

ДЖ. МИТЧЕЛ и Д. СМИТ

АКВАМЕТРИЯ

Дж. МИТЧЕЛ и Д. СМИТ

АКВАМЕТРИЯ

Перевод и редакция

проф. Б. М. БЕРКЕНГЕЙМА

И * Л

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1952

AQUAMETRY

J. MITCHELL

and

D. M. SMITH

1948

NEW YORK

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Весьма многие проблемы современной аналитической химии могут быть сведены к количественному определению содержания воды в анализируемых объектах. Были разработаны различные методы определения воды, имеющие более или менее широкие области применения. Однако, как показали исследования, проведенные в течение последних двух десятилетий, ни один из этих методов не может выдержать сравнения по точности, удобству и универсальности с методом, основанным на применении реактива, который представляет собой раствор иода, пиридина и сернистого ангидрида в метаноле. Этот реактив, известный под названием реактива Фишера, позволяет удобно и точно определять содержание воды в различных объектах, в результате чего область его применения за короткое время чрезвычайно расширилась и продолжает непрерывно расширяться.

С полным правом в настоящее время можно утверждать, что в аналитической химии, наряду с такими общеизвестными и универсальными методами, как ацидиметрия, иодометрия и перманганатометрия, существует метод, основанный на применении реактива Фишера и названный авторами этой книги акваметрией.

Определение свободной воды в различных промышленных материалах имеет большое значение, особенно в химической технологии. Следует, однако, отметить, что применение акваметрии не ограничивается только этой областью. Весьма многие типы веществ и функциональных групп могут быть определены этим методом, так как почти единственным условием его применения является возможность проведения для соответствующих веществ количественно протекающих реакций, связанных с поглощением или выделением воды. Особенно широкие возможности открываются перед наиболее трудной и сравнительно малоразработанной областью аналитической химии — анализом органических соединений.

Книга Митчела и Смита является обзором большого числа статей, описывающих применение реактива Фишера в аналитической химии. Оригинальная журнальная литература, посвященная применению реактива Фишера, исчисляется уже многими сот-

нями статей, и поэтому перевод подобного обзора является вполне целесообразным и своевременным. Следует отметить, что авторы указывают и на ряд работ советских исследователей.

Достоинством книги является подробное описание многочисленных аналитических методов. Авторы дают практические советы, рецептуры и прописи, тщательно проверенные ими. Книга построена весьма четко, и читатель легко сможет ориентироваться в обширном материале, изложенном в ней.

Гл. I посвящена обзору различных методов определения воды. В гл. II дано краткое описание методов анализа с применением реактива Фишера; по мысли авторов наличие этой главы делает книгу удобной для пользования в лабораторной обстановке. В гл. III даны сведения о природе и об особенностях реактива Фишера. Гл. IV посвящена различным способам титрования этим реактивом. Наконец, в гл. V—VIII излагаются методы определения содержания воды в разнообразных органических и неорганических соединениях и промышленных материалах.

Особый интерес представляют гл. IX—XV, составляющие вторую часть книги; в них авторы дают описание реакций, протекающих с выделением или поглощением воды, которые используются для определения ряда функциональных групп органических соединений. В последней, XVI главе рассматриваются некоторые перспективы дальнейших исследований, связанных с применением реактива Фишера.

Книга полезна для широкого круга советских химиков. Она рассчитана на химиков-аналитиков, занимающихся разработкой методов анализа, и инженеров, заинтересованных в аналитическом контроле тех или иных материалов.

При переводе из текста исключены лишь неинтересные для советского читателя сведения о реактивах и приборах, поставляемых американскими фирмами.

Б. М. Беркенгейм.

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРОВ

До настоящего времени не существовало общего названия для аналитического метода определения воды, играющего столь большую роль при анализе самых различных материалов. Авторы этой книги предлагают термин «акваметрия» для обозначения этого важнейшего метода аналитической химии.

Реактив Фишера, открытый в 1935 г., нашел широкое применение для установления содержания воды в большом числе разнообразных соединений, а также для определения количества воды, участвующей в самых разнообразных органических и неорганических реакциях. Авторы стремились критически рассмотреть всю обширную литературу по этому вопросу, охватив работы, опубликованные до 1947 г. Следует отметить, что механизм некоторых из рассмотренных в книге реакций недостаточно ясен.

Главная задача при составлении настоящей книги заключалась в том, чтобы познакомить химиков-аналитиков с разнообразными случаями применения реактива Фишера. Все аналитические методы, связанные с применением этого реактива, описаны в книге настолько подробно, что желающие воспроизвести их не встретят затруднений в работе, конечно, при условии точного выполнения всех содержащихся в книге указаний.

Хотя авторы и не имели в виду дать исчерпывающий обзор всех методов определения воды, однако большинство из них было рассмотрено с целью выяснения преимуществ методов, основанных на применении реактива Фишера. В тех случаях, когда это казалось целесообразным, были подробно описаны некоторые методы, отличные от метода Фишера. В частности, это относится к химическим методам определения свободной воды, которые описаны главным образом в гл. I.

В гл. II авторы несколько уклонились от обычного стиля монографий. Глава является довольно полным обзором аналитических методов с применением реактива Фишера. Для удобства пользования книгой в лабораторных условиях эта справочная глава помещена в начале книги.

Основное затруднение при применении реактива Фишера связано с определением конца титрования по изменению окраски. Обычно растворы несколько недотитровывают, принимая за

конечную точку момент появления промежуточного оттенка между канареечно-желтым и хроматно-желтым цветом. Небольшой практики достаточно, чтобы научиться определять конец титрования по отчетливому, точно воспроизводимому изменению окраски от хроматно-желтого цвета до цвета иода, не вошедшего в реакцию. Избыток в 0,1—0,2 мл реактива вызывает дальнейшее изменение окраски; раствор при этом окрашивается в интенсивный бурый цвет. Техника титрования реактивом Фишера подробно рассмотрена в гл. IV.

В книге содержатся результаты многолетних, частично еще не опубликованных исследований, проведенных в лаборатории авторов, по определению свободной воды и по количественному анализу функциональных групп в органических соединениях. В заключительной главе рассматриваются перспективы исследовательских работ в данной области.

Дж. Митчел.

Д. М. Смит.

Октябрь 1948 года.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКТИВА ФИШЕРА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ РЕАКЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава I

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ

Определение содержания воды необходимо почти при каждом общем анализе. Было разработано много методов, применяемых при анализе различных материалов, однако лишь немногие из них имеют общее значение и применимы во всех случаях аналитического определения содержания воды. При наиболее распространенных способах воду удаляют из анализируемого вещества (высушивание в сушильных шкафах, отгонка, поглощение осушителями). Для некоторых специальных случаев были разработаны также методы, основанные на химических процессах или на измерении некоторых физических свойств.

ВЫСУШИВАНИЕ В СУШИЛЬНОМ ШКАФУ

Наиболее старый метод определения содержания воды — высушивание испытуемых образцов в сушильных шкафах, — несомненно, является наиболее распространенным методом. Обычно определение воды по потере веса при высушивании производится при температуре, близкой к температуре кипения воды. Этот метод часто связан со значительной затратой времени, кроме того, он не позволяет установить, произошла ли потеря веса в результате выделения воды или в результате выделения из образца других летучих веществ. Этот метод непригоден для термически неустойчивых материалов; кроме того, степень высушивания ограничена влажностью воздуха в сушильном шкафу. Если осуществить циркуляцию горячего воздуха или применить вакуумный сушильный шкаф, то влияние некоторых из этих факторов в ряде случаев уменьшится. Так, например, время, требуемое для сушки тунговых плодов [1, 2], значительно сокращается, если вместо обычного сушильного шкафа, в котором перемешивание воздуха производится только в результате конвекции,

применить особый сушильный аппарат, где происходит циркуляция горячего воздуха.

Для определения влажности продуктов, получаемых из отходов сульфитных щелоков [3], а также содержания воды в крахмалах [4], картофельных стружках [5], хмеле [6], фармацевтическом сырье [7] и солоде [8], применяются различные методы высушивания.

Гёде [9] сконструировал аппарат для определения влажности производных целлюлозы, состоящий из камеры с электрическим обогревом, автоматическим терморегулятором, приспособлением для циркуляции воздуха и весами, позволяющими производить отсчеты, не открывая камеры. При помощи этой установки удастся довести целлюлозу, древесную массу и бумагу до постоянного веса в течение 20—70 мин., т. е. значительно быстрее, чем в обыкновенном сушильном шкафу. Общая схема аппарата Гёде нашла применение в промышленных полуавтоматических установках для определения влажности.

Брок [10] построил прибор для определения влажности, в котором применяется действие инфракрасного излучения. При таком способе обогрева можно высушивать твердые вещества и некоторые жидкости, хотя температура образцов не превышает 70°.

Для быстрого определения влажности жиров воду испаряют, а остаток взвешивают [11]. Аналогичная методика применялась для определения воды в масле, сыре [12] и некоторых других молочных продуктах [13].

ОТГОНКА ВОДЫ

Методы отгонки воды широко распространены в мыловаренной, жировой и близких к ним отраслях промышленности. Обычно эти методы основаны на гетерогенной перегонке с углеводородами или с галоидопроизводными органических соединений. Вода в дистиллате выделяется в виде отдельной фазы и измеряется волюмометрически. Обзор способов перегонки был сделан Клеландом и Фетцером [14]. Эти авторы указывают, что наиболее употребительны следующие углеводороды: бензол, толуол, ксилол и различные фракции нефти; из галоидопроизводных чаще всего применяется четыреххлористый углерод; был также успешно применен и тетрахлорэтан [15]. Джонсон [16] при анализе высушенных растительных материалов рекомендует отгонку с хлороформом. Сильное вспенивание, возникающее при отгонке воды из мыл и мешающее проведению процесса, было устранено Траслером [17], который разрушал образующуюся пену безводным хлористым барием.

Аткинс [18] нашел, что в некоторых случаях, когда бинарные гетерогенные смеси оказываются непригодными или когда при их применении получаются недостаточно удовлетворительные результаты, можно применять тройные гомогенные азеотропные смеси. В состав таких смесей следует вводить реактивы, которые растворяют или замещают воду в образце или в которых образец растворим. Можно рекомендовать следующие азеотропные смеси [18]; бензол—этанол—вода (т. кип. 64,9°; 7,4% воды), вода—четыреххлористый углерод—метилэтилкетон (т. кип. 65,7°; 3% воды); четыреххлористый углерод—этанол—вода (т. кип. 61,8°; 3,4% воды). Недостаток методов, основанных на применении тройных азеотропных смесей, состоит в том, что требуется весьма тщательная фракционная перегонка в том случае, когда определение содержания воды должно быть сделано на основании измерения общего объема полученного азеотропа.

ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДЫ ОСУШИТЕЛЯМИ

При определении воды по методу поглощения вода, выделяющаяся из образца при повышенной температуре, увлекается потоком инертного газа и, проходя через предварительно взвешенную колонку, содержащую достаточно активный осушитель, поглощается последним. Этот метод находит широкое применение при определении содержания воды в трансформаторных маслах и в целлюлозных продуктах. В качестве наиболее часто применяющихся поглотителей можно назвать обезвоженные перхлорат магния («дегидрит») и сульфат кальция («драйерит») [19, 20]. Применяются также фосфорный ангидрид [21] и хлористый кальций [22—24].

Все методы, основанные на поглощении, не свободны от ошибок, зависящих от присутствия других летучих веществ; эти методы требуют затраты значительного времени и применения тщательно сконструированной аппаратуры.

Ивнс с сотрудниками [20] уменьшил величину ошибки, возникающей из-за поглощения в осушителях летучих углеводородных компонентов масел. По методу Ивнса материал, подлежащий анализу на содержание воды, помещают в сосуд, нагретый до 105°; выделяющиеся пары воды и углеводороды пропускаются через поглотитель с маслом «апиезон», в котором задерживаются преимущественно углеводороды. Оставшиеся пары пропускают через ловушку, охлаждаемую твердой углекислотой (—78°), в которой конденсируются пары воды и масла; другие летучие составные части, например водород, метан и окись углерода, проходят через ловушку без задержки. Затем сконденсированные вещества нагревают и пропускают через печь, где углеводороды сжигаются с образованием двуокиси углерода и воды. Вода, образовавшаяся

при сжигании вместе с первоначально присутствовавшей в образце свободной водой, поглощается дегидритом, а двуокись углерода—аскаритом. Для нахождения искомой влажности в найденное количество воды вводят поправку, которую вычисляют на основании веса поглощенной двуокиси углерода.

