпачок в реакционную колбу вводят с помощью шприца (примечание 3) точно 1,00 мл раствора алюмогидрида лития (или достаточный объем его, чтобы прореагировать со всем активным водородом в образце). Вынув иглу шприца, поворачивают кран 5 так, чтобы соединить колбу с газовой бюреткой. Под реакционную колбу помещают магнитную мешалку (см. рис. 13.2) и начинают размешивание. Следят за уровнем ртути в газовой бюретке и по мере выделения водорода опускают уравнительную грушу.

Когда уровень ртути в газовой бюретке перестанет изменяться, размешивание реакционного раствора прекращают. Устанавливают уравнительную грушу таким образом, чтобы давление внутри газовой бюретки снова стало равным атмосферному, и записывают объем, температуру и давление. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

**Расчет.** Содержание активного водорода в % (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 1,008 \cdot 100}{g \cdot 22,4}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем выделенного водорода, приведенный к нормальным условиям, при анализе с образцом и в холостом опыте соответственно, мл;  $g$  — навеска образца, мг.

#### Примечания

**Примечание 1.** При взвешивании алюмогидрида лития следует соблюдать осторожность. Около 0,5 г реактива быстро переносят из сосуда, в котором он хранился, на кусок алюминиевой фольги, помещенной на чашке весов, и навеску немедленно переносят в склянку из стекла пирекс емкостью 250 мл, содержащую 50 мл сухого растворителя. Склянку тут же закрывают пробкой, завернутой в алюминиевую фольгу и снабженной трубкой, заполненной хлоридом кальция и

таблетированной гидроокисью натрия, чтобы ни влага, ни двуокись углерода не могли попасть в раствор. Слянку время от времени встряхивают и нагревают над горячей плиткой до полного растворения образца (примерно 15 мин).

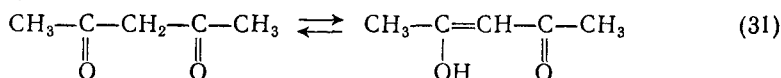
*Примечание 2.* Если реакцию проводят не при комнатной температуре, реакционную колбу помещают в баню с терморегулятором (см. рис. 13.2).

*Примечание 3.* Надо убедиться, что весь воздух вытеснен из иглы шприца. Игла должна пройти сквозь отверстие в пробке, и только после этого можно нажать на поршень, чтобы перелить реагент в реакционную колбу.

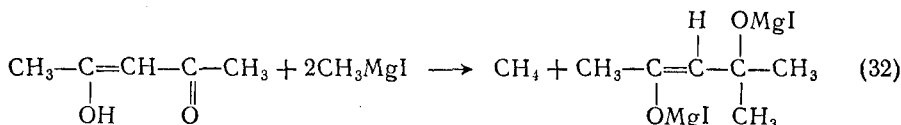
**Обсуждение.** В приведенной методике можно использовать реактив Гриньяра (см. раздел III-Б гл. 11). Этот реагент рекомендуется для образцов, содержащих восстанавливающие группы.

### Пример 41. Одновременное микроопределение енольной и кетонной функций с помощью реактива Гриньяра

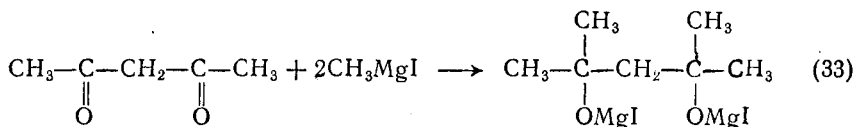
**Принцип.** Метилмагниййодид реагирует с енольной функцией, выделяя мольный эквивалент метана (см. раздел II-Б гл. 11). Этот реагент взаимодействует также в соотношении 1 моль на 1 моль с кетонной функцией, но метан при этом не выделяется (см. раздел VI-Б-2-б гл. 6). Поэтому реактивом Гриньяра можно пользоваться для одновременного определения кетонной и енольной форм в таутомерной смеси. Например, ацетилацетон содержит оба таутомера:



При действии отмеренного количества метилмагниййодида енольная форма реагирует, выделяя эквивалент метана:



тогда как кетонная форма реагирует без выделения метана:



Поэтому содержание енольной и кетонной групп, присутствующих в образце, можно определить по количеству газообразного метана, выделившегося согласно уравнению (32), и количеству метилмагниййодида, израсходованного в реакциях по уравнениям (32) и (33).

#### Аппаратура

*Прибор Сольтиса для микроопределения подвижного водорода.* См. рис. 11.8 и рис. 13.3. Прибор сконструирован таким образом, чтобы в замкнутое пространство (примечание 1) можно было вносить отмеренный объем реактива Гриньяра. Прибор состоит из генератора метана и метанометра.

Генератор метана (рис. 13.3) состоит из съемной реакционной колбы 1 емкостью 8 мл, двух бюреток 4 и 5, склянки 6 емкостью 50 мл для хранения или получения реактива Гриньяра и двух трехходовых кранов 3 и 7. Бюретка 5 имеет емкость 2 мл и цену деления 0,02 мл; она служит для измерения и введения реактива Гриньяра. Бюретка 4 также градуирована на 0,02 мл, но имеет емкость 1 мл. Эта бюретка используется для подачи анилина. Склянка для реактива Гриньяра снабжена притертой стеклянной пробкой и двумя отводными трубками. Верхняя отводная трубка соединена с краном 7. Отводная трубка на боковой стенке — капиллярная. Один конец этой трубки доходит почти до дна сосуда для реактива Гриньяра, другой конец ведет к бюретке 5, где он образует устройство для автоматической установки нуля. В реакционную колбу 1 вставлена пустотелая пробка, через которую в колбу входит капиллярная вводная трубка 2, припаянная к крану 3. Эта трубка может быть соединена с любой из бюреток 4 или 5 в зависимости от положения крана 3. Еще одна капиллярная трубка ведет от пустотелой пробки к крану 7. Реакционная колба с помощью проволоки, намотанной на капиллярную вводную трубку, соединена с автоматическим устройством для встряхивания.

Метанометр (см. рис. 13.3) состоит из двух параллельных бюреток 10 и 11. Каждая бюретка имеет емкость 7 мл и цену деления 0,02 мл. На верхнем конце метановой бюретки 10 имеется два трехходовых крана для подачи метана или сухого азота. Бюретка 11 сверху открыта, чтобы давление в ней равнялось атмосферному. Ее изогнутый низ припаян к бюретке 10 и снабжен отводной трубкой, соединяющей обе бюретки при помощи резиновой трубки с ртутной уравнивающей грушей, которая подвешивается на рейке с шестереночной подачей.

Прибор для полумикросинтеза реактива Гриньяра. На рис. 11.10 показан прибор для синтеза небольших порций чистого реактива Гриньяра. Прибор состоит из реакционной колбы 4, снабженной трубками 2 и 3 для ввода и вывода чистого сухого азота, микрохолодильника 1 и колбы 9 для хранения приготовленного реактива. Микрохолодильник укрепляется с помощью нормального шлифа в верхней горловине, через которую вводят также исходные вещества. В нижнем тубусе колбы 4 имеется диск 5 из пористого стекла для фильтрования реагента. Нижний кран 6 оканчивается трубкой со шлифом. Эта трубка присоединяется посредством шлифа к колбе 9, служащей для смешивания реагентов при препаративной работе или временным хранилищем для конечного продукта, пока его не перенесут в сосуд для реактива Гриньяра в генераторе метана. Колба 9 имеет вводную и выводную трубки 7 и 8 с кранами и широкое, закрытое пробкой отверстие для мытья или для введения других реагентов во время препаративной работы. Реактив Гриньяра, профильтрованный в колбу 9, переносят без контакта с воздухом в сосуд для хранения в генераторе метана. Для этого кран 8 соединяют с отверстием сосуда для хранения, затем закрывают кран 6 и перекачивают реактив, подавая азот под небольшим давлением через кран 7.

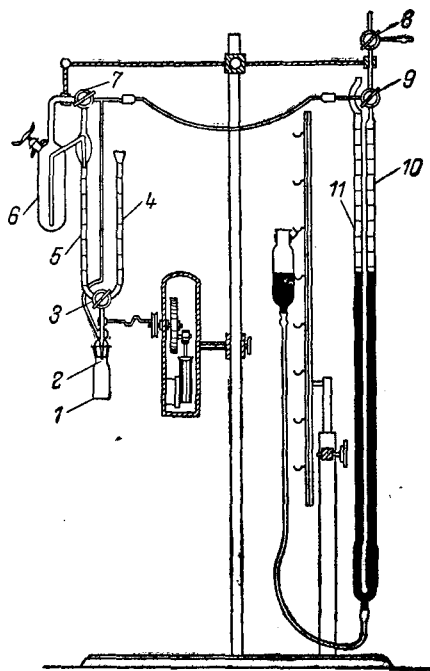


Рис. 13.3. Генератор метана и метанометр:

1—реакционная колба; 2—капиллярная трубка; 3, 7, 8, 9—краны; 4, 5—жидкостные бюретки; 6—сосуд для реактива Гриньяра; 10, 11—газовые бюретки.

## Реактивы

*Реактив Гриньяра*, приблизительно 1 М раствор. Для приготовления реактива рекомендуется пользоваться прибором (см. рис. 11.10), описанным выше. Тщательно высушивают колбы 4 и 9. Через кран 7 при открытых кранах 3 и 6 и закрытых кранах 2 и 8 вводят сухой азот. Продувают прибор азотом примерно 2—3 мин, после чего все краны (включая 6) закрывают. Затем открывают кран 2 и поддерживают слабый ток азота при открытом кране 3. Убирают микрохолодильник и в реакционную колбу вносят 25 мл свежеприготовленного диамилового эфира (высушенного над гидридом кальция или металлическим натрием), а затем 0,6 г магния и 2,5 мл иодистого метила (высушенного над гидридом кальция). Снова устанавливают микрохолодильник и проводят реакцию, нагревая колбу 4 маленькой электролампой или микроплиткой.

Если прибор и реагенты идеально сухие, то реакция завершается за 10—15 мин. После окончания реакции краны 2 и 3 закрывают. Колбу 9 продувают азотом, вводя его через кран 7 при полуоткрытом кране 8. Потом открывают кран 6 и в колбе 4 создают небольшое давление азота, вводя его через кран 2 при частично закрытом кране 8. В результате раствор полученного реактива передавливается в колбу 2, тогда как непрореагировавший магний остается на стеклянном фильтре. Когда фильтрование закончено, кран 6 закрывают, кран 8 соединяют с сосудом для хранения реактива Гриньяра в генераторе метана и подают под небольшим давлением азот к крану 7, а колбу 9 слегка наклоняют так, чтобы большая часть раствора реагента оказалась около отверстия крана 8. Пробка, закрывающая отверстие в колбе 9, должна быть надежно прикреплена с помощью проволоки или резиновых колец. Оставляют в колбе 9 только около 8 мл реагента для определения его концентрации. Для этого открывают пробку, быстро переносят 5 мл реагента в избыток 0,1 н. соляной кислоты и обратно титруют 0,1 н. раствором гидроокиси натрия.

*Растворители.* Анетол, диамилловый эфир или диглим. Растворители сушат над гидридом кальция.

*Анилин*, свежепереганный.

*Азот.* Очищенный (имеется в продаже) в небольших баллонах.

*Образцы.* Ацетилацетон, т. кип. 139 °С; айетоуксусный эфир, т. кип. 181 °С (примечание 2).

**Выполнение анализа.** Анализ состоит из следующих стадий: подготовка прибора, взятие навески образца и введение реактива Гриньяра, измерение объема метана, выделяемого под действием енольной функции, и суммарного объема метана и определение концентрации реактива Гриньяра.

*Подготовка прибора и образца.* Прибор Сольтиса собирают, как показано на рис. 11.8. Следует обязательно проследить за тем, чтобы все части были совершенно сухими. Прибор продувают током азота из баллона. Затем помещают реактив Гриньяра и анилин в соответствующие резервуары.

Не прерывая тока азота, отсоединяют реакционную колбу и точно отвешивают в нее образец в таком количестве, чтобы можно было выделить 1—2 мл метана и израсходовать не более 1,5 мл реактива Гриньяра. Добавляют в колбу 0,5 мл растворителя и снова присоединяют ее к системе. С помощью приводимого в движение воздухом устройства встряхивают колбу до полного растворения образца и уравнивания температуры реакционного раствора с комнатной.

*Введение реагента.* Через 10 мин поднимают ртуть в метанометре до нулевой отметки. Затем заполняют бюретку для реактива

Гриньяра этим реагентом. Прекращают ток азота через систему. Уравнительную грушу метанометра опускают примерно на 10 см. После этого в реакционную колбу приливают точно отмеренный объем реактива Гриньяра (примечание 3) и в течение 5 мин встряхивают реакционную колбу.

*Измерение объема метана, выделяемого под действием енольной функции.* Прекращают размешивание реакционного раствора и устанавливают уравнительную грушу метанометра таким образом, чтобы ртуть в обеих градуированных трубках находилась точно на одном уровне. Измеряют объем, записывают температуру и атмосферное давление.

Если требуется, помещают реакционную колбу в нагревательную баню и встряхивают колбу 5 мин. Убирают нагревательную баню и продолжают встряхивать колбу до тех пор, пока температура не станет снова комнатной. Еще раз измеряют объем.

*Измерение суммарного объема метана.* Вводят в реакционную колбу точный объем (0,5—1,0 мл) анилина, опустив уравнительную грушу метанометра и повернув кран. Встряхивают реакционную колбу 5 мин и затем измеряют объем метана, как указано выше. Снова записывают температуру и показания барометра.

*Определение концентрации реактива Гриньяра.* Проводят холостой опыт в тех же условиях со всеми реагентами, но без образца. Желательно пользоваться точно таким же количеством реактива Гриньяра, как и при анализе образца. Следует, однако, помнить, что газовая бюретка имеет полную емкость только 7 мл.

## Расчеты

Содержание енольной функции в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{n_1 \cdot 17,01 \cdot 100}{g}$$

где  $n_1$  — число миллимолей метана, выделенного под действием енольной функции;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание кетонной функции в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(a - n_2) \cdot 28,01 \cdot 100}{g}$$

где  $a = V_1 \cdot n_3 / V_2$ ;  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора реактива Гриньяра, взятый для анализа с образцом и для холостого опыта соответственно, мл;  $n_2$  — число миллимолей метана, выделенного при измерении его суммарного объема;  $n_3$  — число миллимолей метана, выделенного в холостом опыте.

## Примечания

*Примечание 1.* Можно пользоваться газометрическим прибором Ма и Шейн-таля (см. рис. 6.15). В этом случае точные объемы реактива Гриньяра и анилина вводят с помощью калиброванных шприцов.

*Примечание 2.* Ацетоуксусный эфир будет реагировать с реактивом Гриньяра за счет енола, кетона и эфирной функции.

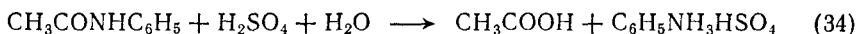
*Примечание 3.* Количество добавленного реактива Гриньяра не должно давать в одном определении более 6 мл метана.

**Обсуждение.** В этом анализе трудно добиться высокой точности. Если во время каждой стадии анализа происходит колебание температуры и атмосферного давления, то приходится вводить поправку, вычисляемую по уравнениям газовых законов.

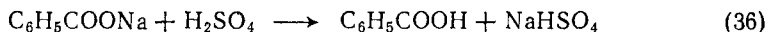
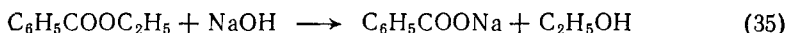
Так как метан может немного растворяться в применяемом растворителе, желательно пользоваться в этой системе метаном вместо азота. Однако трудно приобрести баллон метана, совершенно свободного от влаги, кислорода и двуокиси углерода. Если содержание примесей не слишком велико, достаточно бывает поправки, определяемой по холостому опыту.

### **Пример 42. Микроопределение ацильной функции методом Куна и Рота**

**Принцип.** Ацильные группы (см. раздел IV гл. 6) определяют гидролизом. Например, ацетанилид гидролизуют нагреванием с разбавленной серной кислотой:



Этилбензоат при нагревании с водным раствором гидроокиси натрия образует бензоат натрия, дающий при подкислении свободную кислоту:



В методе Куна и Рота свободную карбоновую кислоту отгоняют, собирают и определяют титрованием 0,01 н. раствором щелочи.

#### **Аппаратура**

*Прибор для определения ацетильных групп по методу Куна и Рота* (см. рис. 6.1). Прибор состоит из трехгорлой колбы, снабженной трубкой, подводящей газ, обратным холодильником и трубкой для подачи реагента с пришлифованной стеклянной пробкой в виде поршня. Холодильник, изготовленный из кварца, согнут на концах под разными углами, что позволяет использовать его в качестве обратного холодильника и для отгонки.

#### **Реактивы**

*Гидролизующие реагенты:*

Гидроокись натрия, 4%-ный раствор в водно-метанольной смеси. Растворяют 4 г таблетированной гидроокиси натрия в 50 мл дистиллированной воды и смешивают с 50 мл метанола.

Гидроокись натрия, 5н. раствор. Растворяют 20 г таблетированной гидроокиси натрия в 100 мл дистиллированной воды.

Серная кислота, раствор 1:2. Осторожно добавляют 100 мл концентрированной серной кислоты к 200 мл дистиллированной воды.

*n*-Толуолсульфо-кислота, приблизительно 20%-ный раствор. Растворяют 25 г реактива в 100 мл дистиллированной воды.

*Гидроокись натрия*, 0,01 н. (0,01 M) раствор. См. пример 1.

*Хлорид бария*, ч. д. а.

*Пиридин*, ч. д. а.

*Фенолфталеин*, 1%-ный раствор. См. пример 1.

*Азот*. Следует пользоваться маленькими газовыми баллонами с игольчатым редуционным вентилем.

*Образцы*. Ацетанилид, т. пл. 114 °С; ацетилсалициловая кислота, т. пл. 135 °С; этилбензоат, т. кип. 213 °С.

**Выполнение анализа.** Анализ состоит из следующих стадий: гидролиз образца, отгонка кислоты и титрование.

*Гидролиз.* Проверяют растворимость образца в каждом из четырех гидролизующих реагентов. Если вещество не растворяется ни в одном из них, растворяют его в пиридине и пользуются спиртовым раствором гидроокиси натрия.

В реакционную колбу прибора (см. рис. 6.1) точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца, при этом навеску вносят через центральное горло колбы. Смачивают все шлифы водой или метафосфорной кислотой. Приливают гидролизующий реагент (4 мл, если используется раствор гидроокиси натрия в метаноле, и 1 мл для всех остальных реагентов). В центральную трубку для реагентов вводят 1 мл воды в качестве гидравлического затвора. Затем вводную трубку для газа присоединяют к азотному баллону и через реакционный раствор пропускают газ с такой скоростью, чтобы проходило около четырех пузырьков в секунду. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане (примечание 1) и кипятят с обратным холодильником 0,5 ч (примечание 2). Убирают водяную баню и дают смеси охладиться.

*Отгонка и титрование.* Ликвидируют водяной затвор в вводной трубке для реагентов. Споласкивают холодильник дистиллированной водой (5 мл) так, чтобы промывные воды стекали в реакционную колбу. Снимают холодильник, тщательно споласкивают и устанавливают его в положение для отгонки. Если в качестве растворителя при гидролизе использовали пиридин или метанол, то реакционную колбу нагревают на маленьком пламени и собирают 5—6 мл дистиллата, которые отбрасывают. Затем в трубку для реагентов вводят щелочной или кислотный раствор (в зависимости от использованного гидролизующего агента): 1 мл 5 н. раствора гидроокиси натрия, если использовалась серная кислота, 0,5 мл 5 н. раствора гидроокиси натрия, если использовалась *n*-толуолсульфокислота, или 1 мл серной кислоты (1 : 2), если гидролиз проводили в присутствии спиртового или водного раствора гидроокиси натрия. Реагент переливают в реакционную колбу, поднимая поршень трубки, и добавляют в колбу таким же образом 2 мл дистиллированной воды. Наконец, наливают в ту же трубку 7 мл воды в качестве затвора. Пропуская ток азота через содержимое колбы, проводят отгонку кислоты, нагревая колбу на маленьком пламени. Дистиллат собирают в мерный цилиндр емкостью 25 мл с помощью воронки, имеющей угол 45°.

Когда в колбе останется примерно 4 мл раствора, не прерывая отгонки в трубку для реагентов вводят 5 мл дистиллированной



воды и переливают ее в колбу, осторожно приподнимая поршень трубки. Снова наливают воду в трубку для заполнения и повторяют эту операцию до завершения отгонки. В конических колбах емкостью 50 мл собирают четыре отдельные порции дистиллата в 20, 15, 10 и 5 мл соответственно.

Испытывают на присутствие сульфата, добавляя по кристаллу хлорида бария в каждую колбу, при этом в растворах не должна появляться мутность. Затем титруют содержимое каждой колбы 0,01 н. раствором гидроокиси натрия с фенолфталеином в качестве индикатора (см. пример 1).

### Расчеты

Содержание ацетильной группы в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V \cdot N \cdot 43,04 \cdot 100}{g}$$

где  $V$  — суммарный объем раствора гидроокиси натрия, пошедший на титрование, мл;  $N$  — нормальность раствора гидроокиси натрия;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание бензоильной группы в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{V \cdot N \cdot 105,11 \cdot 100}{g}$$

### Примечания

*Примечание 1.* Колба и обе отводные трубки должны быть погружены в воду.

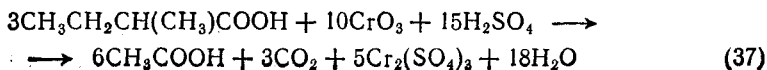
*Примечание 2.* Продолжительность нагревания в среднем составляет 0,5 ч.  $N$ -Ацильные соединения иногда приходится нагревать до 3 ч.

**Обсуждение.** Этот метод полезен для определения ацетильной, бензоильной и немногих других ацильных групп, у которых соответствующие кислоты достаточно летучи при нагревании до температуры кипения водного раствора, используемого в этом анализе.

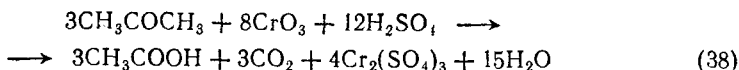
### Пример 43. Микроопределение метильной боковой группы окислением хромовой кислотой

**Принцип.** Метильная боковая группа в соединениях типа  $\text{CH}_3$

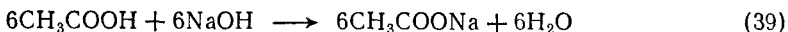
$\text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}'$  (см. раздел IV-B гл. 11) окисляется хромовой кислотой в сернокислотном растворе до уксусной кислоты. Например, окисление  $\alpha$ -метилмасляной кислоты можно выразить следующим уравнением:



Аналогично можно окислить ацетон:



Образующуюся уксусную кислоту отделяют перегонкой с паром и определяют титрованием раствором гидроокиси натрия:



В разделе IV-B гл. 11 подробно обсуждаются недостатки приведенного здесь метода. Следует иметь в виду, что только в идеальных условиях 1 моль ацетона дает 1 моль уксусной кислоты, а 1 моль  $\alpha$ -метилмасляной кислоты — 2 моль уксусной кислоты.