Более простой метод применяют для анализа глицерина: испытуемую навеску помещают на прокаленный асбест для поглощения воды фосфорным ангидридом при давлении 10—15 мм Hg [25, 26]; или для ее удаления вакуумной отгонкой с последующим поглощением дегидритом [26]. Дей и Пиз [27] обрабатывали сложный раствор спиртов, альдегидов, кислот и перекисей, образовавшихся при окислении углеводородов, взвешенным количеством порошкообразной безводной сернистой меди, в два-три раза превышавшим теоретически требуемое количество. Осадок отделяли, промывали жидким бутаном, чтобы удалить органические вещества, высушивали при отсасывании и взвешивали. По увеличению веса определяли содержание воды в образце (при анализе метанольных и метанольно-паральдегидных растворов, содержавших 20% воды, ошибка составляла лишь 1%). В некоторых случаях высушивание неплотно уложенных твердых веществ происходит в токе горячего сухого воздуха; водяные пары из этого воздуха поглощаются предварительно взвешенными осушителями [28].

Обширное исследование, проведенное Мак-Лином и Команом [29], было посвящено выяснению влияния жидких пропитывающих веществ при определении влажности электроизолирующей бумаги по методу испарения в вакууме и последующего поглощения. Эти авторы показали, что при отсутствии пропитывающих веществ вся вода из бумаги может быть извлечена за 2—3 часа при температуре 120° и при давлении, меньшем 1 мм Hg. Если же бумага была предварительно погружена в пропитывающее вещество с низким давлением пара, то за 4 часа при 120° удавалось отделить не более половины воды. Полного извлечения воды можно было достигнуть лишь при 180°. На основании изложенного они сделали вывод, что в тех случаях,

* Затруднительность высушивания бумаги в присутствии пропитывающих веществ объясняется, согласно теории этих авторов, тем, что влага «задерживается» капиллярными силами. При сушке тех сортов бумаги, какие применяются в электротехнике, первая порция выделяющейся влаги увлекает большую часть поглощенных газов, после чего давление паров воды в порах бумаги будет равно $P_2 = P_1 + (2\lambda/R)$, где P_1 — давление в окружающей среде, λ — поверхностное натяжение пропитывающего вещества, R — эффективный радиус пор бумаги, а P_2 — давление внутри пор, соответствующее точке на равновесной изотерме десорбции для данной системы. На основе этой теории Мак-Лин и Коман [29] пришли к заключению, что если влажную бумагу выдерживать в вакууме под слоем жидкости с низким давлением насыщенного пара, то ее конечная равновесная влажность будет соответствовать не давлению P_1 , а давлению, превышающему P_1 на величину $2\lambda/R$.

когда это возможно, прежде чем определять влажность, следует наиболее полно удалить пропитывающие вещества. Для этого испытываемую бумагу подвешивают в сосуде, в котором будет производиться испарение, затем присоединяют поглотительную установку (ловушка и взвешенная трубка с фосфорным ангидридом) и, не понижая давления, нагревают образец при помощи бани до температуры около 150° . При этой температуре весь пропитывающий воск полностью расплавляется; после этого начинают откачку, в результате чего под стремительным напором водяного пара и растворенных газов бумага очищается от излишнего количества пропитывающего вещества, которое собирается на дне сосуда. При этих условиях удастся при 150° за 4 часа полностью извлечь воду из образца в 10 г, содержащего до 5% воды.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ

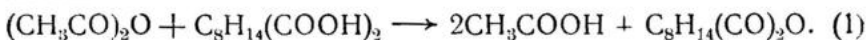
Известен ряд методов, основанных на измерениях тех или иных физических свойств, которые имеют ограниченное применение. Содержание воды в различных спиртах * часто определяют на основании удельных весов, значения которых приведены в работах Осборна, Мак-Кельви и Бирса [30], Бозарта и Снодди [31], Дорошевского [32]. Шнидман [33] применял весовой метод для анализа серных паст. Содержание воды определяли также путем измерения электропроводности [34—36], показателя преломления [32, 37] и вязкости [38]. Для оценки влажности, которую считают критерием спелости, Камерон и его сотрудники [39], изучая кукурузу, сравнивали разные методы, а именно: определение показателя преломления, высушивание в сушильном шкафу, разделение по весу и эмпирический отбор проб по Ярдману. Некоторые авторы для определения содержания воды в дициклогексиле [40], анилине [41] и циклогексане [42] измеряли критическую температуру растворения. Если в каком-либо материале вода присутствует в виде взвешенных капелек, то ее можно отделить центрифугированием [43]. Для определения воды производили также измерение теплоты гидратации [44] и относительной влажности [20, 45].

Для газообразных углеводов были описаны методы, основанные на определении точки росы [46], на измерении теплоты растворения в серной кислоте [47], на изменении давления после того, как испытываемые вещества выдерживались над хлористым

* Следует указать на фундаментальные работы по удельным весам водно-спиртовых растворов, принадлежащие Д. И. Менделееву (Сочинения, т. 4, стр. 124) и послужившие основой для составления алкоголометрических таблиц А. В. Раковского (Труды Института чистых реактивов, т. 5, 1927). См. также данные высокой точности для концентрированных водных растворов спирта в работе А. В. Фроста (НТУ, Сборник работ по химии, т. 4, 1930, стр. 106). — *Прим. ред.*

литием [48], на изучении спектров поглощения в ближней инфракрасной области [49], улавливании воды в охлаждаемой ловушке с последующим взвешиванием последней [50] или с последующим измерением объема поглощенной воды [51]. На основании изменения окраски бромата кобальта под влиянием гидратации были разработаны как визуальный [52], так и фотоэлектрический [53] методы определения воды в газообразном топливе. В последнем случае Пфистер и Керли [53] пропускали водяной пар в раствор бромистого кобальта в бутаноле и затем измеряли поглощение света при длине волны 660 мμ. Содержание воды в анилине оценивалось на основании точки помутнения при добавлении рапсового масла [54, 55] или смеси хлопкового масла с тяжелым минеральным маслом [56], а в фурфуроле — при добавлении смеси гексанола с хлопковым маслом [57]. Были установлены значения содержания воды в текстильных материалах [58] и в обезвоженных пищевых продуктах [59] в зависимости от равновесных значений влажности воздуха. Было исследовано также изменение точки кипения расплавленного нитрата аммония при пониженном давлении в зависимости от содержания в нем воды [60].

Для определения воды в уксусной кислоте Теннисом и Эллиотом [61] был предложен интересный поляриметрический метод, основанный на реакции гидролиза уксусного ангидрида в присутствии хлорной кислоты в качестве катализатора с последующим взаимодействием избытка ангидрида с *d*-камфорной кислотой:



По понижению оптической активности камфорной кислоты определяли количество не вступившего в реакцию ангидрида, а затем вычисляли и первоначальное содержание воды. Опыты были проведены с уксусной кислотой, содержавшей 0,1 и 0,6% воды, и точность определения этим методом была $\pm 0,001$ и $\pm 0,008\%$ соответственно.

За последние несколько лет были сконструированы приборы для быстрых определений некоторых электрических свойств веществ, зависящих от концентрации содержащейся в них воды. В большинстве случаев при помощи этих приборов измеряются электропроводность, сопротивление или диэлектрическая постоянная. Измерение электропроводности было использовано при определении влажности древесины [62—65], текстильных материалов [66], материалов зернистой структуры [67—73]. Для газов был применен метод, основанный на поглощении воды органическим растворителем, для которого определялось изменение электропроводности [74]. Измерение электрического сопротивления также было широко использовано для установления влажности

текстильных материалов [75, 76], керамических продуктов [77], бумаги [78], табака [79] и нефтяных масел [80]. Ввиду значительной разницы величин диэлектрической постоянной воды и многих промышленных твердых продуктов были сконструированы приборы, при помощи которых на основании определений диэлектрической постоянной устанавливают содержание воды в текстильных [81, 82], зернистых и гранулированных материалах [83—87] и в некоторых фармацевтических препаратах [88]. Смеси растворителей, например диоксана с бензолом, четыреххлористым углеродом или этанолом, были применены для извлечения воды из твердых веществ, после чего содержание воды в этих веществах устанавливалось на основании измерения диэлектрической постоянной жидкой вытяжки [82, 89, 90].

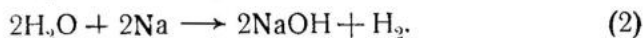
Критическая оценка различных приборов, предназначенных для определения влажности зерен, дана Куком, Гопкинсом и Джелсом [91]. Эти приборы, как правило, требуют применения довольно значительных образцов с равномерным распределением влажности. Они обычно непригодны при исследовании материалов с малым содержанием воды (ниже 8—10%) [8, 65].

При конструировании приборов для определения воды использовались и другие принципы: в одном из приборов определяют скорость распространения ультразвуковых волн через испытуемый материал. Эта скорость зависит от содержания воды в материале [92, 93]. В другом приборе через образец пропускают звуковые волны [94]. В третьем приборе между первоначально сухим газом и твердым образцом устанавливается равновесие, после чего измеряют теплопроводность газа [95].

Для определения воды было предложено большое число химических методов. Однако эти методы обычно дают только качественные результаты, они неприменимы в присутствии многих мешающих веществ и для определения малых количеств воды в испытуемых материалах.

Обзор химических методов, в отличие от приведенного выше обзора физических методов, носит описательный характер. Желательно уяснить принцип, лежащий в основе того или иного химического метода (сущность принципов физических методов, как правило, очевидна), а также установить границы их применения. В последующих главах этой книги будут даваться ссылки на некоторые из этих методов.

Грефе [96] определял количество водорода, выделяющегося при добавлении натрия к исследуемому веществу:



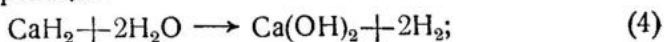
Некоторые исследователи применяли также карбид кальция, ввиду того, что он легко вступает в реакцию с водой:



Выделяющийся при этой реакции ацетилен определяли газометрически [97—99], колориметрически, в виде ацетилида меди [38, 100], и весовым методом после прокаливании ацетилида меди до образования окиси меди [101].

В нескольких патентах были описаны методы с применением карбида кальция, при которых содержание воды определяют по убыли веса образца после выделения образовавшегося при реакции ацетилена [102], по измерению яркости пламени при горении выделяющегося ацетилена [103], по количеству кислорода, потребовавшегося для его сжигания [104].

Применение гидрида кальция при анализах на содержание воды в различных органических соединениях [105—109] основано на следующей реакции:



измеряется количество выделяющегося водорода. Елицур [107] в качестве среды для проведения реакции применял этиловый спирт, однако Перкин и Пратт [110] еще ранее показали, что гидрид кальция реагирует со спиртами с образованием алкоголята кальция и водорода. Это наблюдение было подтверждено Перрименом [109], рекомендовавшим применять для экстрагирования воды вместо спирта безводный диоксан, а также Фишером [111], который установил, что наличие таких активных соединений, как метанол и ацетон, ограничивают применимость этого метода. Следует отметить, что метод с применением гидрида кальция требует большой затраты времени, но дает точные результаты*.

В некоторых случаях для определения воды применяют реактив Гриньяра. Ларсон [112] пользовался метилмагниййодидом

* Указания об использовании А. Г. Елицуром этанола являются устаревшими, относящимися к 1940 г. С 1944 г. автор пользуется в разработанном им методе определения воды пиридином. Метод основан на извлечении воды из содержащих ее соединений пиридином и ее химическом взаимодействии с гидридами щелочноземельных металлов с выделением водорода, по объему которого и определяется содержание воды в соединении. Роль активной среды (пиридина) при этом сводится, в основном, к химическому взаимодействию ее с водой исследуемого материала (в частности путем замещения ее в комплексных соединениях), а роль гидрида — к непрерывному смещению направо равновесия анализируемый гидрат $\rightleftharpoons$ пиридингидрат ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Этот метод позволяет определять воду при низкой, часто комнатной температуре, и в ряде случаев без грубого (как при термическом методе) разрушения внутренней структуры соединений и без риска отделения других, легколетучих или легкоразлагающихся структурных составляющих.

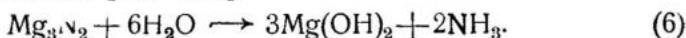
Метод отличается большой простотой, достаточной точностью и универсальностью и делает возможным быстрое определение воды в соединениях термически неустойчивых — легко разлагающихся при нагревании или медленно отделяющих воду в эксикаторе. Описание метода см.: Изв. Сектора Платины АН СССР, вып. 22 (1948), а описание аппаратуры в журнале «Биохимия», 16, (1951). — *Прим. ред.*

для определения влаги в маслах:

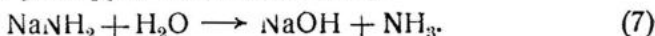


При этом измерялся объем выделяющегося метана. Этот метод может быть применен к веществам, в которых отсутствуют другие соединения, содержащие активный водород.