### Аппаратура

*Нагревательное устройство.* Следует пользоваться качающейся песочной баней или электропечью (см. рис. 11.13).

*Прибор для перегонки с паром.* Рекомендуются прибор для перегонки по методу Ма и Брейера (см. рис. 6.6). Прибор состоит из паровика 1, ловушки 2, перегонной колбы 3 и холодильника 4.

*Реакционные трубки.* См. пример 5.

### Реактивы

*Хромовая кислота*, 5 н. (1,67 M) раствор. Для приготовления ее растворяют 166,77 г хромового ангидрида (ч. д. а.) в 1 л дистиллированной воды.

*Серная кислота*, ч. д. а., плотн. 1,84.

*Гидроокись натрия*, 0,01 н. (0,01 M) раствор. См. пример 1.

*Фенолфталеин*, 1%-ный раствор. См. пример 1.

*Образцы.*  $\alpha$ -Метилмасляная кислота, т. кип. 69—70 °C/7 мм рт. ст.; ацетон, т. кип. 56 °C; биксин, т. разл. 217 °C; ацетат витамина А, т. пл. 57—58 °C.

**Выполнение анализа.** Анализ состоит из следующих стадий: окисление образца в запаянной трубке, отгонка кислоты и титрование.

В реакционную трубку точно взвешивают образец в таком количестве, чтобы он содержал около 0,1 мг-эква метильной группы. Навеску твердого образца берут, пользуясь длинной пробиркой для микровзвешивания (см. рис. 5.6). Если анализируемое вещество — низкокипящая жидкость, то навеску берут с помощью микропипетки для взвешивания (см. рис. 5.11), в этом случае в реакционную трубку сначала добавляют хромовую смесь (4:1). Жидкий образец вносят в трубку следующим образом. Отламывают кончик и воздушную камеру пипетки для микровзвешивания, содержащую жидкий образец, и бросают все части в реакционную трубку, если требуется, раздавливают стеклянной палочкой камеру с жидкостью под слоем хромовой смеси. Отрезают ту часть стеклянной палочки, которая погружалась в жидкость, и бросают ее также в трубку.

Образец растворяют в 1—2 мл концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают в ледяной бане и осторожно добавляют в реакционную трубку 4,0 мл 5 н. хромовой кислоты (примечание 1). Затем реакционную трубку запаивают (см. пример 13 и

рис. 5.18) и помещают в нагревательную баню или печь. Постепенно повышают температуру до 110°C и нагревают реакционную смесь 1—2 ч. По окончании окисления реакционную трубку охлаждают до комнатной температуры и вскрывают. Предварительно необходимо спустить давление в трубке, для чего нагревают кончик трубки, чтобы образовалось отверстие. Затем вскрывают ампулу, как описано в примере 13. Содержимое реакционной трубки переносят в перегонную колбу, при этом споласкивают трубку дистиллированной водой. Собирают прибор для перегонки пара (см. рис. 6.6). Ставят под холодильник коническую колбу емкостью 250 мл и начинают перегонку. Собирают 100 мл дистиллата.

К дистиллату добавляют 0,10 мл раствора фенолфталеина и титруют 0,01 н. раствором гидроокиси натрия до появления розовой окраски, сохраняющейся в течение 30 сек.

**Расчет.** Содержание метильной группы в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot N \cdot 15,03 \cdot 100}{g}$$

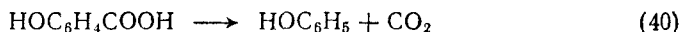
где  $V$  — объем раствора гидроокиси натрия, пошедший на титрование, мл;  $N$  — нормальность раствора гидроокиси натрия;  $g$  — навеска образца, мг.

**Примечание.** Можно использовать смесь хромовой и серной кислот, добавляя 1 объем концентрированной серной кислоты к 4 объемам 5 н. раствора хромовой кислоты. Эту смесь вводят в реакционную трубку, содержащую твердый образец. Однако лучше растворить твердый образец до прибавления раствора хромовой кислоты, чтобы он хорошо диспергировался в окислительной смеси.

**Обсуждение.** Приведенная методика показывает технику проведения реакции в запаянной трубке, в которой возникает довольно значительное давление. Поэтому работа с запаянной трубкой требует гораздо большей осторожности.

#### Пример 44. Микроопределение карбоксильной функции декарбоксилированием

**Принцип.** Соединения, содержащие карбоксильную группу (раздел 1-В-2 гл. 7), выделяют двуокись углерода при нагревании в инертной атмосфере. Например, декарбоксилирование  $n$ -оксibenзойной кислоты иллюстрируется уравнением:



Эту реакцию катализируют хинолин и карбонат меди. Выделившуюся двуокись углерода можно определять методом газожидкостной хроматографии.

#### Аппаратура

**Реакционный сосуд** для декарбоксилирования (рис. 13.4). Он имеет две боковые трубки с шаровыми шлифами. Трубка 4 переходит во вводную трубку, не доходящую до дна сосуда примерно на 5 мм; она служит для ввода инертного газа (гелий). Трубка 2 сообщается с колонкой газожидкостного хроматографа. Горло реакционного сосуда закрывается резиновой пробкой-колпачком 3, через

который можно вводить иглу шприца для внесения жидкого образца. Соединив несколько таких реакционных сосудов в единый агрегат (см. рис. 13.5), можно проводить несколько определений сразу. Конец агрегата соединяют с хроматографом.

*Нагревательное устройство.* Рекомендуется пользоваться нагревательным блоком с электронным терморегулятором (см. рис. 5.17).

*Газо-жидкостный хроматограф.*

### Реактивы

*Хинолин*, ч. д. а.

*Карбонат меди*, ч. д. а.

*Образцы.* *n*-Оксибензойная кислота, т. пл. 215 °С; *o*-хлорбензойная кислота, т. пл. 142 °С; 2,4-динитробензойная кислота, т. пл. 183 °С; малоновая кислота, т. пл. 135 °С.

**Выполнение анализа.** В реакционный сосуд (рис. 13.4) точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца. Навеску твердого образца берут с помощью пробирки для микровзвешивания, а жидкий образец вводят шприцем через колпачок после продувки сосуда

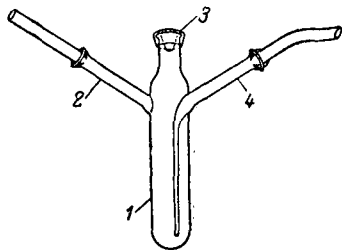


Рис. 13.4. Реакционный сосуд для декарбосилирования:

1—реакционная камера; 2, 4—трубки; 3—резиновая пробка-колпачок.

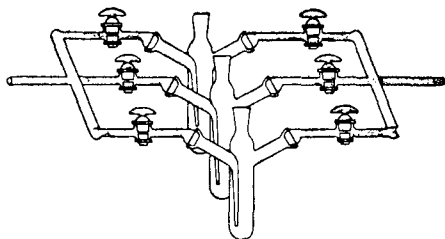


Рис. 13.5. Агрегат для декарбосилирования.

инертным газом. Добавляют 10 мг карбоната меди и присоединяют реакционный сосуд к источнику гелия и к газо-жидкостному хроматографу. Если анализ проводят в описанном выше агрегате (рис. 13.5), то, отключив другие реакционные сосуды, открывают краны на отводных трубках и продувают систему гелием в течение 5 мин. Включают записывающее устройство хроматографа и продолжают продувать до тех пор, пока хроматограф не перестанет обнаруживать воздух и двуокись углерода. Далее проводят декарбосилирование образца. В реакционную камеру 1 с помощью шприца с иглой длиной 10 мм вводят 10 мкл хинолина (примечание 1), закрывают оба крана на трубках и помещают реакционную камеру в нагревательный блок. Постепенно повышают температуру блока до 220 °С и выдерживают сосуд при такой температуре в течение 30—60 мин. Если пары хинолина доходят до верхней части реакционного сосуда, охлаждают эту часть влажной тканью и постукивают по реакционному сосуду, чтобы жидкий хинолин стекал на дно.

По окончании нагревания снижают температуру блока до 100 °С (примечание 2), ожидают примерно 5 мин, пока температура содержимого реакционной камеры не уравнивается с температурой блока, а затем открывают краны на обеих отводных трубках (при отключенных других сосудах) и направляют газы из сосуда в колонку хроматографа. Пики должны появиться на ленте через 5 сек.

Для расчетов аналитических результатов подготавливают калибровочный график. Для этого точно отвешивают 0,05, 0,10 и 0,15 мг-экв чистого вещества и проводят определения, как описано выше, для анализируемого вещества. Строят график в координатах высота пиков — количество вещества. Должна получиться прямая линия.

**Расчет.** Содержание вещества в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \cdot E \cdot 100}{g}$$

где  $a$  — количество мг-экв вещества, найденное по калибровочному графику;  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг;  $g$  — навеска образца, мг.

#### Примечания

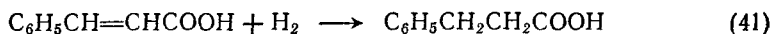
*Примечание 1.* Необходимо убедиться, что из иглы шприца вытеснен весь воздух.

*Примечание 2.* Нагревательный блок можно убрать и заменить стаканом с кипящей водой, нагреваемой погруженным электрическим нагревателем, расположенным под реакционной камерой 1. Нагревательный блок можно в это время использовать для нагревания других реакционных сосудов в агрегате.

**Обсуждение.** Приведенная методика показывает, как пользоваться газо-жидкостным хроматографом в функциональном анализе. Хроматографический анализ имеет то преимущество перед всеми другими методами, что позволяет различать анализируемые вещества. Так, если при декарбоксилировании образца одновременно образуются и другие кислотные окислы, то на хроматограмме появляются несколько соответствующих пиков; между тем они были бы определены вместе с двуокисью углерода, если бы все образующиеся газы были поглощены щелочным раствором с последующим обратным титрованием кислотой.

#### Пример 45. Микроопределение алкенной функции каталитическим гидрированием; метод I

**Принцип.** Методы определения алкенной функции были подробно обсуждены в разделе I гл. 10. При анализе чистых веществ часто пользуются каталитическим гидрированием. Ниже приведено уравнение каталитического гидрирования коричной кислоты:



Метод определения связан с измерением объема газообразного водорода, поглощаемого известным количеством анализируемого вещества.

## Аппаратура

*Прибор для микрогидрирования.* Можно использовать прибор Огга и Купера (см. рис. 10.1), модифицированный следующим образом. Реакционную колбу 2 заменяют другой колбой емкостью 20 мл, имеющей две отводные трубки, как показано на рис. 10.3, и убирают систему очистки водорода 13—15 (примечание 1). Однако эта система все же может понадобиться, если нельзя достать водород высокой степени чистоты. Поэтому ниже дано описание этой системы.

Система очистки состоит из стандартной микроэлектродной печи для сожжения 15, нагреваемой приблизительно до 750 °С, чтобы платиновые контакты, помещенные в кварцевую трубку 14 для сожжения внутренним диаметром 8 мм, эффективно убрали всю примесь кислорода из водорода. Образующаяся при этом вода поглощается индикаторным драйеритом\*, находящимся во внутренней трубке, помещенной в поглотительную трубку 13. Если очищаемый водород влажный, то до трубки для сожжения следует поместить осушительную трубку, что позволяет продлить срок службы поглотителя в трубке 13.

Трубки 11 и 12 служат для насыщения водорода парами растворителя, который будет использован при гидрировании. В трубку 12 наливают растворитель на высоту 2,5 см, а трубку 11 заполняют стеклянной ватой, которая предотвращает механический унос растворителя.