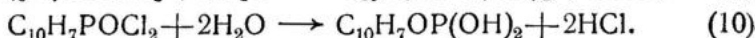
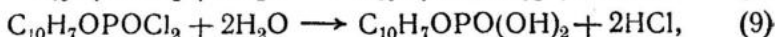
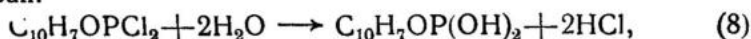
Чаще всего для определения содержания воды в органических веществах применяют методы объемного анализа. Так, нитрид магния при взаимодействии с водой выделяет аммиак, который может быть поглощен и оттитрован стандартным раствором серной кислоты [113—115]:



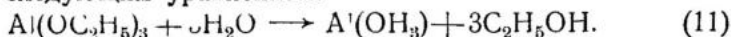
Амид натрия реагирует аналогично [115]:



При взаимодействии α -нафтоксидихлорфосфина [116, 117], его окиси [118] и окиси α -нафтилдихлорфосфина [119] с водой количественно выделяется хлористый водород, который может быть оттитрован:

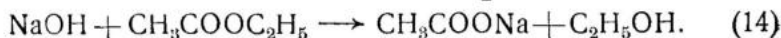
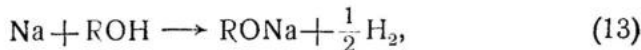
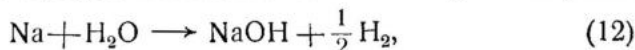


Натрийтрифенилметил был использован Бентом и Лесником [120] для измерения количества воды, поглощенной поверхностью стекла. Они нашли, что этот реактив может быть успешно применен и для определения воды в бензоле [121], причем сам реактив выполняет также и функции индикатора. Недостаток этого метода в том, что он требует наличия довольно сложной аппаратуры. Кроме того, присутствие целого ряда веществ мешает его применению. Хенле [122] описал применение этилата алюминия для определения воды в органических соединениях. Реакция выражается следующим уравнением:



Выделяющийся осадок гидроокиси алюминия прокаливают и взвешивают получающуюся окись алюминия.

Смит с сотрудниками [123, 124] предложили применять натрий и этилацетат для определения малых количеств воды в спиртах:

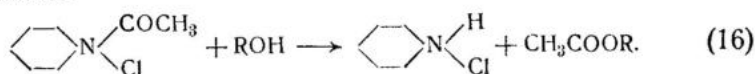


Маленький кусочек натрия (составляющий все же некоторый избыток по отношению к присутствующей воде) добавляют к известному объему образца. В связи с тем, что скорость реакции натрия с водой значительно больше скорости его взаимодействия со спиртом, реакция (12) закончится раньше, чем избыток натрия прореагирует со спиртом. Общее количество щелочи определяют либо путем применения точно взвешенного кусочка натрия, либо (предпочтительнее) путем ацидиметрического титрования некоторого объема раствора. Другая порция раствора приводится во взаимодействие с этилацетатом, причем гидрат окиси натрия переходит в уксуснокислый натрий [реакция (14)], после чего содержание алкоголя в растворе определяется титрованием. Из результатов этого титрования определяют избыточное количество натрия, а из результатов обоих титрований — количество гидрата окиси натрия, эквивалентное общему содержанию воды, первоначально присутствовавшей в испытуемом образце. Этот метод требует большой затраты времени, но позволяет с большой точностью определять небольшие количества воды.

Ввиду легкости, с которой некоторые ангидриды и хлорангидриды кислот подвергаются гидролизу, было разработано много методов, основанных на этих реакциях. Наибольшего внимания заслуживает метод, описанный Смитом и Брайантом [125], который основан на реакции гидролиза хлористого ацетила в присутствии пиридина, происходящей при комнатной температуре. При этой реакции образуется кислота в количестве двух молей, которая может быть определена титрованием



Реакция хлористого ацетилпиридиния с сухим спиртом протекает по уравнению



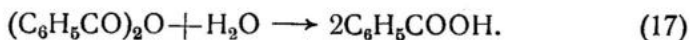
Практически образец, подлежащий исследованию на содержание воды, погружают в избыточное количество реактива (хлористый ацетил в очищенном диоксане или в толуоле), стабилизированного пиридином. Через несколько минут при комнатной температуре хлористый ацетил, не вошедший в реакцию с водой, подвергается разложению под действием абсолютного этилового спирта. Прирост кислотности реактива (по сравнению с контрольным опытом, проводимым без исследуемого образца), определяемый титрованием щелочью, служит непосредственной мерой количества воды, имевшейся в образце, так как в присутствии 1 моля воды выделяется 1 моль кислоты. Определенные этим

методом количества веществ, участвующих в реакции, почти на 97,5% соответствовали рассчитанным по уравнению; этим методом можно обнаружить 0,02% воды. Присутствие муравьиной кислоты, альдегидов, низших спиртов и гликолей в больших концентрациях мешает применению этого метода. Сильные амины, альдегиды и легко гидролизующиеся сложные эфиры затрудняют установление конца титрования. В присутствии жирных кислот в результате титрования получаются значения, превышающие истинные; в этом случае жирные кислоты определяют в отдельных опытах и затем вводят необходимые стехиометрические поправки. Кауфман и Функе [126] применили метод Смита — Брайанта для определения содержания воды в жирах, масле и маргарине, причем они несколько видоизменили этот метод, а именно понизили концентрацию хлористого ацетила и применили в качестве растворителя четыреххлористый углерод. Иногда для разложения избытка реактива применяют вместо спирта анилин.

Позднее Финкен и Хельтерс [127] показали, что хлористый ацетил может быть применен и при определении воды в сульфированных маслах, а Левин с сотрудниками [128] успешно применил эту методику для определения 0,001% водяного пара в газобразных углеводородах. Исследуемый газ пропускают при температуре около -60° через сухой ацетон, содержащий пиридин, где поглощается вся влага. Анализируя раствор ацетона, можно точно определить первоначальную концентрацию воды в газе.

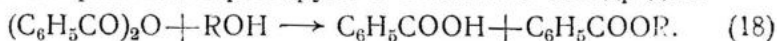
Для определения воды [129] был предложен также хлористый циннамоил; однако он не нашел столь широкого применения, как хлористый ацетил, так как труднее подвергается гидролизу. Однако хлористый циннамоил может с успехом применяться в качестве жидкого поглотителя воды при температурах выше его точки плавления (36°), например в интервале температур $60-65^{\circ}$.

Скорость гидролиза ангидридов кислот в присутствии катализаторов кислого или основного характера значительно меньше скорости гидролиза хлористого ацетила. Методы определения воды при помощи ангидридов требуют затраты гораздо более продолжительного времени, и встречаются некоторые трудности при применении их в присутствии большого числа веществ. Один из наиболее старых методов основан на применении ангидрида бензойной кислоты. Реакция выражается следующим уравнением [130]:



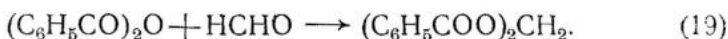
Образец и бензойный ангидрид обрабатывают в течение 4—12 час. при температуре 110° . После охлаждения на ледяной бане бензойную кислоту титруют раствором щелочи. Вследствие

низкой растворимости и ничтожно малой скорости гидролиза бензойного ангидрида в холодной воде [131] бензойную кислоту можно титровать в присутствии ангидрида при температурах 0—10°. Спирты также реагируют с бензойным ангидридом:

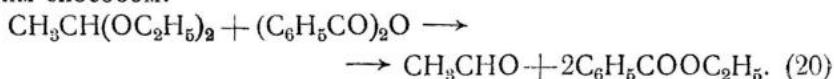


Для внесения поправки на количество спирта, реагирующего с бензойным ангидридом, Росс [130] после первого ацидиметрического титрования подвергал гидролизу избыток ангидрида; зная исходное количество ангидрида и число молей образовавшейся бензойной кислоты, Росс вычислял концентрацию спирта.

Формальдегид (но не ацетальдегид) мешает определениям по этому методу, так как в его присутствии образуется метилendioбензоат:



Поправку в этом случае можно определить, выделив и взвесив образующийся сложный эфир и рассчитав количество вступившего в реакцию (19) бензойного ангидрида. Ацетали, в противоположность метилалям, мешают определениям воды этим способом:



Низшие жирные кислоты также мешают определениям, так как они взаимодействуют с бензойным ангидридом с образованием соответствующих низших ангидридов, а также смешанных ангидридов. Последние легко подвергаются гидролизу, и в их присутствии нельзя титровать кислоту, полученную в результате реакции бензойного ангидрида с водой. Простые кетоны и углеводороды не реагируют с бензойным ангидридом.

Тённис и Эллиот [132] описали метод, при котором применяют уксусный ангидрид, растворенный в ацетонитриле или эфире. Этот метод является менее эффективным и требует большей затраты времени, чем метод Росса. Гидролиз ускоряется благодаря применению в качестве катализатора 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты (по своей силе сходной с сильными минеральными кислотами). Реагирующие вещества оставляют в течение нескольких часов при комнатной температуре, затем определяют увеличение количества кислоты по сравнению с количеством, определенным в контрольном опыте титрованием метилатом натрия с применением в качестве индикатора тимолового синего:



Ввиду того что после гидролиза образуются 2 моля титруемой кислоты, между тем как для реакции только с одним ангидридом требуется лишь 1 моль метилата натрия, то по увеличению кислотности можно непосредственно определить первоначальное содержание воды в исследуемом образце. Этот метод позволяет определять менее 0,001 % воды. Однако присутствие муравьиной кислоты, ацетона и некоторых других активных соединений мешает получению точных результатов этим методом.

В тех случаях, когда приходится определять содержание спирта, избыток ангидрида разлагают прибавлением воды. По уменьшению количества кислоты, образующейся в опыте с образцом, по сравнению с количеством кислоты, образующейся в контрольном опыте, определяют содержание спирта. Этот метод аналогичен методу Смита и Брайанта [125, 133], при котором применяется хлористый ацетил. Можно применять также и другие ангидриды или хлорангидриды.

В 1935 г. Фишер описал очень простой метод определения воды [111]. Реактив Фишера, являющийся раствором иода, двуокиси серы и пиридина в метаноле, нашел исключительно широкое применение, и титрование этим реактивом является одним из самых удобных и быстрых объемно-аналитических методов определения любых количеств воды в органических и неорганических материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Monroe C. F., Perkins A. E., J. Dairy Sci., **22**, 37 (1939).
2. Freeman A. F., Pack F. C., McKinney R. S., Oil and Soap, **20**, 203 (1943).
3. Roll F., Arland A., Giesslerel, **31**, 110 (1944); C. A., **39**, 4823 (1945).
4. Porter W. L., Willits C. D., J. Assoc. Official Agr. Chem., **27**, 179 (1944).
5. Schmalfluss H., Müller H., Z. Spiritusind., **66**, 2 (1943); C. A., **39**, 3373 (1945).
6. Nowak G., Enders C., Tagesztg. Brau., **36**, 27 (1938); C. A., **39**, 3621 (1945).
7. Головки Д. Н., Фармация, **1944**, 29.
8. Bishop L. R., J. Inst. Brewing, **50**, 141 (1944).
9. Göhde K., Papier-Fabr., **37**, 320 (1939).
10. Brock R. B., Chemistry and Industry, **1947**, 299.
11. Grant J., Chemist-Analyst, **29**, 79 (1940).
12. Olsson T., Svenska Mejeritidn., No 31 (1941); Dairy Sci. Abstracts, **5**, 102 (1943).
13. Olsson T., Svenska Mejeritidn., No 6 (1944); C. A., **39**, 2350 (1945).
14. Cleland J. E., Fetzer W. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 124 (1942).
15. Phillips E., Enas J. D., J. Assoc. Official Agr. Chem., **27**, 442 (1944).
16. Johnson F. B., Can. Chem. and Process Inds., **1943**, 100, 102.
17. Truster R. B., Oil and Soap, **16**, 239 (1939).
18. Atkins W. R. G., Nature, **150**, 449 (1943).
19. Reiner S., Electrotech. Z., **46**, 1447 (1925).
20. Evans R. N., Davenport J. E., Revukas A. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 553 (1939); **13**, 589 (1941).

21. Clifford C. W. J., *Ind. Eng. Chem.*, **13**, 628 (1921).
22. Fulweiler W. H., *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, **25**, 1, 416 (1925).
23. Parsons L. B., Holmberg C. O., *Oil and Soap*, **14**, 239 (1937).
24. Joyner N. T., Rini S., *Oil and Soap*, **16**, 233 (1939).
25. Rojahn C. A., *Z. anal. Chem.*, **58**, 433 (1919).
26. Spaeth C. P., Hutchison G. F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 29 (1936).
27. Day R. A., Jr., Pease R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 524 (1939).
28. Kuentzel W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3560 (1929).
29. McLean D. A., Kohman G. T., *J. Franklin Inst.*, **228**, 223 (1940).
30. Osborne N. S., McKelvey E. C., Bearce H. W., *Bull. Bureau of Standards*, **9**, 327 (1913).
31. Bosart L. W., Snoddy A. O., *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 506 (1927).
32. Дорошевский А. Г., *ЖРФХО*, **40**, 908 (1908); **41**, 958, 977, 1428 (1909).
33. Shnidman L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 430 (1943).
34. Schmidt M. R., Jones H. C., *Am. Chem. J.*, **42**, 37 (1909).
35. Kameyama N., Semba T. J. *Soc. Chem. Ind. Japan*, **30**, 10 (1927).
36. Lund H., Bjerrum J., *Ber.*, **64**, 210 (1931).
37. Hoyt L. F., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 329 (1934).
38. Hartley H., Raikes H. R., *J. Chem. Soc.*, **127**, 524 (1925).
39. Cameron J. K., Dykstra K. G., Fix J. E., *Food Industries*, July, 1942.
40. Robertson G. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 451 (1943).
41. Wood C. E., Neale A. E. T., *J. Inst. Petroleum Tech.*, **11**, 471 (1925).
42. Jones D. C., Amstell J., *J. Chem. Soc.*, **1930**, 1316.
43. Rosenthal, *Chem.-Ztg.*, **33**, 1259 (1909).
44. Pflug H., *Chem.-Ztg.*, **51**, 717 (1918).
45. Dunmore F. W., *J. Research Natl. Bur. Standards*, **23**, 701 (1939).
46. Deaton W. M., Frost E. M., Jr., *U. S. Bur. Mines, Repts. Investigations*, No. 3399, p. 4 (May, 1938).
47. Haywood F. W., Bosanquet C. H., Pearson J. L., *англ. пат.* 491154 (1938).
48. Evans R. N., Davenport J. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 732 (1942).
49. Todd F. C., Gauger A. W., *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, **41**, 1134 (1941).
50. Perry C. W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 513 (1938).
51. Grandval J. H., *Chaleur et Ind.*, **26**, 51 (1945).
52. Natural Gasoline Assoc., *Natl. Petroleum News*, **24**, 38 (April 6, 1932).
53. Pflister R. J., Kerley D. J., *Am. Soc. Testing Materials Bull.*, **127**, 17 (1944).
54. Jansen J. D., Schut W., *Chem. Weekblad*, **20**, 657 (1923).
55. Griswold J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 89 (1940).
56. Seaman W., Norton A. R., Hugonet J., Jr., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 322 (1943).
57. Griswold J., Klecka M. E., West R. V. D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 696 (1946).
58. Matthew J. A., *J. Textile Inst.*, **27**, T219 (1936).
59. Vincent J. F., Bristol K. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 465 (1945).
60. Зильберман Д. Е., *Заводская лаборатория*, **11**, 108 (1945).
61. Toennies G., Elliott M., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 902 (1937).
62. Sulis C. G., Dunlop M. E., *Southern Lumberman*, **140**, No 1782, 68 (1930).
63. Limbrick C. B., *пат. США* 1890545 (1942).
64. Store A. O., *канад. пат.* 362927 (1936).
65. Бакман Л., *Авиапромышленность*, № 2, 76 (1940).

66. Selgenheim M., пат. США 2189352 (1940).
67. Stein F. W., пат. США 2251641 (1941).
68. McIlvalne R. L., герм. пат. 483580 (1926).
69. Heppenstall T. E., пат. США 1826247 (1931).
70. Pusrin G. B., Mühlenlab., **3**, 69 (1933).
71. Dawson J., англ. пат. 454438 (1936).
72. Stevens R. L., пат. США 2343340 (1944).
73. Groves L. G., King J., J. Soc. Chem. Ind., **65**, 320 (1946).
74. Комаров В. А., авт. свид. СССР 51904 (1937).
75. Field J. F., англ. пат. 409338; 412565 (1934).
76. Jones E. H., J. Sci. Instruments, **17**, 55 (1940).
77. Макарин С. Н., авт. свид. СССР 46723 (1936).
78. Jones E. H., англ. пат. 516379 (1940).
79. Кудин И. Р., Табак, **9**, № 5, 21 (1939).
80. O'Donnell J. L., пат. США 2082213 (1937).
81. Манкаш Е., Заводская лаборатория, **8**, 471 (1939).
82. Walter H., герм. пат. 539026 (1930).
83. Гурьянова Е. Н., Заводская лаборатория, **10**, 569 (1941).
84. Hartman S. H., англ. пат. 440966 (1936).
85. Montlaur L., Compt. rend. acad. agr. France, **16**, 931 (1930).
86. Frankfurter Forschungsinstitut für Getreidechemie, герм. пат. 524510 (1927).
87. Eyer B. F., пат. США 2043241 (1936).
88. Van Steenbergen B., Pharm. Weekblad, **73**, 244 (1936).
89. Ebert L., Waldschmidt E., герм. пат. 616493 (1936).
90. Bartlett H. W., пат. США 2266114 (1941).
91. Cook W. H., Hopkins J. W., Geddes W. F., Can. J. Research, **11**, 409, 547 (1934).
92. Warren A., герм. пат. 670261 (1939).
93. The Foxboro Co., англ. пат. 444056 (1936).
94. Brough A. F., Puleston P. R., англ. пат. 468005 (1937).
95. Grüss H., герм. пат. 648275 (1937).
96. Graefe E., Petroleum, **1**, 813 (1906).
97. Boller W., Chem.-Ztg., **50**, 537 (1926).
98. Roberts R. W., Fraser A., J. Soc. Chem. Ind., **29**, 1977 (1910).
99. Delmhorst W. J., пат. США 2359831 (1944).
100. Weaver E. R., J. Am. Chem. Soc., **36**, 2462 (1914).
101. Второва Е. И., Синтетический каучук, **5**, 29 (1936).
102. Parks R. Q., пат. США 2362396 (1944).
103. Chopin M., пат. США 2281182 (1942).
104. Наклонов В. А., авт. свид. СССР, 52306 (1937).
105. Rosenbaum C. K., Walton J. H., J. Am. Chem. Soc., **52**, 3568 (1930).
106. Nøtvegard O., Z. anal. Chem., **80**, 21 (1930).
107. Елитцур А. Г., ЖОХ, **10**, 1981 (1940); **14**, 924 (1944); см. также ЖПХ, **14**, 682 (1941).
108. Broche H., Scheer W., Brennstoff-Chem., **13**, 281 (1932).
109. Perryman P. W., Analyst, **70**, 45 (1945).
110. Perkin F. M., Pratt L., J. Chem. Soc., **95**, 159 (1909).
111. Fischer K., Angew. Chem., **48**, 394 (1935).
112. Larson R. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 195 (1938).
113. Dietrich K. R., Conrad C., Angew. Chem., **44**, 532 (1931).
114. Шагалов В. П., Синтетический каучук, **5**, 31 (1936).
115. Roth F., Schultz A., Brennstoff-Chem., **20**, 317 (1939).
116. Bell R. P., J. Chem. Soc., **1932**, 2903.
117. Lindner J., Zienert G., Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, **31**, 254 (1943).
118. Kunz P., Ber., **27**, 2559 (1894).
119. Lindner J., Z. anal. Chem., **66**, 305 (1925).

120. Bent H. E., Lesnick G. S., J. Amer. Soc., **57**, 1246 (1935).
121. Simons J. H., Kipp E. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 328 (1941).
122. Henle F., Ber., **53**, 719 (1920).
123. Smith E. L., J. Chem. Soc., **1927**, 1284.
124. Gyngell E. S., Phillips M. A., Smith E. L., Ind. Chemist, **21**, 526 (1945).
125. Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **57**, 841 (1935).
126. Kaufmann H. P., Funke S., Fette und Seifen, **44**, 386 (1937).
127. Finken H., Hölters H., Fette und Seifen, **46**, 70 (1939).
128. Levin H., Uhrig K., Roberts F. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 212 (1945).
129. Van Nieuwenburg C. J., Chem. Weekblad, **34**, 217 (1937).
130. Ross J., J. Soc. Chem. Ind., **51**, 121 (1932).
131. Wilsdon B. H., Sidgwick N. V., J. Chem. Soc., **103**, 1959 (1913).
132. Toennies G., Elliott M., J. Am. Chem. Soc., **59**, 2136 (1937).
133. Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **57**, 61 (1935).

Глава II

ОБЪЕМНО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ ПРИ ПОМОЩИ РЕАКТИВА ФИШЕРА

ОБЗОР АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ, ОСНОВАННЫХ НА ПОГЛОЩЕНИИ ИЛИ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДЫ *

РЕАКТИВЫ

Характеристика всех соединений, используемых при применении метода Фишера, приведена в табл. 1.

Таблица 1

РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ МЕТОДЕ ФИШЕРА

Соединение	Сорт	Очистка или приго- товление (ссылка на главу)	Допустимое содержание воды, вес. %,
Уксусная кислота	Х. ч. ледяная		0,2
Уксусный ангидрид	Х. ч. ($< 0,5\%$ свободной CH_3COOH)		0,0
Бензальдегид	Чистый ($< 0,20\%$ свободной $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)	XIII	0,1
Трехфтористый бор	97 $\frac{0}{0}$ -ный		0,1
Трехфтористый бор — уксусная кислота $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$		IX	0,2
Трехфтористый бор — эфир $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	Технический		0,3
Трехфтористый бор — метанол $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$		X	0,2
n-Бутанол	Х. ч.		1,0
Дихлоруксусная кислота	Х. ч.	IX	0,2
Диэтиленгликоль	Технический		1,0
Диоксан	Технический		0,3
	Очищенный	XIV	0,0
Цианистый водород	Технический		3,5
Хлористый гидроксиламмоний	Х. ч. ($< 0,50\%$ свободной HCl)		0,5
Иод	Х. ч. возогнаный		0,0
Изоктен	Чистый		0,0
Метанол	Х. ч.		0,1
Едкое кали	Х. ч. (в палочках)		2,5
Пиридин	Х. ч.	IX	0,1
Цианистый натрий	Х. ч.	V	0,0
Едкий натр	Х. ч. (в палочках)		2,5
Иодистый натрий	Х. ч.		0,5
Сернистый ангидрид	99,5 $\frac{0}{0}$ -ный		0,5
Цинк	Х. ч. 90 $\frac{0}{0}$ -ный (пыль)		0,0

* Эта глава содержит справочный материал. Ею следует пользоваться лишь при условии хорошего ознакомления с методами, подробно описанными

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКТИВА ФИШЕРА

Состав реактива Фишера приводится в следующей таблице:

Вещество	Количество на 1 л реактива	Общее количество на 9 л реактива
Пиридин	269 <i>мл</i>	2420 <i>мл</i>
Иод	84,7 г	762 г
Метанол	667 <i>мл</i>	6000 <i>мл</i>
Сернистый ангидрид	45 <i>мл</i> (64 г)	135 <i>мл</i> (на 3 л)

Для приготовления исходного раствора в 9-литровой склянке с притертой пробкой растворяют 762 г иода в 2420 *мл* пиридина и прибавляют туда 6 л метанола. Затем разливают этот раствор порциями по 3 л в 4-литровые склянки и охлаждают эти склянки тающим льдом. Около 135 *мл* жидкого сернистого ангидрида, предварительно сконденсированного в калиброванном сосуде, осторожно вливают в раствор и склянку закрывают. Смесь взбалтывают, пока она не станет однородной, и до употребления хранят в течение одного или двух дней.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ВОДЫ В МЕТАНОЛЕ

Около 15 г воды (точно взвешенной) разбавляют метанолом точно до 1 л при $25 \pm 1^\circ$. Раствор переливают в сухую склянку из стекла пирекс с притертой пробкой емкостью 1 л и сохраняют в термостате при $25 \pm 1^\circ$. Общее количество воды в 10 *мл* стандартного раствора воды в метаноле равно сумме количеств воды, содержащейся в 9,85 *мл* исходного метанола и воды, введенной в метанол при приготовлении раствора (1%).