Все нормальные шлифы № 7/15 трубок в системе очистки замазывают цементом Хотинского. С помощью стеклянной трубки и соединителя из тигоновой трубки систему очистки присоединяют к крану 7. Газовая бюретка 8 и манометр 9 имеют двухсторонние согласованные градуировки с ценой деления 0,02 мл от 0 до 7 мл. Уравнительную грушу 10 можно закреплять на рейке с шестереночной подачей. Газовая бюретка соединяется с реакционной системой с помощью шарового шлифа 6. В горло реакционной колбы с нормальным шлифом № 14/20 вставляется отводная трубка 4, которая удерживается на шлифе посредством двух стальных пружин. Отводную трубку 4 и пробку 3 колбы готовят из нормальных шлифов № 10/12. Нижний удлиненный конец пробки 3 имеет желобок, перпендикулярный к продольной оси пробки. За этот желобок подвешивается чашечка (см. рис. 10.3), в которую помещают навеску образца. При поворачивании чашечка сбрасывается. Чашечку изготавливают путем просверливания канала в алюминиевом стержне диаметром около 6 мм и длиной 8 мм; объем канала должен быть равен приблизительно 0,1 мл. Отверстия, просверливаемые в противоположных стенках чашечки, служат для крепления ручки из нихромовой проволоки.

Размешиватель магнитной мешалки готовят запаиванием тонких железных опилок в стеклянной трубке внешним диаметром около 3 мм и длиной около 15 мм. Чашечка, присоединенная к крану 5, служит для очистки трубки, ведущей к реакционному сосуду. Пробку и шлиф на горле колбы тщательно смазывают перед каждым анализом. Краны и шаровые шлифы также следует часто смазывать во избежание потерь водорода.

## Реактивы

*Катализаторы* (примечание 2). Ниже описано несколько типов катализаторов. Платинированный уголь несколько более активен, чем палладированный. Последний применялся для гидрирования целого ряда соединений, и в сочетании со смешанным катализатором он может быть использован для восстановления кетонов.

5%-ный платинированный уголь. Около 2 г очищенного норита размешивают в чашечке с 2,5 мл 10%-ного раствора платинохлористоводородной кислоты и 6 мл воды (уголь предварительно очищают; для этого 10 г угля кипятят с 100 мл 6н. соляной кислоты 10 мин, фильтруют и промывают дистиллированной водой до pH фильтрата 5—6). Чашку помещают на паровую баню и размешивают массу до гомогенного состояния. Нагревание продолжают при периодическом размешивании, пока вся масса не станет достаточно сухой, чтобы

\* Драйерит — безводный сульфат кальция, — Прим. ред.

ее можно было растереть стеклянной палочкой в порошок. Чашку с порошком помещают в шкаф, нагретый до 100—120 °С, на 30 мин, затем охлаждают до комнатной температуры и переносят порошок в маленькую коническую колбу, содержащую 10 мл 1%-ного раствора гидразингидрата. Колбу погружают в баню со льдом и солью и охлаждают примерно до -5 °С, после чего быстро добавляют 10 мл 1 н. раствора гидроокиси натрия, предварительно охлажденного примерно до 0 °С. После стояния при температуре от -5 до 0 °С в течение 2 ч смесь фильтруют с отсасыванием, причем для переноса массы, прилипшей к стенкам колбы, используют дистиллированную воду (катализатор не должен оставаться ни на мгновение не покрытым водой). Катализатор промывают четыре—пять раз порциями воды по 20 мл, затем промывают один раз спиртом (10 мл) и, прежде чем весь спирт пройдет сквозь уголь, добавляют эфир, сначала 5 мл, а затем еще 10 мл (если спирту дать стечь со слоя угля и последний соприкоснется с воздухом, то окисление адсорбированного спирта приведет к воспламенению угля). Воронку вынимают из колбы для отсасывания, как только стечет весь эфир. Катализатор раскладывают на глянцевой бумаге, сушат в атмосфере азота 10—15 мин и переносят в небольшую склянку с навинчивающимся колпачком\*. Для приготовления 10%-ного платинированного угля нужно увеличить указанное количество платинохлористоводородной кислоты вдвое.

5%-ный палладированный уголь. Используют метод, описанный для приготовления 5%-ного платинированного угля, с тем отличием, что вместо раствора платинохлористоводородной кислоты берут раствор хлорида палладия; к 2 г угля добавляют достаточное количество хлорида палладия, чтобы при восстановлении образовалось 100 мг металлического палладия. Имеющийся в продаже 5 или 10%-ный палладированный уголь имеет несколько меньшую активность, чем катализатор, приготовленный этим методом.

Смешанные катализаторы. В чашку помещают 4 г нитрата никеля  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , 1 г хлорида железа (II), 0,1 г хлорида марганца  $(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  и 0,3 мл 10%-ной платинохлористоводородной кислоты. Затем добавляют 50 мл воды и размешивают массу до растворения всех солей. Вносят при размешивании 10 г очищенного норита и смесь упаривают на водяной бане досуха при периодическом помешивании. Затем смесь нагревают 15 мин в шкафу при 120—130 °С, как и при получении платинового катализатора, после чего охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 2 мл 1%-ного раствора гидразингидрата и 50 мл 1 н. раствора гидроокиси натрия. Массу оставляют на 30 мин, а затем фильтруют. Катализатор промывают двумя порциями (по 100 мл) воды, еще одной порцией (100 мл) воды, содержащей 0,5 мл разбавленной уксусной кислоты, а затем дважды дистиллированной водой. Осторожно сушат, нагревая до 120—130 °С при размешивании. Высушенную массу помещают в пробирку длиной 20 см с вводной трубкой, присоединенной к вакуумной линии. В пробирку вставляют резиновую пробку сходящей почти до дна стеклянной трубкой для подачи водорода. Пробирку закрепляют на штативе в почти горизонтальном положении, к ее стенке привязывают проволокой термометр, а трубку для подачи газа присоединяют к газометру с водородом. Газометр должен быть снабжен счетчиком пузырьков. Водород пропускают в течение 10 мин. Затем к пробирке с катализатором подносят небольшое пламя на таком расстоянии, чтобы температура пробирки медленно поднялась до 180—200 °С. Водород продолжают медленно пропускать еще 30 мин после достижения указанной температуры, затем нагревание прекращают, и массу дают остыть в токе водорода. Вынимают из пробирки пробку с вводной для водорода трубкой и заменяют резиновой пробкой, завернутой в оловянную фольгу.

Приготовленный катализатор пирофорен, и при его взвешивании нужно соблюдать осторожность. Его применяют в сочетании с палладированным углем для восстановления кетонов.

Водород высшей очистки. Желательно пользоваться небольшим баллоном, снабженным игольчатым редукционным вентилем.

\* Для лучшей сохранности катализатора склянку помещают в пустой эксикатор, крышку которого смазывают вакуумной смазкой. — *Прим. ред.*

*Растворители.* Ледяная уксусная кислота; диоксан.

*Образцы.* Коричная кислота, т. пл. 133 °С; β-каротин, т. пл. 183 °С; кротоновая кислота, т. пл. 72 °С.

**Выполнение анализа.** Собирают прибор, как указано выше. В реакционную колбу опускают размешиватель магнитной мешалки. Верхний кран 7 газовой бюретки (см. рис. 10.1) присоединяют к источнику водорода и пропускают водород через систему (примечание 3) при вынутой из реакционной колбы пробке, на которой висит чашечка. Не прекращая тока водорода через систему, переносят пробку с чашечкой к микровесам. Металлическую чашечку помещают в углубление алюминиевой подставки (рис. 5.8, б). Затем в чашечке точно взвешивают образец в таком количестве, чтобы он содержал около 0,1 мг-экв алкеной функции.

Вынимают другую пробку реакционной колбы. Смазывают первую пробку смазкой для кранов, осторожно вносят в колбу чашечку с образцом, подвешенную на этой пробке, и устанавливают на место пробку. Через другую отводную трубку в колбу вносят 300—800 мг катализатора и 3—5 мл растворителя. Приводят в действие магнитную мешалку и поворачивают кран 5, соединяя реакционную колбу таким образом, чтобы водород уходил также и через короткую согнутую трубку. Смазывают другую пробку (примечание 4) и закрывают реакционную колбу.

Уравнительную грушу газовой бюретки устанавливают так, чтобы уровень ртути был при отметке 6,00 мл. Затем поворачивают краны таким образом, чтобы изолировать систему для гидрирования. Через 5 мин проверяют уровень ртути в газовой бюретке. Если изменений не произошло, поднимают на 5 мин уравнительную грушу выше на 50 мм и снова возвращают грушу в исходное положение. Если уровень ртути сохраняется на отметке 6,00 мл, система готова для гидрирования. Записывают температуру и атмосферное давление.

Осторожно поворачивают пробку с чашечкой, содержащей навеску, и сбрасывают чашечку в растворитель с катализатором. Поднимают уравнительную грушу газовой бюретки таким образом, чтобы в системе создалось небольшое избыточное давление (около 30 мм рт. ст.). Наблюдают движение уровня ртути в газовой бюретке. Когда ртуть перестанет подниматься, останавливают мешалку, уравнивают столбики ртути в газовой бюретке и манометре и отсчитывают объем; записывают температуру и атмосферное давление.

Затем поднимают уравнительную грушу и снова размешивают реакционный раствор магнитной мешалкой. Через 10 мин проверяют объем, температуру и давление. Повторяют эту операцию, пока объем в системе не станет постоянным.

С точно такими же количествами реагентов, но без навески образца, проводят холостой опыт.



## Расчеты

Число молей водорода ( $n_1$ ), поглощенных 1 моль вещества, вычисляют по формуле:

$$n_1 = \frac{V}{22,4} \cdot \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{M}{g}$$

где  $V$  — объем поглощенного водорода, мл;  $P$  — давление, мм рт. ст.;  $t$  — температура, °С;  $M$  — масса 1 моль вещества, мг;  $g$  — навеска образца, мг.  $V = (a - b) - c$ , где  $a$  и  $b$  — начальный и конечный отсчет по газовой бюретке,  $c$  — показания холостого опыта (примечание 5);  $P = P_6 - 3$ , где  $P_6$  — показания барометра, 3 — поправка на латунную шкалу.

Содержание алкеной функции в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{n_2 \cdot 24,02 \cdot 100}{g}$$

где  $n_2$  — число миллимолей поглощенного водорода.

Содержание вещества (степень чистоты) в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{n_2 \cdot E \cdot 100}{g}$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

### Примечания

*Примечание 1.* Система для очистки водорода необходима, если нельзя достать водород высшей очистки.

*Примечание 2.* Пользуются тем же катализатором, который применялся при синтетической работе с анализируемым образцом.

*Примечание 3.* Вблизи прибора не должно быть пламени.

*Примечание 4.* Вторая пробка также может быть с крючком. Тогда на нее можно повесить еще одну металлическую чашечку с запасом катализатора или второй навеской образца для параллельного определения. После первого гидрирования сбрасывают вторую металлическую чашечку и операцию повторяют.

*Примечание 5.* Все три объема должны быть приведены к единой температуре и давлению.

**Обсуждение.** После этого анализа легко выделить продукт реакции. Анализ этого продукта может показать, не были ли затронуты какие-либо еще функциональные группы, кроме  $C \equiv C$ .

### Пример 46. Микроопределение алкеной функции каталитическим гидрированием; метод II

**Принцип.** См. пример 45.

**Аппаратура.** См. пример 33.

**Реактивы.** См. пример 45.

**Выполнение анализа.** В реакционную колбу 6 (см. рис. 6.15) помещают 300—500 мг катализатора и 3 мл растворителя. В микростакан, изготовленный из тигиновой трубки и стеклянной па-

лочки, точно отвешивают образец в таком количестве, чтобы навеска содержала около 0,1 мг-экв алкенной функции (примечание). Помещают в микро стакан над образцом 3—4 микро размешивателя. Осторожно опускают микро стакан с образцом и микро размешивателями на дно реакционной колбы. Смазывают горло реакционной колбы и с помощью пружин присоединяют ее к колпачку, как показано на рис. 6.15. Затем продувают прибор для вытеснения воздуха, как указано в примере 33, и после этого проводят гидрирование образца.

Пользуясь шприцом с иглой длиной 10 см, вводят в реакционную колбу, если нужно, еще некоторое количество растворителя, чтобы уровень растворителя доходил приблизительно до двух третей высоты микро стакана. Поворачивают краны в такое положение, чтобы отключить газоизмерительную систему. Затем устанавливают уравнительную грушу 10 так, чтобы оба столбика ртути в газовой бюретке 9 находились точно на одном уровне, и отсчитывают объем; записывают температуру и барометрическое давление.

Затем поднимают уравнительную грушу таким образом, чтобы в газовой бюретке создалось избыточное давление около 30 мм рт. ст. Приводят в действие магнитную мешалку, при этом микро стакан опрокидывается и начинается гидрирование. По мере повышения уровня столбика ртути в газовой бюретке уравнительную грушу поднимают, поддерживая избыточное давление около 30 мм рт. ст.

Когда объем газа в бюретке перестает изменяться в течение 5 мин, магнитную мешалку выключают. Устанавливают уравнительную грушу таким образом, чтобы оба столбика ртути в газовой бюретке находились точно на одном уровне, и отсчитывают объем; записывают температуру и барометрическое давление.

**Расчеты.** См. пример 45.

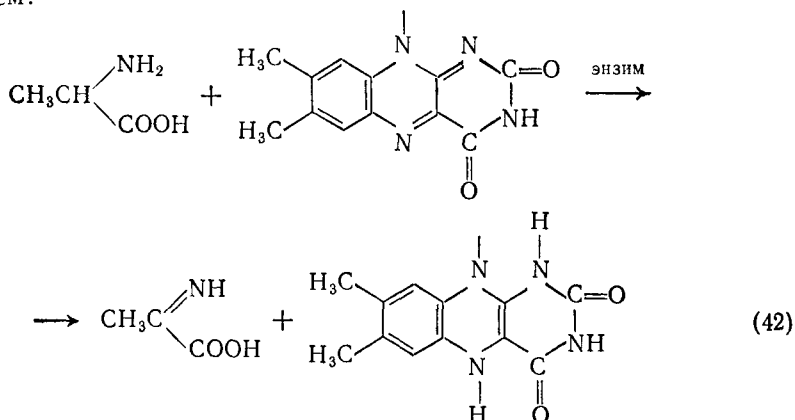
**Примечание.** Можно растворить точно отвешенный образец в растворителе в мерной колбе емкостью 10 мл и перенести аликвотную часть этого раствора в реакционную колбу после продувания системы. Микро размешиватели опускают на дно реакционной колбы.

**Обсуждение.** Этот анализ показывает возможность применения простой газометрической аппаратуры и другую методику микро гидрирования.

#### **Пример 47. Микроопределение первичной аминокислоты в аминокислотах энзиматическим методом**

**Принцип.** В присутствии раствора пиррофосфата, буферного до pH = 8,3, D-аминокислотная оксидаза способна окислительно деаминировать большое число  $\alpha$ -аминокислот D-ряда. Было показано, что действие энзимов связано с переносом одного атома водорода от аминокислоты к изоаллоксиазинному кольцу коэнзима. На примере аланина реакция представлена следующим

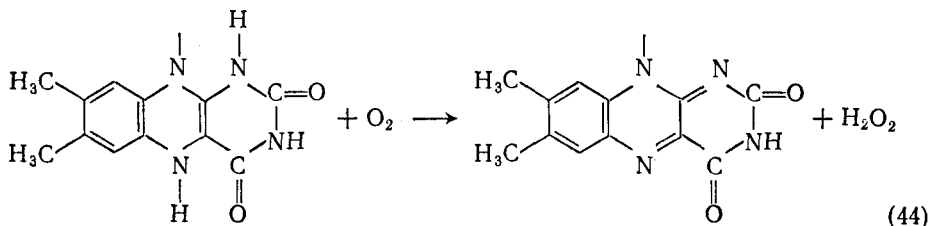
уравнением:



Получаемая в этой реакции иминокислота гидролизуется затем неэнзиматически с образованием  $\alpha$ -кетокислоты и выделением аммиака:



тогда как восстановленный коэнзим окисляется молекулярным кислородом с образованием перекиси водорода:



Чтобы энзиматическое деаминирование было возможно, атакующая аминокислота должна иметь атом водорода и амино-группу при  $\alpha$ -углеродном атоме. Чтобы довести реакцию до конца, необходим большой избыток энзима и достаточное количество каталазы, чтобы разрушить образующуюся перекись водорода. Когда эти реакции закончатся, к реакционной смеси добавляют основание, более сильное, чем аммиак, но не способное гидролизовать возможно присутствующие аминсоединения. Затем аммиак количественно отгоняют с паром в 2%-ный раствор борной кислоты и дистиллят титруют 0,01 н. соляной кислотой в присутствии смешанного индикатора — метилсвѣтый красный с бромкрезоловым зеленым.

#### Аппаратура

*Реакционный сосуд для деаминирования.* Используют микроколбу Кьельдаля для разложения емкостью 30 мл.

*Прибор для отгонки аммиака.* Пользуются прибором для перегонки с паром (см. рис. 6.6).

*Микробюретка* емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

## Реактивы

Соляная кислота, 0,01 н. (0,01 M) раствор. См. пример 1.

Смешанный индикатор. Метиловый красный с бромкрезоловым зеленым, см. пример 34.

D-Аминокислотная оксидаза.

Каталаза (примечание).

Пирофосфатный буферный раствор. Смешивают 8 мл 1 н. соляной кислоты с 100 мл 2 M раствора пирофосфата натрия. pH полученного раствора должен равняться 8,3.

Раствор буры и карбоната. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 10 г карбоната калия и 50 г буры и доводят объем раствора до метки.

Борная кислота, 2%-ный раствор. См. пример 34.

Образцы. D-Аланин, т. разл. 297 °C;  $\alpha$ -аминомасляная кислота, т. разл. 304 °C; DL-метионин, т. разл. 281 °C.

**Выполнение анализа.** Анализ состоит из следующих стадий: деаминирование образца, отгонка аммиака и титрование раствора. С помощью длинной пробирки для микровзвешивания (см. рис. 5.6), помещая образец на дно реакционной колбы, точно отвешивают 5—10 мг аминокислоты, что соответствует приблизительно 0,05 мг-экв первичной амино-группы. В колбу добавляют приблизительно десятикратное (по массе) количество D-аминокислотной оксидазы, 5 мл пирофосфатного буферного раствора и 0,5 мл каталазы. Накрывают колбу алюминиевой фольгой и инкубируют реакционную смесь в сушильном шкафу при 35—37,5 °C. Во время инкубации осторожно встряхивают колбу через каждые 10 мин, пока содержимое колбы не станет гомогенным. Оставляют колбу в сушильном шкафу еще на 60—90 мин.

Собирают прибор для перегонки с паром, как показано на рис. 6.6. Опускают приемник, устанавливают зажим Мора на резиновую трубку у ловушки и кипятят воду в колбе 1, чтобы промыть систему отгоняющимся паром. Затем убирают горелку, передвигают зажим на стеклянную трубку и отсоединяют перегонную колбу 3. Дают колбе охладиться. За это время в чистую коническую колбу емкостью 50 мл наливают 5 мл 2%-ного раствора борной кислоты, добавляют туда же 0,08 мл (3 капли) смешанного индикатора и помещают колбу под холодильник, как показано на рис. 6.6. Следами вакуумной смазки смазывают носик микроколбы Кьельдаля, содержащей реакционную смесь, переливают содержимое этой колбы в перегонную колбу и промывают реакционную колбу тремя порциями (по 4 мл) холодного раствора буры и карбоната. Добавляют 1 каплю (приблизительно 0,6 мл) противопеннителя (например, A Dow-Z), чтобы избежать появления пены. С помощью пружинок закрепляют перегонную колбу на приборе, как показано на рис. 6.6. Чтобы обеспечить герметичность стеклянных шлифов, их смазывают вакуумной смазкой. Затем снова ставят горелку под паровик и закрепляют зажим на резиновой трубке, чтобы направить пар в перегонную колбу. Скорость перегонки поддерживают приблизительно равной 2 мл/мин. Как только в приемник начинает поступать аммиак, раствор окрашивается в

синий цвет. Когда соберется около 15 мл дистиллата, коническую колбу опускают ниже и продолжают перегонку еще 2 мин. Смыывают кончик холодильника дистиллированной водой.

Дистиллат титруют 0,01 н. соляной кислотой до перехода синей окраски в сероватую. Так же, но без навески образца, проводят холостой опыт.

**Расчет.** Содержание вещества в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot N \cdot E \cdot 100}{g}$$

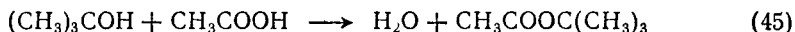
где  $V$  — объем соляной кислоты, пошедший на титрование, мл;  $N$  — нормальность раствора соляной кислоты;  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг;  $g$  — навеска образца, мг.

**Примечание.** D-Аминокислотную оксидазу и каталазу следует хранить в холодильнике.

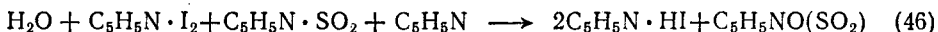
**Обсуждение.** Этот анализ демонстрирует специфику энзиматического метода и его применение в функциональном анализе. Так, если проводится анализ DL-аланина, то выделяется только половина мольного эквивалента аммиака.

#### Пример 48. Микроопределение алифатической гидроксильной функции акваметрическим методом

**Принцип.** Гидроксильная функция (см. раздел IV гл. 7) реагирует с карбоновой кислотой в присутствии катализатора с образованием сложного эфира и одного мольного эквивалента воды. Так, третичный бутиловый спирт образует *трет*-бутилацетат и воду:



Эту реакцию нельзя использовать для количественного анализа, потому что она доходит до равновесия еще до того, как прореагирует весь спирт. Однако полное превращение спирта можно осуществить, пользуясь в качестве катализатора раствором трифторида бора в уксусной кислоте. Образующуюся воду определяют титрованием реактивом Фишера (см. раздел XII гл. 11 и раздел III гл. 3):



Конечную точку титрования определяют биамперометрическим методом, который основывается на деполяризации электродов, когда в растворе появляются хотя бы следы свободного иода.

#### Аппаратура

*Аппаратура для микроакваметрии* \*. Прибор для микроопределения воды с помощью реактива Фишера показан на рис. 7.1. Реакционная колба 1 имеет три отводные трубки 2—4. Трубки 3 и 4 служат для введения электродов. Когда электроды не нужны, например при визуальном определении конечной точки

\* См. также В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, М., «Химия», 1967. — *Прим. ред.*

титрования и при прямом определении воды в органических образцах, эти трубки закрывают стеклянными притертыми пробками. Отводная трубка 2 параллельна дну колбы. Она снабжена тефлоновым поршнем длиной 60 мм. Конец поршня вырезан таким образом, чтобы в него можно было свободно вставить микролодочку 5.

Микробюретка Виберли 6 имеет кончик для сливания жидкости, соединяющийся с горлом реакционной колбы с помощью стеклянного шлифа.

*Указатель полной остановки* \*.

*Магнитная мешалка.*

*Нагревательный блок.* См. рис. 5.17.