УСТАНОВКА ТИТРА

10 *мл* стандартного раствора воды в метаноле переносят в колбу с притертой пробкой емкостью 250 *мл* и титруют реактивом Фишера.

Вычисление. Число миллиграммов воды, растворенной в метаноле, деленное на число миллилитров реактива Фишера, соответствует числу миллиграммов воды на каждый миллилитр раствора Фишера.

ми в дальнейших главах, с правилами безопасности, мерами предосторожности, а также с трудностями, встречающимися при применении каждого метода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ВОДЫ ИЛИ ГИДРАТАЦИОННОЙ ВОДЫ В ИНЕРТНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ (ОБЩИЙ МЕТОД)

Большинство веществ инертно по отношению к реактиву Фишера. Однако некоторые соединения и классы соединений реагируют стехиометрически с одним или несколькими компонентами этого реактива. Среди соединений такого типа можно назвать вещества, включенные в приводимый ниже список; эти вещества рассматриваются также в гл. VIII:

- Л-Аскорбиновая кислота (гл. V)
- Соли гидразония (гл. V)
- Соли замещенного гидразина (гл. V)
- Меркаптаны (гл. XV)
- Бикарбонаты щелочных металлов
- Карбонаты щелочных металлов
- Сульфиты щелочных металлов
- Пиросульфиты щелочных металлов
- Борная кислота и окислы бора
- Соли окисной меди
- Соли окисного железа
- Гидроокиси металлов
- Окислы металлов
- Арсенат натрия
- Арсенит натрия
- Тетраборат натрия
- Тиосульфат натрия
- Хлорид олова

В общем случае эти активные соединения приходится либо делать инертными (добавлением избытка уксусной кислоты можно устранить влияние аминов и гидразинов), либо количественно определять их в отдельном опыте и в найденное содержание воды вносить соответствующую стехиометрическую поправку.

Определение воды в растворимых материалах

Образцы, содержащие до 250 мг воды (предпочтительнее от 50 до 200 мг), взвешивают в колбе с притертой пробкой емкостью 250 мл. Затем в колбу добавляют 25 мл метанола и смесь титруют непосредственно реактивом Фишера. Содержание воды в метаноле определяют титрованием такого же объема спирта в такой же колбе.

Вычисление производят по формуле $\frac{(v_1 - v_0) \cdot c \cdot 100}{1000 \cdot g}$, где v_1 и v_0 — число миллилитров реактива Фишера, пошедших на титрование образца и, соответственно, контрольной пробы, c — число миллиграммов воды, соответствующих 1 мл реактива Фишера, и g — вес образца в граммах.

Определение воды в пористых твердых телах

Приготавливают суспензию тонкоизмельченного образца в 50—100 мл сухого метанола и оставляют стоять на 1 час при комнатной температуре (периодически взбалтывая), после чего титруют реактивом Фишера.

Твердые тела, требующие более тщательного экстрагирования воды, взвешивают в особой колбе емкостью 500 мл («гидрактор»), затем в колбу добавляют 100 мл сухого метанола и смесь взбалтывают в продолжение 10—15 мин. при комнатной температуре (см. гл. VI, описание аппаратуры). Затем смесь или часть ее титруют реактивом Фишера.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ВОДЫ В СОЕДИНЕНИЯХ, К КОТОРЫМ НЕПРИМЕНИМ МЕТОД НЕПОСРЕДСТВЕННОГО ТИТРОВАНИЯ

Определение воды в карбонильных соединениях

Относительно устойчивые альдегиды и кетоны обрабатывают так же, как и инертные соединения, с той только разницей, что их разбавляют не метанолом, а 25 мл пиридина и титруют до первого появления окраски иода.

Активные карбонильные соединения в различной степени взаимодействуют с реактивом Фишера и должны быть переведены в циангидрины до определения воды титрованием. (Эту реакцию следует проводить в вытяжном шкафу с хорошей тягой.)

Реактивы		
Активная составная часть	Растворитель	Концентрация
1) Цианистый водород (70 мл)	Диоксан чистый (930 мл)	5%
2) Цианистый натрий (1 г) . .	Метанол (100 мл)	10%
3) Пиридин		Х. ч.

В колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл вводят 10 мл раствора цианистого натрия и 20 мл реактива, содержащего цианистый водород. Затем в колбу добавляют образец, содержащий карбонильное соединение в количестве не более 30 мМ (миллимолей), и, наконец, 20 мл пиридина. Испытуемую смесь и аналогичную смесь без карбонильного соединения (контрольный опыт) взбалтывают и оставляют на 30 мин. при комнатной температуре, после чего их титруют реактивом Фишера.

Определение воды в меркаптанах

Все меркаптаны стехиометрически реагируют с реактивом Фишера, и поэтому их следует перед определением воды перевести в сульфиды:

В колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл вливают 5 мл уксусной кислоты и затем вводят последовательно образец, содержащий до 15 мМ меркаптана, 10 мл раствора трехфтористого

бора в уксусной кислоте (или 3 мл соединения фтористого бора с эфиром) и 6 мл изооктена. Эту смесь и соответствующую смесь, исследуемую в контрольном опыте, взбалтывают и оставляют

Реактивы

Активная составная часть, мл	Растворитель, мл	Концентрация
1а) $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (210) или . . .	Уксусная кислота (790)	100 г/л
1б) $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$		Технический
2) Изооктен		Технический
3) Уксусная кислота		Х. ч. ледяная
4) Пиридин		Х. ч.

стоять при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем в каждую колбу осторожно добавляют по 5 мл пиридина и растворы титруют реактивом Фишера.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТИВА ФИШЕРА

Общие замечания

В табл. 2 приведены данные о некоторых методах анализа, при которых применяют реактив Фишера. Все эти методы основаны на количественных реакциях, при которых вода либо выделяется, либо поглощается. При рассмотрении табл. 2 можно заметить, что эти методы имеют между собой много общего. Так, например, раствор трехфтористого бора в уксусной кислоте применяется в качестве реактива для количественного определения ацеталей, спиртов, аминоспиртов ангидридов, нитрилов, ортоэфиров и диалкилперекисей. Соединения, имеющие чисто ароматический характер, вступают только частично в реакции этерификации. Другие реакции конденсации являются применимыми почти для всех типов соединений, хотя часто проявляется стерический фактор, который сказывается, например, в трудности ацетилирования вторичных диариламинов и в том, что реакция камфоры и камфарной кислоты протекает не до конца.

Реакции, мешающие определениям, обычно протекают количественно или почти количественно (на 90% или даже более). Поэтому, если соединения, участвующие в этих реакциях, можно определить другими методами, вычисляют соответствующие поправки, что в особенности рекомендуется делать в тех случаях, если анализируемые образцы имеют приблизительно постоянный состав. При методе определения первичных аминов, основанном на реакции иминов, обычные вторичные амины не являются препятствием, но образцы, содержащие аминоспирты со вторичной аминогруппой, претерпевают почти количественную реакцию циклизации, при которой выделяется вода. При определении

МЕТОДЫ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТИВА ФИШЕРА

№ п/п	Классы соединений и основная реакция	Главный реактив	Анализируемые соединения	Мешающие соединения (реакции, не идущие до конца)	Ссылка на главу
1	Ацетали $R(OR')_2 + 4CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COOR' + (CH_3COO)_2R + 2H_2O$	100 г BF_3 на 1 л раствора в CH_3COOH	Ацетали с прямой цепью (80—90%)	См. спирты (№ 3)	IX
2	Галоидангидриды кислот $RCOX + H_2O \rightarrow RCOOH + HX$	H_2O , C_5H_5N	Хлористый ацетил, хлористый ацетилсульфанил	Ангидриды	XV
3	Спиртовый гидроксил $RON + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOR + H_2O$	100 г BF_3 на 1 л раствора в CH_3COOH	Первичные, вторичные и третичные алифатические и алициклические спирты	Альдегиды, циклогексанон, ацетали, нитрилы, меркаптаны, ортоэфиры, фенолы	IX
4	Спирты	25 г BF_3 на 1 л раствора в CH_3COOH	Алифатические спирты в присутствии фенолов	См. спирты (№ 3)	IX
5	Спирты	$CHCl_2COOH$	Алифатические спирты в присутствии фенолов	Альдегиды, меркаптаны, ортоэфиры	IX
6	Аминоспирты	200 г BF_3 на 1 л раствора в CH_3COOH	Первичные, вторичные и третичные алифатические и алициклические аминоспирты	См. спирты (№ 3)	IX
7	Амиды $RCONH_2 + KOH \rightarrow RCOOK + NH_3$	1 н. KOH в $HOCH_2CH_2 - OCH_2CH_2OH$	Формаид, ацетаид, адипаид	Сложные эфиры, кислоты	XIII
8	Амины $RR'NH + (CH_3CO)_2O \rightarrow RR'NOCCH_3 + CH_3COOH$	1,5 М $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N	Первичные и вторичные амины	Вторичные и третичные спирты, пиррол, вторичные диарил-амины	XIII
9	Амины $RNH_2 + C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5CH=NR + H_2O$	C_6H_5CHO , 60% HCN в C_5H_5N	Первичные амины	Гетероциклические вторичные амины, аминоспирты, содержащие азот вторичной аминогруппы, мочевины	XIII
10	Ангидриды $(RCO)_2O + H_2O \rightarrow 2RCOOH$	100 г BF_3 + 6,5 мл H_2O на 1 л раствора в CH_3COOH	Ангидриды карбоновых кислот	См. спирты (№ 3), малеиновый, фталевый и янтарный ангидриды	XI
11	Ангидриды	10% NaJ + 10% H_2O в C_5H_5N	Ангидриды карбоновых кислот	Малеиновый и камфорный ангидриды	XI
12	Карбонильные соединения $RCHO + H_2NOH \cdot HCl \rightarrow RCH=NOH + H_2O + HCl$	0,5 н. $NH_2OH \cdot HCl$ в CH_3OH , 1 М $C_5H_5N \cdot SO_2$ в CH_3OH	Алифатические, алициклические и ароматические альдегиды и кетоны	Перекиси, ангидриды, камфора	XII
13	Карбоновые кислоты $RCOOH + CH_3OH \rightarrow RCOOCH_3 + H_2O$	100 г BF_3 на 1 л раствора в CH_3OH	Алифатические и алициклические кислоты	Альдегиды, ангидриды, кетоны, серная кислота, аминокислоты, фуруновая кислота, камфорная кислота, ароматические кислоты	X
14	Карбоновые кислоты	25 г BF_3 на 1 л раствора в CH_3OH	Алифатические кислоты в присутствии ароматических кислот	См. кислоты (№ 13)	X
15	Сложные эфиры	1 н. $NaOH$ + 10% H_2O в CH_3OH	Простые ацетаты и пропионаты	Кислоты, альдегиды, амиды	XV

МЕТОДЫ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТИВА ФИШЕРА

№ п/п	Классы соединений и основная реакция	Главный реактив	Анализируемые соединения	Меняющие соединения (реакции, не идущие до конца)	Ссылка на главу
1	Ацетали $R(OR')_2 + 4CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COOR' + (CH_3COO)_2R + 2H_2O$	$100 \text{ г } BF_3 \text{ на } 1 \text{ л раствора в } CH_3COOH$	Ацетали с прямой цепью ($80-90\%$)	См. спирты (№ 3)	IX
2	Галоидангидриды кислот $RCOX + H_2O \rightarrow RCOOH + HX$	H_2O, C_5H_5N	Хлористый ацетил, хлористый ацетилсульфанил	Ангидриды	XV
3	Спиртовый гидроксил $RON + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOR + H_2O$	$100 \text{ г } BF_3 \text{ на } 1 \text{ л раствора в } CH_3COOH$	Первичные, вторичные и третичные алифатические и алициклические спирты	Альдегиды, циклогексанон, ацетали, нитрилы, меркаптаны, ортоэфиры, фенолы	IX
4	Спирты	$25 \text{ г } BF_3 \text{ на } 1 \text{ л раствора в } CH_3COOH$	Алифатические спирты в присутствии фенолов	См. спирты (№ 3)	IX
5	Спирты	$CHCl_3COOH$	Алифатические спирты в присутствии фенолов	Альдегиды, меркаптаны, ортоэфиры	IX
6	Аминосспирты	$200 \text{ г } BF_3 \text{ на } 1 \text{ л раствора в } CH_3COOH$	Первичные, вторичные и третичные алифатические и алициклические аминосспирты	См. спирты (№ 3)	IX
7	Амиды $RCONH_2 + KOH \rightarrow RCOOK + NH_3$	$1 \text{ н. КОН в } HOCH_2CH_2OH \text{ — } OCH_2CH_2OH$	Формамид, ацетамид, адипамид	Сложные эфиры, кислоты	XIII
8	Амины	$1,5 \text{ M } (CH_3CO)_2O \text{ в } C_2H_5N$	Первичные и вторичные	Вторичные и третичные	XIII