## Реактивы

*Реактив Фишера* с водным эквивалентом приблизительно 2 мг/мл. Раствор реактива Фишера с водным эквивалентом приблизительно 6 мг/мл готовят следующим образом. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 133 г иода (ч. д. а) в 425 мл безводного пиридина, добавляют 425 мл безводного метилцеллозоля, закрывают колбу пробкой и охлаждают содержимое в ледяной бане. Пока идет охлаждение, из баллона с чистой двуокисью серы собирают 70 мл безводной жидкой двуокиси серы, пользуясь в качестве приемника большой пробиркой, погруженной в баню из сухого льда с ацетоном. Жидкую двуокись серы наливают маленькими порциями в мерную колбу при постоянном вращении колбы.

Прежде чем поместить реактив Фишера в резервуар микробюретки Виберли (см. рис. 7.1), переносят аликвотную часть его в простую бюретку. Защищают бюретку от влаги хлоркальциевой трубкой и быстро определяют приблизительную концентрацию реактива Фишера, титруя им двухводный тартрат натрия (см. ниже методику). Затем разбавляют порцию основного раствора безводным метилцеллозольем, чтобы получить реактив Фишера требуемой для микроопределений концентрации. Полученный раствор переносят в резервуар микробюретки Виберли. Воронку микробюретки закрывают осушительной трубкой.

*Трифторид бора*, раствор, содержащий 3 г  $\text{BF}_3$  в 25 мл. В мерную колбу емкостью 25 мл наливают 15 мл ледяной уксусной кислоты и взвешивают колбу с кислотой. Затем помещают колбу в ледяную баню и пропускают в нее ток чистого трифторида бора из баллона в течение 5 мин. После этого закрывают мерную колбу пробкой, вытирают ее насухо и опять взвешивают. Снова пропускают трифторид бора, пока привес колбы не достигнет 3 г. Затем мерную колбу заполняют до метки ледяной уксусной кислотой и тщательно перемешивают содержимое.

*Растворители.* Пиридин, метилцеллозоль, ледяная уксусная кислота, все — безводные.

*Духводный тартрат натрия* высшей очистки.

*Образцы.* Метанол, т. кип. 64 °С; трет-бутиловый спирт, т. кип. 82 °С; DL-винная кислота, т. пл. 204 °С.

## Выполнение анализа

*Определение водного эквивалента реактива Фишера* (примечание 1). В платиновую микролодочку точно отвешивают около 5 мг двухводного тартрата натрия. Микролодочку с содержимым помещают в выемку поршня и вводят последний в отводную трубку 2 реакционной колбы 1 (см. рис. 7.1). Убирают трубку 4 и помещают в колбу размешиватель магнитной мешалки. Затем в реакционную колбу вносят 2,0 мл безводного метанола. Снова ставят трубку 4 на место и присоединяют к ней небольшую осушительную трубку. Электроды присоединяют к указателю полной остановки

\* Вся установка производится заводом Министерства приборостроения СССР. — *Прим. ред.*

(электрометрическому блоку) и приводят в действие магнитную мешалку. Микробюретку заполняют раствором реактива Фишера до нулевой отметки и приливают реактив к растворителю, пока указатель полной остановки не отметит конечной точки. Производят отсчет по микробюретке (это холостой опыт, расход титранта должен быть не более 0,10 мл). После этого останавливают мешалку, вдвигают поршень глубже в колбу и поворачивают его, чтобы сбросить платиновую микролодочку и ее содержимое в раствор. Вытягивают поршень и начинают размешивание. Медленно подают реактив Фишера в раствор до достижения конечной точки титрования.

*Определение содержания воды в растворителях* (примечание 2). Действуют по указаниям, приведенным выше, но с теми отличиями, что отводная трубка 2 должна быть закрыта поршнем без микролодочки, а жидкий анализируемый образец вводят через отверстие отводной трубки 4; метанол не добавляют.

*Определение гидроксильной функции.* Собирают прибор, как показано на рис. 7.1. Электрод, введенный в трубку 3, подсоединяют к указателю полной остановки, а к отводной трубке 4 присоединяют осушительную трубку. Опускают размешиватель магнитной мешалки в реакционную колбу. В микролодочку точно отвешивают такое количество твердого образца, в котором содержится около 0,1 мг-экв гидроксильной функции, и помещают микролодочку в выемку поршня. Если образец — жидкость, то пользуются бюксом для микровзвешивания и сбрасывают его через отводную трубку 3 после добавления уксусной кислоты. На мгновение убирают отводную трубку 4 и с помощью пипетки или шприца вносят 2,0 мл ледяной уксусной кислоты, а затем 1,0 мл раствора катализатора. Все шлифы закрепляют пружинками (на рисунке они не показаны).

Под реакционную колбу помещают нагревательный блок, открывают кран на отводной трубке 4, чтобы давление уравнивалось при нагревании. Когда воздушная баня нагреется до 60 °С, закрывают кран и поддерживают температуру при 60 °С в течение 0,5 ч. Если до кончика микробюретки доходит много паров, горло реакционной колбы оборачивают куском алюминиевой фольги в виде воронки и помещают на фольгу кусок сухого льда, чтобы охладить эту часть колбы.

Когда период нагревания закончится, нагревательный блок убирают и охлаждают колбу до комнатной температуры. Открывают кран на трубке 4, на короткое время убирают трубку с краном и в колбу вводят 1,0 мл безводного пиридина. Под реакционной колбой помещают магнитную мешалку и медленно добавляют реактив Фишера, пока указатель полной остановки не зарегистрирует конечную точку.

Проводят холостые опыты с реагентами, растворителями, а также с анализируемым образцом, поскольку последний также может содержать воду в качестве примеси.

## Расчеты

Нормальность раствора реактива Фишера ( $N$ ) вычисляют:

$$N = g_1 \cdot 156,6 / V_1$$

где  $g_1$  — навеска тартрата натрия, мг;  $V_1$  — объем раствора реактива Фишера, пошедший на титрование, мл.

Содержание гидроксильной функции в % ( $X$ ) вычисляют:

$$X = (V_2 - V_3) \cdot N \cdot 0,944 \cdot 100 / g_2$$

где  $V_2$  и  $V_3$  — объем раствора реактива Фишера, пошедший на титрование в анализе с образцами и в холостом опыте соответственно, мл;  $g_2$  — навеска, мг.

### Примечания

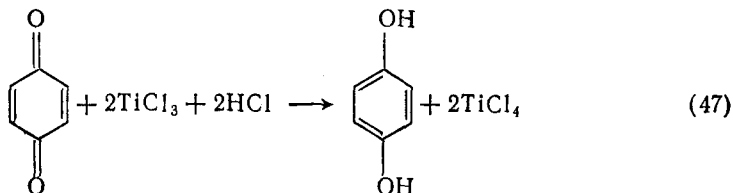
*Примечание 1.* Эта методика может служить и для микроопределения воды в твердых органических образцах.

*Примечание 2.* Эта методика может служить для микроопределения воды также и в органических растворителях и жидкостях.

**Обсуждение.** Операции, описанные в приведенных методиках, можно использовать и для определения алифатических карбоксильных групп, заменив ледяную уксусную кислоту метанолом и растворяя трифторид бора в метилцеллозольве.

## Пример 49. Микроопределение хинона восстановлением хлоридом титана(III)

**Принцип.** Многие хиноны (раздел VII гл. 7) количественно восстанавливаются хлоридом титана(III) в диоксисоединения. Например, 1,4-бензохинон реагирует следующим образом:



Такая стехиометрия реакции требует использования более разбавленного раствора хлорида титана(III), чем применяемый при микроопределении нитро- и нитрозосоединений (см. пример 37).

### Аппаратура

*Прибор для микротитрования хлоридом титана(III).* См. пример 37.

*Микробюретка* коховского типа, емкостью 5 мл с ценой деления 0,02 или 0,05 мл.

### Реактивы

*Хлорид титана(III)*, 0,02 н. (0,02 M) раствор. В круглодонную колбу наливают 900 мл дистиллированной воды, 100 мл концентрированной соляной кислоты, 10 мл 20%-ного раствора хлорида титана(III) и вносят 20 г амальгамы цинка. Смесь кипятят с обратным холодильником, пока не исчезнет коллоидная



гидроокись титана, что видно по исчезновению эффекта Тиндаля (продолжительность кипячения колеблется в пределах 15—60 мин). Затем колбу охлаждают в ледяной бане и переносят полученный раствор хлорида титана(III) в резервуар микробюретки Машлетта (см. рис. 8.12), фильтруя через воронку со стеклянной ватой. Остаток амальгамы цинка заворачивают в стеклянную вату и также помещают в резервуар. Титр раствора устанавливают по бихромату калия (см. пример 37).

*Железоаммонийные квасцы*, 0,02 н. (0,02 М) раствор. См. пример 37.

*Нейтральный красный*, 1%-ный раствор.

*Другие реактивы*. См. пример 37.

*Образцы*. *n*-Бензохинон, т. пл. 115—116 °С; 1,4-нафтохинон, т. пл. 121—124 °С; 2-аминоантрахинон, т. пл. 248—250 °С.

**Выполнение анализа.** Пользуясь пробиркой для микровзвешивания (см. рис. 5.6), в реакционную колбу точно отвешивают 5—15 мг образца. Опускают туда же размешиватель магнитной мешалки, приливают 5 мл ацетона и при размешивании растворяют образец. Реакционную колбу присоединяют к прибору, как показано на рис. 8.12, через боковую трубку вводят 7 мл 2,5 М раствора ацетата натрия и снова размешивают раствор. В течение 5 мин через реакционный раствор пропускают азот со скоростью 15 пузырьков за 10 сек, а затем приливают титрованный раствор хлорида титана(III), пока не появится избыток в 1—2 мл, на что указывает потемнение раствора. Содержимое реакционной колбы размешивают 5 мин (примечание) и вносят 4 мл концентрированной соляной кислоты. Затем отсоединяют реакционную колбу от микробюретки Машлетта и переносят колбу к бюретке Коха, содержащей титрованный раствор железозаммонийных квасцов. Приливают раствор квасцов в реакционную колбу до тех пор, пока окраска раствора не посветлеет. Затем добавляют 2 мл 2,5 М роданида аммония и одну каплю (0,04 мл) раствора нейтрального красного и продолжают титровать, пока окраска реакционной смеси не станет сине-фиолетовой. Так же проводят холостой опыт.

## Расчеты

Содержание хинонной функции в % ( $X_1$ ) вычисляют:

$$X_1 = [(V_1 - V_0) \cdot N_1 - V_2 \cdot N_2] \cdot 56,02 \cdot 100 / (g \cdot 2)$$

где  $V_1$  и  $V_0$  — объем раствора хлорида титана(III), израсходованный в анализе с образцом и в холостом опыте соответственно, мл;  $N_1$  — нормальность раствора хлорида титана(III);  $V_2$  — объем раствора железозаммонийных квасцов, пошедший на титрование, мл;  $N_2$  — нормальность раствора железозаммонийных квасцов;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = V_3 \cdot N_1 \cdot E \cdot 100 / g \cdot 2$$

где  $V_3$  — объем поглощенного навеской образца раствора хлорида титана(III), мл;  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

**Примечание.** При анализе хинонов, не восстанавливающихся при комнатной температуре, бюретку Машлетта в этот момент отсоединяют от реакционной колбы и заменяют ее обратным холодильником. Закрывают боковую трубку. Вместо магнитной мешалки под колбу ставят нагревательный блок и кипятят раствор в атмосфере азота 10 мин. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, после чего вводят 4 мл концентрированной соляной кислоты.