9	$\begin{aligned} &RR'NH + (CH_3CO)_2O \rightarrow \\ &\rightarrow RR'NOCCH_3 + \\ &+ CH_3COOH \\ &Амины \\ &RNH_2 + C_6H_5CHO \rightarrow \\ &\rightarrow C_6H_5CH=NR + H_2O \end{aligned}$	$\begin{aligned} &100\% NaI + 2,2\% H_2O \\ &\text{в } C_6H_5N \\ &C_6H_5CHO, 60\% HCN \\ &\text{в } C_6H_5N \end{aligned}$	Первичные амины	Гетероциклические вторичные амины, аминоспирты, содер- жащие азот, вторич- ной аминогруппы, мо- чевина	XII
10	$\begin{aligned} &Ангидриды \\ &(RCO)_2O + H_2O \rightarrow \\ &\rightarrow 2RCOOH \end{aligned}$	$100 \text{ г } BF_3 + 6,5 \text{ мл } H_2O \text{ на } 1 \text{ л раствора в } CH_3COOH$	Ангидриды карбоновых кислот	См. спирты (№ 3), ма- леиновый, фталевый и янтарный ангид- риды	XI
11	$\begin{aligned} &Ангидриды \\ &Карбонильные соединения \\ &RCHO + H_2NOH \cdot HCl \rightarrow \\ &\rightarrow RCH=NOH + H_2O + \\ &+ HCl \end{aligned}$	$\begin{aligned} &100\% NaI + 10\% H_2O \\ &\text{в } C_6H_5N \\ &0,5 \text{ н. } NH_3OH \cdot HCl \\ &\text{в } CH_3OH, 1 \text{ М } C_6H_5N \cdot \\ &\cdot SO_2 \text{ в } CH_3OH \end{aligned}$	Ангидриды карбоновых кислот	Малеиновый и камфор- ный ангидриды	XI
12	$\begin{aligned} &Карбоновые кислоты \\ &RCOOH + CH_3OH \rightarrow \\ &\rightarrow RCOOCH_3 + H_2O \end{aligned}$	$10 \text{ г } 2 BF_3 \text{ на } 1 \text{ л раствора в } CH_3OH$	Алифатические, али- циклические и арома- тические альдегиды и кетоны	Перекиси, ангидриды, камфора	XII
13	$\begin{aligned} &Карбоновые кислоты \\ &RCOOH + CH_3OH \rightarrow \\ &\rightarrow RCOOCH_3 + H_2O \end{aligned}$	$10 \text{ г } 2 BF_3 \text{ на } 1 \text{ л раствора в } CH_3OH$	Алифатические и али- циклические кислоты	Альдегиды, ангидриды, кетоны, серная кис- лота, аминокислоты, фуруновая кислота, камфорная кислота, ароматические кис- лоты	X
14	$\begin{aligned} &Карбоновые кислоты \\ &Сложные эфиры \end{aligned}$	$25 \text{ г } BF_3 \text{ на } 1 \text{ л раствора в } CH_3OH$	Алифатические кис- лоты в присутствии ароматических кис- лот	См. кислоты (№ 13)	X
15	$\begin{aligned} &Карбоновые кислоты \\ &Сложные эфиры \end{aligned}$	$1 \text{ н. } NaOH + 10\% H_2O \text{ в } CH_3OH$	Простые ацетаты и пропионаты	Кислоты, альдегиды, амиды	XV

№ п/п	Классы соединений и основная реакция	Главный реактив	Анализируемые соединения	Мешающие соединения (реакции, не идущие до конца)	Ссылка на главу
16	Сложные эфиры $\text{RCOOR}' + \text{KOH} \rightarrow \text{RCOOK} + \text{R'OH}$	1 н. КОН в $\text{HOSCH}_2\text{CH}_2 - \text{OSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 1 н. NaOH + 10% H_2O в $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	Высшие сложные эфиры	Кислоты, альдегиды, амиды	XV
17	Соли $\text{RCOOM} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{RCOOCCH}_3 + \text{MOH}$ $\text{MOH} + \text{J}_2 + \text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{MJ} + \text{HJ} + \text{HSO}_4\text{CH}_3$	100 г BF_3 на 1 л раствора в CH_3OH	Соли карбоновых кислот	См. кислоты (№ 13)	XV
18	Нитрилы $\text{RCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCONH}_2$	6,5 мл H_2O на 500 мл раствора в $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$	Алифатические и ароматические нитрилы	См. спирты (№ 3)	XIII
19	Ортоэфиры $\text{RC(OR')}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{RCOOR}' + 2\text{CH}_3\text{COOR}' + \text{H}_2\text{O}$	100 г BF_3 на 1 л раствора в CH_3COOH	Ортоэфиры алифатических кислот	См. спирты (№ 3)	IX
20	Перекисы $(\text{RCOO})_2 + 2\text{HJ} \rightarrow 2\text{RCOOH} + \text{J}_2$	Отработанный реактив Фишера	Диацилперекиси		XIV
21	Перекисы $\text{ROOR} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{ROH}$ $\text{ROOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ROH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOR} + \text{H}_2\text{O}$	Zn, 100 г BF_3 на 1 л раствора в CH_3COOH	Диалкилперекиси	См. спирты (№ 3)	XIV

нитрилов в присутствии спиртов протекают взаимно компенсирующие реакции, и, соответственно с этим, в тех случаях, когда обе группы присутствуют в реагирующих веществах в эквивалентном количестве, суммарный результат равняется нулю.

Легко окисляющиеся или восстанавливающиеся вещества, а также вещества, легко вступающие в реакцию с водой, могут служить препятствием для применения многих методов. Однако такие вещества встречаются довольно редко. Среди органических соединений альдегиды и перекиси в этом отношении являются исключениями, но и в данных случаях трудности могут быть устранены или уменьшены при соответствующем изменении метода. Часто небольшим видоизменением способа проведения реакции можно создать условия, при которых реакция будет протекать количественно. Так, например, достаточно непродолжительного нагревания, для того чтобы вызвать количественную реакцию первичного гидроксила при ацетилировании первичного и вторичного аминов при комнатной температуре.

В общем случае навеску образца разбавляют до определенного объема; раствор сохраняют в термостате при $25 \pm 1^\circ$, если между отбором проб проходит некоторый промежуток времени. Отдельные порции этого раствора, содержащие до 10 *мэкв* активных функциональных групп, переносят калиброванными пипетками в мерные колбы с притертыми пробками емкостью 250 *мл*. Во всех случаях ставят один или большее число контрольных опытов, проводимых при одинаковых условиях с основными опытами, но без испытуемого вещества. (При желании образцы можно взвешивать непосредственно в мерной колбе емкостью 250 *мл*. В этом случае растворитель исключают также из контрольного опыта.)

Путем титрования необходимо установить точные поправки на содержание первоначально присутствующей воды в растворителях и в реактивах. При вычислении содержания воды в каком-либо определенном количестве образца предполагается, что при смешивании не происходит изменения объема. (Вносимая при этом ошибка обычно лежит в пределах ошибок опыта.) Поправка на содержание воды в растворителе вычисляется по разности между общим объемом взятой для анализа пробы и объемом концентрированного образца, содержащегося во взятой пробе. Поясним это следующими вычислениями.

Вычисление для анализа образца, содержащего спирт (применимое также для кислот, первичных аминов, карбонильных соединений, диалкилперекисей).

Навеска в 10,3765 г аллилового спирта (мол. вес = 58,10; $d=0,85$) была разбавлена точно до 100 *мл* техническим диоксаном. Порция этого раствора объемом 5 *мл* содержала 0,5188 г (0,61 *мл*) испытуемого спирта и около 4,4 *мл* диоксана.

Раствор	Число миллилитров реактива Фишера, затраченных на титрование (1 мл соответствует 0,1629 мм Н ₂ O)	Найдено воды, мм	
		всего	с введенными поправками
5 мл диоксана	2,6	(a) 0,42	(a') 0,37 на 4,4 мл диоксана
5 мл анализируемого раствора (анализ на свободную воду)	8,3	(b) 1,35	(b') 0,98 = (b - a') эквивалентно 3,4% Н ₂ O
5 мл диоксана + 20 мл катализатора + 5 мл пиридина (контрольный опыт)	27,2	(c) 4,43	(c') 4,38 = (c - a + a')
5 мл анализируемого раствора + 20 мл катализатора + 5 мл пиридина (анализ образца)	85,3	(d) 13,90	(d') 8,54 = (d - c' - b')

$$\frac{8,54 \cdot 58,10}{1000 \cdot 0,5188} \cdot 100 = 95,6\% \text{ аллилового спирта.}$$

Общее содержание спирта и воды: $95,6 + 3,4 = 99,0\%$.

Вычисление для анализа образца, содержащего нитрил (применимое также для ангидридов и хлорангидридов кислот).

Навеска в 2,248 г испытуемого образца *n*-валеронитрила (мол. вес = 83,18; $d = 0,95$) была разбавлена уксусной кислотой точно до 25 мл. Порция этого раствора объемом 5 мл содержала 0,4496 г (0,5 мл) нитрила и около 4,5 мл уксусной кислоты.

Раствор	Число миллилитров реактива Фишера, затраченных на титрование (1 мл соответствует 0,1959 мм Н ₂ O)	Найдено воды, мм	
		всего	с введенными поправками
5 мл уксусной кислоты	5,3	(a) 1,04	(a') 0,94 на 4,5 мл кислоты
5 мл анализируемого раствора (анализ на свободную воду)	5,4	(b) 1,06	(b') 0,12 = (b - a') эквивалентно 0,5% Н ₂ O
5 мл уксусной кислоты + 20 мл катализатора + 10 мл пиридина (контрольный опыт)	89,6	(c) 17,55	(c') 17,45 = (c - a + a')
5 мл анализируемого раствора + 20 мл катализатора + 10 мл пиридина (анализ образца)	62,3	(d) 12,20	(d') 5,37 = (c' + b' - d)

$$\frac{5,37 \cdot 83,18}{1000 \cdot 0,4496} \cdot 100 = 99,4\% \text{ валеронитрила.}$$

Общее содержание нитрила и воды: $99,4 + 0,5 = 99,9\%$.

Вычисление для анализа, при котором проводилось ацетилирование образца, содержавшего первичный амин.

Навеска в 4,6899 г образца 2-аминопиридина (мол. вес. = 94,16; $d = 1,00$) была разбавлена пиридином точно до объема 50 мл. Порция этого раствора объемом 10 мл содержала 0,9374 г (0,94 мл) аминопиридина и около 9,1 мл пиридина.

Раствор	Число миллилитров реактива Фишера, затраченных на титрование (1 мл соответствует 0,1485 мМ Н ₂ О)	Найдено воды, мМ	
		всего	с введенными поправками
10 мл CH ₃ COOH	8,4	(a) 1,25	
10 мл C ₅ H ₅ N	4,5	(b) 0,67	(b') 0,61 на 9,1 мл пиридина
10 мл анализируемого раствора + 10 мл CH ₃ COOH (анализ на свободную воду)	12,9	(c) 1,92	(c') 0,06 = (c - a - b')
20 мл реактива (CH ₃ CO) ₂ O + 10 мл C ₅ H ₅ N + 25 мл реактива NaJ (контрольный опыт) (емкость пипетки 24,98 мл)	61,7	(d) 9,16/24,98 мл	эквивалентно 0,1% Н ₂ О
10 мл раствора NaJ (гидролизующий реактив) (емкость пипетки 9,965 мл)	100,8	(e) 14,95/9,965 мл	
Вычисленное количество Н ₂ О в 24,98 мл		(f) 37,51 (из e)	
10 мл анализируемого раствора + реактивы (см. пункт d) после реакции (анализ образца)	128,5	(g) 19,09	

Всего введено уксусного ангидрида

из (f) 37,51 мМ Н ₂ О	в реактиве NaJ
из (b) 0,67 " Н ₂ О	в 10 мл C ₅ H ₅ N
38,18 "	прибавленной воды
из (d) 9,16 мМ Н ₂ О	
29,02 " Н ₂ О	(эквивалентно (CH ₃ CO) ₂ O)

Введенный образец			
из (f)	37,51 мм Н ₂ O	в реактиве NaI	
(b' + c')	0,67 " Н ₂ O	в 9,1 мл С ₅ H ₅ N + 0,9 мл	аминна
	38,18 "	прибавленной воды	
из (g)	19,09 мм	найденной воды	
	19,09 "	израсходованной воды (эквивалентно	
		(CH ₃ CO) ₂ O, не вступившему в	
		реакцию ацетилирования)	

29,02—19,09 = 9,93 мм (CH₃CO)₂O, вступившего в реакцию и эквивалентного присутствующему амину.

$$\frac{9,93 \cdot 94,16}{1000 \cdot 0,9374} \cdot 100 = 99,7\% \text{ 2-аминопиридина}$$

Общее содержание амина и воды: 99,7 + 0,1 = 99,8%.