**Обсуждение.** Этот анализ демонстрирует использование  $TiCl_3$  для определения функции, не содержащей азота.

### Пример 50. Микроопределение меркапто-функции амперометрическим титрованием

**Принцип.** Меркапто-функция, реагируя с ионами серебра, образует серебряные соли, нерастворимые в воде и спирте (см. раздел I-Б гл. 9), поэтому меркапто-функцию можно определять титрованием раствором нитрата серебра. На примере *o*-меркаптобензойной кислоты реакция представлена следующим уравнением:



Конечную точку титрования определяют амперометрически, что связано с измерением диффузионного тока, после того как прореагирует все меркаптосоединение и в растворе появится небольшой избыток ионов серебра.

#### Аппаратура

**Прибор для амперометрического титрования.** См. рис. 9.1. Прибор представляет собой стакан 1 емкостью 100 мл, в который через картон проходят электроды (капельный ртутный 2 и каломельный стеклянный 3), трубка 6 для ввода азота и сливной конец микробюретки 4.

**Полярограф.** По вопросу полярографического и амперометрического титрования следует обратиться к книге\* I. M. Kolthoff, J. Lingane. *Polarography*, 2nd. ed., vol. II, New York, 1952, p. 887—913.

#### Реактивы

Нитрат *серебра*, ч. д. а., 0,05 н. (0,05 М) раствор. В мерную колбу емкостью 1 л отвешивают 8,5 г реактива и доводят объем раствора до метки (примечание 1). Титр устанавливают по хлориду натрия следующим способом. В колбу для иодирования емкостью 125 мл точно отвешивают около 50 мг чистого хлорида натрия (эталонного) и растворяют навеску в 20 мл дистиллированной воды. Затем добавляют 100 мг декстрина и 0,3 мл раствора дихлорфлуоресцеина в качестве индикатора и титруют 0,05 н. раствором нитрата серебра при энергичном перемешивании реакционной смеси до появления розовой окраски. Приготовленный раствор нитрата серебра хранят в темной склянке.

**Буферный раствор** из нитрата аммония (0,25 М) и гидроокиси аммония (1 М). В мерную колбу емкостью 1 л отвешивают 20,01 г нитрата аммония и приливают 50 мл дистиллированной воды. Колбу закрывают пробкой и встряхивают до полного растворения соли. Затем вносят 500 мл 95%-ного этилового спирта, добавляют 8,0 мл концентрированного водного аммиака, перемешивают и доводят объем раствора до метки 95%-ным этиловым спиртом. Приготовленный буферный раствор хранят в темной склянке.

**Желатин**, 0,01%-ный раствор в этиловом спирте. Растворяют 10 мг желатина в 100 мл 95%-ного этилового спирта.

**Образцы.** *o*-Меркаптобензойная кислота, т. пл. 164 °С; изооктилтриглицолат, т. кип. 125 °С/17 мм рт. ст.; цистеин гидрохлорид, т. пл. 175 °С.

**Выполнение анализа.** В стакан (см. рис. 9.1) точно отвешивают около 0,1 мг-экв образца и растворяют навеску в 5 мл 95%-ного

\* См. также О. А. Сонгина. Амперометрическое титрование, 2-е изд., М., «Химия», 1967. — *Прим. ред.*

этилового спирта (примечание 2). Затем приливают 25,0 мл буферного раствора нитрата аммония и гидроокиси аммония и 1,0 мл раствора желатина и опускают в стакан размешиватель магнитной мешалки. Собирают прибор, как показано на рис. 9.1. Через реакционную смесь пропускают ток азота, чтобы вытеснить растворенный кислород. Приводят в действие магнитную мешалку. Затем опускают в раствор капельный ртутный электрод и убеждаются, что в раствор все время равномерно (капля за каплей) стекает ртуть. После этого погружают в раствор каломельный стеклянный электрод и подсоединяют электроды к полярографу. Медленно приливают из микробюретки 0,05 н. раствор нитрата серебра и после каждого добавления порции титранта записывают показания полярографа. Продолжают титрование, пока не обнаружится значительный скачок силы тока. Точку эквивалентности находят по графику, построенному в координатах расход титранта — сила тока.

### Расчеты

Содержание меркапто-функции в % ( $X_1$ ) вычисляют:

$$X_1 = V \cdot N \cdot 33,07 \cdot 100/g$$

где  $V$  — объем раствора нитрата серебра, пошедший на титрование, мл;  $N$  — нормальность раствора нитрата серебра;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание вещества в % ( $X_2$ ) вычисляют по формуле:

$$X_2 = V \cdot N \cdot E \cdot 100/g$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

### Примечания

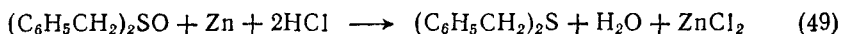
*Примечание 1.* Для повышения точности анализа можно пользоваться 0,02 н. раствором нитрата серебра. Однако этот раствор сохранять труднее и поэтому приходится часто проверять его титр.

*Примечание 2.* Для растворения гидрохлорида цистеина берут воду. Пользуются также водным буферным раствором нитрата и гидроокиси аммония.

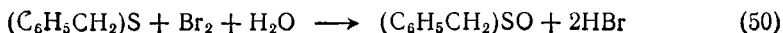
**Обсуждение.** Приведенная методика демонстрирует применение амперометрического титрования при микроопределении органических функциональных групп.

### Пример 51. Микроопределение сульфоксидной функции с помощью микроредуктора Джоунса

**Принцип.** Сульфоксиды можно количественно восстановить в сульфиды водородом в момент выделения (см. раздел V-B гл. 9). Реакция показана на примере бензилсульфоксида:



При работе с микроредуктором Джоунса сульфид отделяют от смеси, а затем определяют его, окисляя бромом (см. пример 23):



## Аппаратура

*Микроредуктор Джоунса.* См. рис. 9.2. Он состоит из двух U-образных трубок 1 и 5, соединенных стеклянными шлифами. Одна U-образная трубка снабжена воронкой 4 и восстановительной колонкой 2, в которой содержится амальгама цинка, а вторая U-образная трубка 5 служит для транспортирования продуктов реакции из редуктора в приемник.

*Микробюретка* емкостью 5 мл с ценой деления 0,01 мл.

*Колба для титрования.* Пользуются колбой для иодирования на 125 мл.

## Реактивы

*Металлический цинк*, ч. д. а.; зернение 20 меш.

*Хлорид ртути(II)*, ч. д. а.

*Бромат калия*, 0,1 н. (0,017 M) раствор. Используется в анализе ароматических сульфоксидов. Приготовление и установление титра раствора бромата калия см. в примере 23.

*Бромат калия*, 0,07 н. (0,012 M) раствор. Используется в анализе алифатических сульфоксидов.

*Бромид калия*, ч. д. а.

*Иодид калия*, 15%-ный раствор. См. пример 23.

*Крахмал*, 1%-ный раствор. См. пример 19.

*Соляная кислота*, 5%-ный раствор в этиловом спирте. Смешивают 5 мл концентрированной соляной кислоты с 95 мл 95%-ного этилового спирта.

*Образцы.* Бензилсульфоксид, т. пл. 134 °С; фенилсульфоксид, т. пл. 69—70 °С.

**Выполнение анализа.** Анализ состоит из следующих стадий: подготовка микроредуктора Джоунса, восстановление анализируемого образца и определение образующегося сульфида.

Сначала готовят амальгаму цинка следующим образом. В стакан емкостью 250 мл помещают 100 г металлического цинка, приливают 100 мл 2 н. соляной кислоты и размешивают 1 мин, чтобы протравить поверхность цинка. Готовят раствор, содержащий 400 мг хлорида ртути(II) в 50 мл 1 н. соляной кислоты, и немедленно приливают его в стакан с цинком. Смесь размешивают 5 мин. Затем декантируют жидкость с осадка и промывают осадок декантированием несколько раз. Полученной амальгамой цинка заполняют колонку 2 микроредуктора Джоунса (см. рис. 9.2). Для этого в более низкое колено U-образной трубки 1 вставляют тампон стеклянной ваты и переносят в колонку амальгаму цинка. Колонку набивают неплотно, слегка постукивая по трубке. Поверх амальгамы цинка помещают слой стеклянной ваты. В воронку 4 наливают дистиллированную воду и несколько раз промывают колонку водой. Затем колонку промывают один раз 10%-ным раствором уксусной кислоты и непосредственно перед проведением реакции восстановления колонку промывают дважды 5%-ным этанольным раствором соляной кислоты.

Далее проводят восстановление анализируемого образца. В микроколбу Кьельдаля для разложения емкостью 10 мл (примечание 1) точно отвешивают образец в таком количестве, чтобы навеска содержала около 0,01 мг-экв сульфоксидной функции. Наружную поверхность носика колбы смазывают следами вазелина (примечание 2) и приливают в колбу 5 мл 5%-ного раствора соляной кислоты для растворения образца. При закрытом кране 3

микроредуктора Джоунса и водяной бани, нагретой до 50°C, раствор образца переносят в воронку 4. Затем поворачивают кран и дают раствору стекать по U-образной трубке с такой скоростью, чтобы фронт жидкости прошел всю длину восстановительной колонки за 10 мин. Фильтрат собирают в колбу для иодирования. Микроколбу Кьельдаля промывают 5%-ным этанольным раствором соляной кислоты (5 мл) и переносят промывную жидкость в воронку. Затем пропускают через микроредуктор Джоунса 40 мл ледяной уксусной кислоты.

Техника определения сульфида в полученном растворе зависит от природы анализируемого соединения (см. пример 23).

При анализе алифатических соединений в колбу для иодирования с раствором сульфида приливают 1,5 мл концентрированной соляной кислоты, а затем раствор, содержащий 500 мг бромида калия в 2 мл воды. Вращением колбы перемешивают содержимое и титруют 0,07 н. раствором бромата калия до появления окраски брома, сохраняющейся в течение 30 сек.

При анализе ароматических соединений в колбу для иодирования с раствором сульфида приливают 2,0 мл концентрированной соляной кислоты, затем вводят в колбу точно 5,00 мл 0,1 н. раствора бромата калия. Вращением колбы перемешивают содержимое, вносят 500 мг бромида калия, закрывают колбу пробкой и встряхивают 1 мин. На 2 мин помешают колбу в водяную баню при 60°C, а затем охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 2 мл 15%-ного раствора иодида калия, закрывают колбу пробкой и встряхивают 1 мин, а затем титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Точно с такими же количествами реагентов, но без навески образца, проводят холостой опыт.

## Расчеты

Содержание сульфоксидной функции в алифатических соединениях в % ( $X_1$ ) вычисляют по формуле:

$$X_1 = V_1 \cdot N_1 \cdot 48,06 \cdot 100 / (g \cdot 2)$$

где  $V_1$  — объем раствора бромата калия, пошедший на титрование, мл;  $N_1$  — нормальность раствора бромата калия;  $g$  — навеска образца, мг.

Содержание алифатических сульфоксидов в % ( $X_2$ ) вычисляют:

$$X_2 = V_1 \cdot N_1 \cdot E \cdot 100 / (g \cdot 2)$$

где  $E$  — эквивалентный вес вещества, мг.

Содержание сульфоксидной функции в ароматических соединениях в % ( $X_3$ ) вычисляют по формуле:

$$X_3 = (V_2 - V_3) \cdot N_2 \cdot 48,06 \cdot 100 / (g \cdot 2)$$

где  $V_2$  и  $V_3$  — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование в анализе с образцом и в холостом опыте соответственно, мл;  $N_2$  — нормальность раствора тиосульфата натрия.

Содержание ароматических сульфоксидов в % ( $X_4$ ) вычисляют:

$$X_4 = (V_2 - V_3) \cdot N_2 \cdot E \cdot 100 / (g \cdot 2)$$

#### Примечания

*Примечание 1.* Если нельзя достать микроколбу Кьельдаля для разложения емкостью 10 мл, то можно использовать пробирку длиной 15 см без фланца.