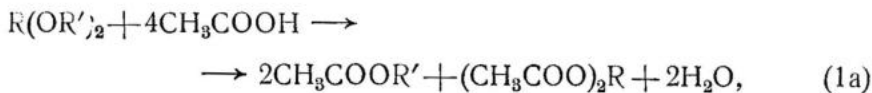
Одна из этих трех схем вычисления пригодна для любого метода анализа с применением реактива Фишера. Схема (a), рассмотренная на примере спиртов, применима ко всем реакциям, при которых выделяется вода; схема (b) для нитрилов применима к реакциям, при которых поглощается вода. Схема вычисления (c) для смеси первичных и вторичных аминов пригодна для тех случаев, при которых израсходованная вода служит мерой непрореагировавшего реактива (ангидрида).

Ниже приведен обзор методов, основанных на использовании реактива Фишера, которые получили применение для определения функциональных групп в органических соединениях.

Определение спиртового гидроксила



Этот общий метод может быть применен также для определения ацеталей и ортоэфиров:

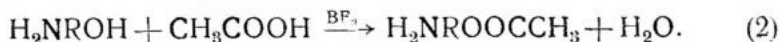


Реактивы. 1) Раствор катализатора этерификации: 210 мл BF₃ · 2CH₃COOH, разбавленных до 1 л уксусной кислотой (100 г BF₃ на 1 л). 2) Технический диоксан или уксусная кислота. 3) Пиридин.

Метод анализа. 5 мл раствора испытуемого образца в диоксане или в уксусной кислоте, содержащих до 10 экв гидроксила (однако не более чем 15 экв гидроксила плюс вода), и 20 мл раствора катализатора этерификации нагревают в течение 2 час. при $67 \pm 2^\circ$. После охлаждения до комнатной температуры осторожно добавляют 5 мл пиридина и раствор титруют реактивом Фишера.

Для каждой серии образцов проводят по крайней мере один контрольный опыт с 5 мл растворителя, 20 мл раствора катализатора и 5 мл пиридина.

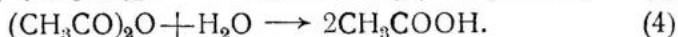
Определение аминоспиртов



Реактивы. 1) Раствор катализатора этерификации: 420 мл $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, разбавленных до 1 л уксусной кислотой (200 г BF_3 на 1 л). 2) Уксусная кислота. 3) Пиридин.

Метод анализа. В основном метод не отличается от метода для спиртов, описанного выше. В данном случае непосредственно перед титрованием реактивом Фишера осторожно добавляют 10 мл пиридина (вместо 5 мл).

Определение смеси первичных и вторичных аминов



Реактивы. 1) Ацетилирующий реактив: 142 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, разбавленных до 1 л пиридином (концентрация раствора 1,5 М). 2) Гидролизующий реактив: 100 г $\text{NaJ} + 22,0$ мл воды (всего) в 1 л пиридинового раствора. 3) Пиридин. 4) Уксусная кислота.

Метод анализа. 5 или 10 мл пиридинового раствора образца, содержащего около 10 экв первичных и вторичных аминов и 20 мл ацетилирующего реактива, оставляют стоять в течение 30 мин. при комнатной температуре. Затем прибавляют 25 мл (из калиброванной пипетки) гидролизующего реактива и смесь нагревают в течение 30 мин. при $60 \pm 1^\circ$. После охлаждения до комнатной температуры раствор титруют реактивом Фишера.

К 20 мл ацетилирующего реактива добавляют 5 или 10 мл пиридина (применяемого в качестве растворителя) и оставляют стоять в течение 30 мин. при комнатной температуре и затем обрабатывают 25 мл (из калиброванной пипетки) гидролизующего реактива, как указано выше. Содержание воды в гидролизующем растворе вычисляют по количеству реактива Фишера,

идущего на титрование 10 мл раствора (из калиброванной пипетки).

Для связывания аминов при определении свободной воды обычно применяют уксусную кислоту. Для аминов, более слабых по сравнению с пиридином, в этом нет необходимости.

Определение первичных аминов



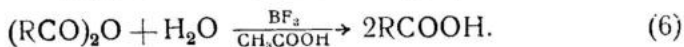
Реактивы. 1) Бензальдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, не содержащий кислоты. 2) Раствор HCN: 42 мл жидкого HCN, разбавленного до 500 мл пиридином, что соответствует 6%-ному раствору HCN. 3) Цианистый натрий, безводный. 4) Пиридин. 5) Уксусная кислота.

Метод анализа. 5 мл пиридинового раствора образца, содержащих до 10 экв первичного амина, и 3 мл бензальдегида нагревают в течение 30 мин. при $60 \pm 1^\circ$. После охлаждения до комнатной температуры добавляют около 0,2 г цианистого натрия и 30 мл реактива, содержащего цианистый водород. Смесь энергично взбалтывают около 1 мин., оставляют стоять в течение 45 мин. при комнатной температуре и затем титруют реактивом Фишера.

Слепой опыт проводят с 5 мл пиридина, 3 мл бензальдегида, 0,2 г цианистого натрия и 30 мл реактива, содержащего цианистый водород. Свободную воду в образце определяют в соответствующей порции после разбавления определенным объемом уксусной кислоты.

Определение ангидридов

ГИДРОЛИЗ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

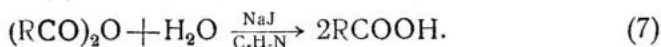


Реактивы. 1) Гидролизующий реактив: 210 мл $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} + 6,5$ мл H_2O , разбавленных до 1 л уксусной кислотой. 2) Уксусная кислота. 3) Пиридин.

Метод анализа. 5 мл раствора образца в уксусной кислоте, содержащих до 4 мМ ангидрида, и 20 мл гидролизующего реактива нагревают в течение 2 час. при $60 \pm 1^\circ$. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 5 мл пиридина и раствор титруют реактивом Фишера.

Контрольный опыт проводят с 5 мл уксусной кислоты, 20 мл катализатора и 5 мл пиридина.

ГИДРОЛИЗ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ



Этот метод может быть применен и для галондангидридов кислот. Хлористый ацетил и хлористый ацетилсульфанил гидролизуются одним водным раствором пиридина.

Реактивы. 1) Гидролизующий реактив: 100 г иодистого натрия и 8 мл воды, разбавленных до 1 л пиридином. 2) Пиридин.

Метод анализа. 5 мл пиридинового раствора образца, содержащие до 10 мэкв ангидрида, и 25 мл гидролизующего реактива нагревают в продолжение 1 часа при $60 \pm 1^\circ$. После охлаждения до комнатной температуры раствор титруют реактивом Фишера.

Контрольный опыт проводят с 5 мл пиридина и 25 мл гидролизующего реактива.

Определение карбонильных соединений



или



Реактивы. 1) Гидроксиламиновый раствор: 3,5 г $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$, разбавленных до 1 л метанолом (5 н. раствор гидроксиламина). 2) Раствор сернистого ангидрида и пиридина в метаноле: 45 мл жидкого SO_2 и 80 мл пиридина в 875 мл метанола. 3) Пиридин.

Метод анализа. Образец (взвешенный непосредственно и содержащий до 10 мэкв карбонила), к которому добавлено 5 мл пиридина и 30 мл раствора гидроксиламина, нагревают в течение 2 час. при $60 \pm 1^\circ$. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 25 мл раствора SO_2 и пиридина в метаноле. Раствор оставляют стоять 10 мин. (можно 1 час) и затем титруют реактивом Фишера.

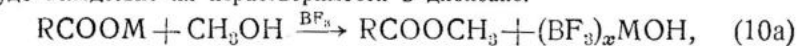
Контрольный опыт проводят с 5 мл пиридина, 30 мл гидроксиламинового раствора и 25 мл раствора SO_2 и пиридина в метаноле.

Определение карбоновых кислот



Этот метод может быть применен также для металлических солей карбоновых кислот. Однако в этом случае образцы взвешивают непосредственно

в сосуде вследствие их нерастворимости в диоксане:



или



Реактивы. 1) Раствор катализатора этерификации: 148 мл $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, разбавленных до 1 л метанолом (100 г BF_3 на 1 л). 2) Диоксан технический. 3) Пиридин.

Метод анализа. 5 мл диоксанового раствора образца, содержащих до 10 экв кислоты (однако не более 15 экв кислоты и воды), и 20 мл раствора катализатора этерификации нагревают в течение 1 часа при $60 \pm 1^\circ$. После остывания до комнатной температуры добавляют 5 мл пиридина и раствор титруют реактивом Фишера.

Контрольный опыт проводят с 5 мл диоксана, 20 мл катализатора и 5 мл пиридина для каждой серии образцов.

Определение сложных эфиров



Этот метод может быть применен и к некоторым амидам:



Реактивы. 1) Щелочный реактив: 14,5 г KOH растворяют в 100 мл диэтиленгликоля при 60° , охлаждают до комнатной температуры и разбавляют до 250 мл гликолем (1 н. раствор KOH).

Метод анализа. Образец (непосредственно взвешенный и содержащий до 5 экв эфира и кислоты) переносят в колбу емкостью 250 мл с притертой стеклянной пробкой с кольцевой канавкой. Затем добавляют 10 мл щелочного реактива, смазывают стеклянную пробку тугоплавкой смазкой и закрепляют ее пружинным зажимом. Колбу нагревают в течение 30 мин. при $125-130^\circ$. После остывания до комнатной температуры содержимое колбы титруют реактивом Фишера.

Контрольный опыт производят с 10 мл щелочного реактива.

Определение нитрилов

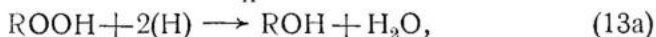


Реактивы. 1) Раствор катализатора: $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, содержащий 6,5 мл воды на 500 мл раствора. 2) Пиридин. 3) Уксусная кислота.

Метод анализа. 5 мл уксуснокислого раствора, содержащих до 20 экв нитрила, и 20 мл раствора катализатора нагревают в те-

чение 2 час. при $80 \pm 2^\circ$. После остывания до комнатной температуры осторожно добавляют 15 мл пиридина и раствор титруют реактивом Фишера. Контрольный опыт проводят с 5 мл уксусной кислоты, 20 мл раствора катализатора и 15 мл пиридина.

Определение диалкилперекисей и гидроперекисей



Реактивы. 1) Раствор катализатора: 210 мл $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, разбавленных до 1 л уксусной кислотой (100 г BF_3 на 1 л). 2) Цинковая пыль. 3) Пиридин. 4) Диоксан очищенный.

Метод анализа. Около 0,3 г цинка, навеску образца, содержащую до 5 мэкв перекиси, и 20 мл раствора катализатора вносят в мерную колбу с притертой пробкой емкостью 100 мл. Колбу тотчас же соединяют с обратным холодильником, снабженным трубкой с поглощающим воду веществом, и нагревают в течение 2 час. при $70 \pm 5^\circ$. После остывания до комнатной температуры через холодильник осторожно добавляют 5 мл пиридина, а затем 5 мл диоксана. Раствор разбавляют точно до 100 мл новой порцией диоксана, дают ему отстояться, и 50 мл этого раствора титруют реактивом Фишера.

Контрольный опыт проводят с одинаковым объемом перекиси, 0,3 г цинка, 20 мл раствора катализатора, 5 мг пиридина и количеством диоксана, достаточным для доведения общего объема до 100 мл. 50 мл полученного раствора подвергают титрованию, как указано выше.

Аналитические методы, применяемые для анализа сложных смесей

Методы анализа, основанные на титровании реактивом Фишера, были применены для анализа сложных органических смесей. В большинстве случаев выполнение анализов другими способами было бы весьма затруднительно, как это можно заключить на основании данных о составе смесей, приведенных в табл. 3. Смеси заранее известного состава были проанализированы по методу Фишера. Результаты анализа (в вес. %) приведены в табл. 3 рядом с исходными данными. Эти смеси [за исключением смеси с адипонитрилом (№ 9)] титровали непосредственно. Адипонитрил и циановалерамид выделяли из смеси с диамидом, аммониевыми солями и свободной кислотой путем избирательного экстрагирования хлористым метилом.