*Примечание 2.* Это простой способ помешать раствору стекать по наружной стенке носика.

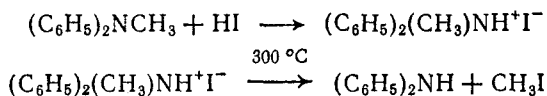
**Обсуждение.** В приведенной методике показана работа с микроредуктором Джоунса.

Относительно концентрированный титрованный раствор бромата калия применяется в этом анализе в связи с большим объемом жидкости, находящимся в колбе для титрования.

Можно убедиться, что при анализе алифатических сульфоксидов получается более высокая точность, чем при анализе ароматических соединений.

#### Пример 52. Раздельное определение алкимино-групп методом газо-жидкостной хроматографии

**Принцип.** Алкимино-функцию обычно определяют переводом ее в функцию четвертичного аммония действием иодистоводородной кислоты и последующим термическим разложением иодида четвертичного аммония с образованием алкилиодида (см. раздел I гл. 8). Реакции представлены на примере метилдифениламина:



Алкилиодид выделяют из реакционной смеси отгонкой. Если в веществе содержатся алкилимино-группы нескольких типов, то при этом получается смесь алкилиодидов. Эту смесь можно анализировать с помощью газо-жидкостной хроматографии.

#### Аппаратура

*Прибор для определения алкимино-групп.* Рекомендуется использовать прибор для определения алкимино-группы Ма и Шахтера (см. рис. 8.6). Он состоит из реакционной колбы 1, сифонной камеры 2, холодильника 4 (примечание 1), поглотительной трубки 5, вводной трубки 6 и приемной трубки 7 (в условиях данного анализа вводную трубку 6 соединяют с колонкой хроматографа, как показано на рис. 13.6).

*Аппаратура для собирания, разделения и определения алкилиодидов.* На рис. 13.6 показаны части аппаратуры, которые используются при хроматографическом разделении и определении алкилиодидов. Коллектор 5 имеет внизу небольшой шарик и специально сконструированный стеклянный распределительный кран 3. К длинной трубке 2 коллектора с помощью стеклянного шлифа присоединяется осушительная трубка 1. Коллектор может уместиться в стакане (как показано на рисунке) или в сосуде Дьюара.

Хроматографическая колонка 6 состоит из стеклянной спирали, заполненной стеклянными кольцами и трикрезилфосфатом. Один конец колонки соединен с коллектором, другой конец с помощью шарового шлифа соединен с вводной трубкой прибора для определения алкимино-групп (примечание 2). В середине колонки устанавливается датчик 7. Другой датчик 10 вставлен в сравнитель-

ную ячейку 9 индикатора. Во время хроматографического разделения одно колено U-образной трубки сравнительной ячейки соединено с Y-образным тройником 8. Другой конец тройника соединен с длинной трубкой коллектора с помощью резиновой трубки, в которую вставлен kern стеклянного шлифа. Центральный конец тройника ведет к баллону с азотом.

*Газо-жидкостный хроматограф и записывающее устройство.* Описание конструкции и действия газо-жидкостных хроматографов см. С. Phillips. *Gas Chromatography*. New York, 1956

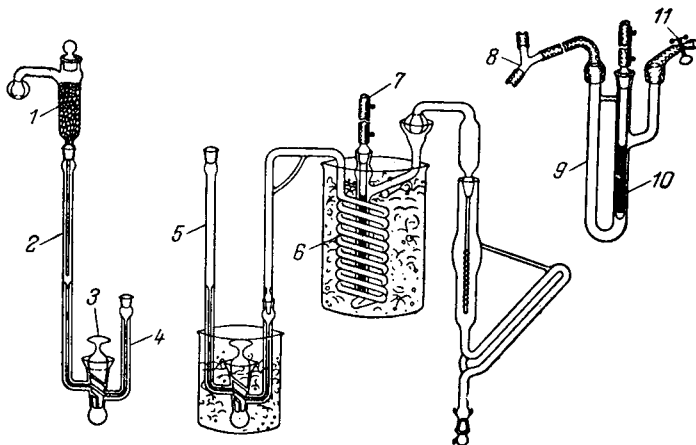


Рис. 13.6. Аппаратура для газохроматографического разделения алкилиодидов:

1—осушительная трубка; 2, 4—трубки коллектора; 3—распределительный кран; 5—коллектор; 6—хроматографическая колонка; 7, 10—датчики; 8—тройник; 9—сравнительная ячейка; 11—зажим.

### Реактивы

*Иодистоводородная кислота*, плотн. 1,7. См. пример 31.

*Иодид аммония*, ч. д. а.

*Катионообменная смола*. Амберлит IR-120 (H-форма) или другая смола равного качества, содержащая сульфо-группы.

*Карбонат натрия*, приблизительно 0,1 M раствор.

*Трикрезилфосфат*, ч. д. а.

*Азот*. Следует пользоваться маленьким баллоном с игольчатым вентилем.

*Образцы*. Теобромин, т. пл. 337 °C; теофиллин, т. пл. 264 °C; метилдифенил-амин, т. кип. 296 °C; N-этилацетанилид, т. пл. 55 °C.

### Выполнение анализа.

*Подготовка аппаратуры.* Поглотительную трубку 5 (см. рис. 8.6) заполняют катионообменной смолой и, пользуясь муфтой большого сферического стеклянного шлифа как воронкой и соединив узкий конец поглотительной трубки с водоструйным насосом, через эту трубку пропускают 500 мл 0,1 M раствора карбоната натрия (примечание 3). Смолу следует сохранять влажной. Затем узкий конец поглотительной трубки, заполненной смолой, присоединяют к реакционной колбе 1 через сифонную камеру 2 и холодильник 4, как показано на рис. 8.6 (все шлифы смазывают трикрезилфосфатом). Широкий конец поглотительной трубки соединяют с осушительной

трубкой 1 (рис. 13.6), заполненной силикагелем (примечание 4). Осушительную трубку присоединяют к длинной трубке 2 коллектора 5 и устанавливают стеклянный распределительный кран 3 в положение «сбор продуктов реакции», при котором алкилиодиды конденсируются в маленьком шарике крана. Коллектор помещают в сосуд Дьюара и окружают толченым сухим льдом.

*Подготовка образца и разложение.* В сифонную камеру 2 вставляют капельную воронку 3 (рис. 8.6). Вводную трубку реакционной колбы соединяют с источником азота и в течение 10 мин пропускают ток этого газа для вытеснения воздуха из реакционной системы. Скорость тока азота (примерно 1 пузырек в секунду) контролируют с помощью счетчика пузырьков. Затем убирают капельную воронку и вносят в карман сифонной камеры точно отвешенный образец амина, способный дать 0,1—0,4 ммоль алкилиодидов. Навеску твердого вещества берут с помощью пробирки для взвешивания (рис. 5.6), а жидкое вещество взвешивают в стеклянной чашечке или подают шприцом. С помощью пробирки для взвешивания добавляют 100 мг иодида аммония, чтобы покрыть им образец. Снова устанавливают капельную воронку, вносят в нее 2,5 мл иодистоводородной кислоты и в карман сифонной камеры подают 0,25 мл этой кислоты (примечание 5). После этого реакционную колбу погружают на глубину приблизительно 10 мм в металлическую баню (сплав Вуда), нагретую до 75 °С, и осторожно нагревают стенки сифонной камеры небольшим пламенем до тех пор, пока пары, конденсирующиеся в сифонной трубке, не вызовут сифонирование иодистоводородной кислоты. Затем повышают температуру в металлической бане, пока кипящая кислота не начнет давать достаточное количество паров, чтобы поддерживать почти непрерывное сифонирование растворенных ею компонентов в реакционную колбу. В результате этого через 3—4 мин все реагенты переходят в реакционную колбу и сифонная камера становится пустой. Затем регулируют скорость азота так, чтобы проходил 1 пузырек за 10 сек, и нагревают металлическую баню до 360 °С или до тех пор, пока из реакционной колбы не отгонится вся жидкость до суха. После этого оставляют металлическую баню и дают прибору остыть до 130 °С. Вводят в сифонную камеру вторую порцию (0,25 мл) иодистоводородной кислоты и повторяют описанную выше операцию, пока не израсходуется вся иодистоводородная кислота в капельной воронке.

*Газо-жидкостная хроматография.* Теперь закрывают выход из маленького шарика в нижней части коллектора 5 (рис. 13.6), поворачивая распределительный кран 3 на 180°. Убирают сосуд Дьюара. Снимают осушительную трубку 1 с трубки 2 коллектора и соединяют последнюю с Y-образным тройником 8 с помощью соединительной трубки со шлифами (на рисунке не показана) и резиновой трубки. Центральный отвод тройника соединяют с азотным баллоном и на 1 мин открывают зажим 11 на сравнительной ячейке, чтобы вытеснить из последней воздух.



Присоединяют переходную трубку 4 коллектора к вводу хроматографической колонки и вытесняют из последней воздух азотом.

Вставляют датчики 7 и 10 в соответствующие шлифы колонки и сравнительной ячейки, подсоединяют электропровода к клеммам датчиков и к цепи на панели хроматографа. Вставляют штыри в источник постоянного тока для нагревания датчиков. Пользуясь кнопкой на контрольном устройстве, тщательно регулируют реостат моста, пока стрелка потенциометра не установится на нуле. Переводят реостат в положение, отвечающее наибольшему закруглению, и подключают выводные концы к движку пера самописца. Медленно уменьшают закругление, пока самописец не покажет небольшой сигнал, хотя сбалансированный мост все еще дает нуль на микроамперметре, когда кнопку нажимают на 1—2 сек.

Коллектор и хроматографическую колонку погружают в стаканы, заполненные на три четверти водой, и нагревают обе водяные бани до кипения. Затем поворачивают распределительный кран 3 на 180°, чтобы перегнать алкилиодиды в колонку (скорость азота поддерживается на уровне 1 пузырька за 10 сек). Включают самописец и ведут запись в течение 25 мин.

**Расчеты.** С помощью калибровочных графиков количественно интерпретируют пики индивидуальных алкилиодидов. Результаты анализа идентифицированных алкилиодидов выражают в мг. Содержание алкимино-функции в % ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = g_1 \cdot \sum A \cdot 100 / (g_2 \cdot M)$$

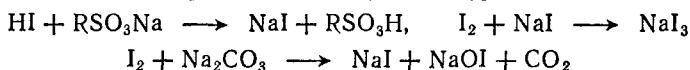
где  $g_1$  — количество алкилиодида, найденное по калибровочному графику, мг;  $g_2$  — навеска образца, мг;  $\sum A$  — сумма атомных весов элементов, входящих в группу NR;  $M$  — молекулярный вес алкилиодида.

#### Примечания

*Примечание 1.* При анализе высших алкимино-групп водяной холодильник заменяют электрически обогреваемой трубкой.

*Примечание 2.* Если вводная и приемная трубки 6 и 7 (см. рис. 8.6) присоединены к хроматографической колонке, как показано на рис. 13.6, то можно определить суммарное количество алкилиодидов (см. пример 31) и сопоставить с суммой количеств индивидуальных иодидов, найденных по хроматограмме.

*Примечание 3.* Реакции поглощения иодистого водорода и иода в катионообменной колонке можно представить следующими уравнениями:



*Примечание 4.* Не рекомендуется пользоваться в этом анализе ангидроном в качестве осушительного средства. При перенасыщении ионообменной смолы часть HI пройдет в осушительную трубку, образуя взрывчатую  $\text{HClO}_4$ .

*Примечание 5.* Если требуется, надо взять больше иодистоводородной кислоты, чтобы образец был покрыт полностью.

---

Н. Д. Черонис, Т. С. Ма

Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа

44

8213