Таблица 3

АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ФИШЕРА

№ п/п	Формула	Состав		Анализируемое соединение	Ссылка на главу
		исходные данные	результаты анализа		
1	CH ₃ OH	33,2	33,2 ± 0,1	Спирт	IX
	HCOOCH ₃	57,5			
	HCONH ₂	8,0	1,3 ± 0,0		
	H ₂ O	1,3			
	Всего . . .	100,0			
2	C ₂ H ₅ OH	48,7	48,5 ± 0,2	Спирт	IX
	BF ₃	43,2			
	HF	0,5	7,7 ± 0,1		
	H ₂ O	7,6			
	Всего . . .	100,0			
3	CH ₃ CH ₂ COOH	33,6	33,5 ± 0,2	Кислота	X
	CH ₃ CH ₂ COOC ₂ H ₅	3,5			
	BF ₃	55,7	6,4 ± 0,1		
	HF	0,8			
	H ₂ O	6,4			
	Всего . . .	100,0			
4	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	6,2	6,4 ± 0,3	Спирт	IX
	C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅	2,6	91,1 ± 0,2		
	H ₂ O	91,2			
	Всего . . .	100,0			
5	CH ₂ (CH ₂) ₄ CO	15,5	15,5 ± 0,0	Кетон	XII
	CH ₂ (CH ₂) ₄ CHOH	15,2			
	CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₂	18,7	0,7 ± 0,0		
	CH ₃ COOH	49,9			
	H ₂ O	0,7			
	Всего . . .	100,0			

Продолжение

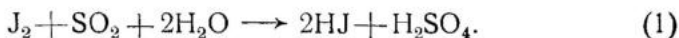
№ п/п	Формула	Состав		Анализируемое соединение	Ссылка на главу
		исходные данные	результаты анализа		
6	CH_3CHO $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ CH_3COOH $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	23,5 58,7 5,3 12,5	$23,8 \pm 0,1$	Альдегид	XII
	Всего . . .	100,0			
7	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ CH_3COOH	1,2 98,8	$1,2 \pm 0,0$	Ангидрид	XI
	Всего . . .	100,0			
8	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ H_2O	28,2 49,5 20,7 2,6	$28,5 \pm 0,3$ $48,3 \pm 0,2$ $2,4 \pm 0,0$	Первичный амин Первичный и вторичный амин	XIII XIII
	Всего . . .	100,0			
9	$\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ $\text{H}_2\text{NOC}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$ $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$ $\text{H}_4\text{NOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COONH}_4$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ H_2O	16,3 43,7 29,3 2,6 7,6 0,5	$16,3 \pm 0,3$ $29,0 \pm 0,3$ $0,4 \pm 0,1$	Нитрил Нитрил	XIII XIII
	Всего . . .	100,0			
10	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ CH_3COOH H_2O	5,2 6,0 87,5 1,3	$5,1 \pm 0,2$ $1,3 \pm 0,1$	Перекись	XIV
	Всего . . .	100,0			

Глава III

ПРИРОДА РЕАКТИВА ФИШЕРА

ОБЗОР РАННИХ РАБОТ

Бунзен [1] показал, что при комнатной температуре иод, подобно бром и хлору, реагирует с водой в присутствии сернистого ангидрида согласно уравнению



Однако эта реакция в слабо кислом растворе протекает в обратном направлении, когда концентрация кислоты становится больше чем 0,05%; при этом иодистоводородная кислота окисляется до свободного иода:



Впервые эта реакция была применена Рейхом [2], который положил ее в основу метода анализа печных газов на присутствие в них сернистого ангидрида. Газы пропускались через стандартный раствор иода в растворе иодистого калия, содержащем крахмал, до исчезновения синей окраски. Зная объем газа, прошедшего через раствор, и количество иода в растворе, можно вычислить концентрацию сернистого ангидрида в газе. Этот метод получил широкое применение. Попытки использовать его для непосредственного определения сернистого ангидрида в газах, образующихся при камерном процессе получения серной кислоты, оказались неудачными в связи с тем, что азотистая кислота вновь окисляет образовавшуюся иодистоводородную кислоту:



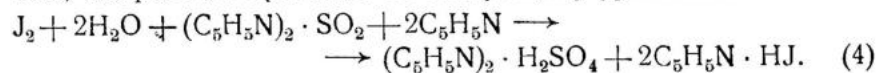
Рашиг [3] устранил эту трудность, добавляя к раствору иода ацетат натрия. В такой среде сернистая и азотистая кислоты вступают во взаимодействие с образованием соответствующих натриевых солей и уксусной кислоты. Эти соли не реагируют между собой, и поглощение иода поэтому является непосредственной мерой концентрации сернистой кислоты.

Позднее было сделано много предложений по изменению первоначального метода Рейха, главным образом в направлении конструкции приборов. Однако лишь очень недавно эта общая реакция стала основой нового типа анализа — количественного определения воды.

В 1935 г. Фишер [4] указал, что для определения воды, находящейся в смеси с сернистым ангидридом, может быть применен реактив, содержащий иод и сернистый ангидрид. Затем было выяснено, что с помощью этого реактива можно определять воду во многих материалах. Вследствие специфичности этого реактива и простоты применения он вскоре получил должную оценку. Число опубликованных работ, в которых описывается применение этого реактива для быстрого анализа всевозможных органических и неорганических соединений, непрерывно растет. Термин «реактив Фишера» для этого раствора стал общеупотребительным.

В своих первоначальных опытах Фишер испытал ряд способов для определения конца реакции, пользуясь бензолом в качестве растворителя для иода и сернистого ангидрида. Попытка применить крахмал для установления конечной точки титрования оказалась неудачной ввиду непригодности этого индикатора в среде с малым содержанием воды. Столь же неуспешной оказалась попытка анализа путем отгонки избытка сернистого ангидрида и образовавшейся иодистоводородной кислоты с последующим титрованием серной кислоты. Систематическое получение слишком низких результатов можно объяснить протеканием реакции серной кислоты с бензолом и восстановлением иодистоводородной кислотой продукта этой реакции.

Титрование реактива самим образцом, в котором определяется содержание воды, до обесцвечивания раствора давало ошибочные результаты, так как они в значительной степени зависели от концентрации реактива. При повышении концентрации кислотных продуктов реакция становилась обратимой. Для предотвращения обратной реакции необходимо либо разложить кислотные продукты, либо ввести какие-либо вещества, которые могли бы их связать химически. Последний метод оказался наиболее удобным. Изучение слабых органических аминов позволило установить, что для этой цели наиболее пригоден пиридин. Было найдено, что пиридин обладает дополнительным преимуществом перед другими аминами, которое состоит в том, что он соединяется с сернистым ангидридом и тем самым понижает его давление. Третичный амин является, таким образом, существенным компонентом реактива. Основываясь на аналогии с системами, состоящими исключительно из неорганических соединений, Фишер предположил, что реакция протекает по следующему уравнению:



Присоединение органического основания устраняет возможность обратной реакции, которая могла бы быть обусловлена образованием в ходе реакции свободной серной кислоты.

Пиридин наряду с образованием солей при взаимодействии с кислотными продуктами необратимо соединяется при нагревании с сернистым ангидридом (и иодистоводородной кислотой). Поэтому некоторые из соединений, которые мешают при ацидиметрическом титровании, не могут быть удалены перегонкой и, таким образом, делают невозможным избирательное определение присутствующей серной кислоты.

При титровании реактивом, содержащим пиридин, наблюдается исчезновение окраски иода, и Фишер устанавливал воспроизводимый конец титрования по появлению отчетливой окраски от иода, не вступившего в реакцию. Для того чтобы обеспечить избыток реагирующих веществ, он применял утроенное количество теоретически необходимого сернистого ангидрида наряду с избытком пиридина. Его реактив состоял из 790 г (10 молей) пиридина, 192 г (3 моля) сернистого ангидрида и 254 г (1 моль) иода, растворенных в 5 л безводного растворителя (бензола или метанола). Эти количества эквивалентны 36 г (2 моля) воды, а 1 мл реактива эквивалентен 7,2 мг воды. Для анализа образцов, содержащих 0,1% или меньшее количество воды, применяли иодный раствор, разбавленный растворителем, 1 мл которого был эквивалентен 1 или 2 мг воды.

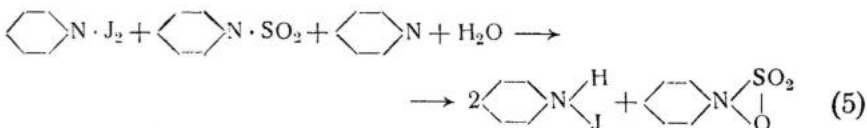
Применяя метанольный раствор указанного выше состава, можно успешно определять воду объемным методом.

СТЕХИОМЕТРИЯ РЕАКЦИИ

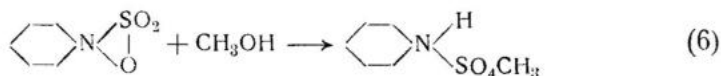
Общие сведения

Фишер [4] хорошо объяснил действие своего реактива. Однако реакции, которые, по его предположению, протекают при применении этого реактива, не могут надлежащим образом разъяснить наблюдаемые количественные результаты. (Хотя Фишер сделал заключение о том, что метанол является более желательным растворителем, чем бензол, все же, повидимому, его выводы относительно хода реакции были основаны на первоначальном изучении ее в углеводородной среде.) Согласно реакции, механизм которой был предложен Фишером, на каждый моль иода должно расходоваться 2 моля воды, тогда как фактически при его обычном реактиве расходуются только 1 моль или даже меньшее количество воды. Это было показано при исследованиях стехиометрии реакции Фишера, имевших целью выяснение необходимого числа молей различных составных частей реактива (иода, сернистого ангидрида, пиридина и метанола) и их количественного отношения к связываемой воде [5]. Эти исследования установили ошибочность предположения Фишера о том, что реакция протекает соответственно уравнению Бунзена для неорганических соединений. Фактически главная реакция в метанольном растворе, повиди-

тому, протекает в две отдельные стадии в соответствии с уравнениями:



и



Только процесс, передаваемый уравнением (5), связан с поглощением воды, и стехиометрическое количество последней составляет половину того количества, которое реагирует согласно уравнению (4), предложенному Фишером.

Промежуточное соединение пиридина с сернистым ангидридом, которое является «внутренней солью» оксипиридин-N-сульфоновой кислоты [6], может быть легко изолировано, если устранить из реактива метанол (см. табл. 6 и стр. 57).

Несколько видоизмененный реактив, приготовленный из иода, сернистого ангидрида и пиридина, поглощает воду приблизительно в количестве 2 молей, требуемых по уравнению (4). В этом случае метанол в реакции (6) заменяется 1 молем воды [реакция (7)]:



Реактив этого типа для определения количества воды представляет незначительный практический интерес. Он не специфичен для воды, поскольку реагирует также со спиртами [реакция (6)] и, вероятно, с другими соединениями, содержащими активный водород. Кроме того, реакция (7) может быть использована только косвенным путем, так как она не сопровождается изменением цвета раствора, хотя индикаторное действие реакции (5) часто может быть использовано для того, чтобы проследить ее течение. Следует также отметить, что водяной эквивалент изменяется в значительной степени при небольших изменениях условий опыта. Наконец, в отсутствие метанола реактив быстро обесцвечивается, изменяя свой цвет от нормального темнубурого до темнозеленого, и при этом становится нечувствительным к действию воды.

Влияние различных составных частей на реакцию с водой иллюстрируется в табл. 4. Для получения этих данных свежеприготовленные растворы иода и сернистого ангидрида в диметилформамиде (инертный растворитель) испытывали непосредственно, а также после добавления к ним избытка пиридина или

Таблица 4

ВЛИЯНИЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ РЕАКТИВА ФИШЕРА НА ЗНАЧЕНИЕ
ВОДЯНОГО ЭКВИВАЛЕНТА ^a

№ п/п	Компоненты реагента Фишера	Затраченное количество иода, мМ	Взятое количество воды, мМ	Отношение воды к иоду
1	$J_2 + SO_2$	65,1	33,45	1,95
2	$J_2 + SO_2 + C_5H_5N$.	64,8	33,45	1,94
3	$J_2 + SO_2 + C_5H_5N$.	36,7	33,45	1,10
4	$J_2 + SO_2 + CH_3OH$.	30,6	33,45	0,91

^a Выводы (без цифровых данных) предварительно опубликованы в статье [5].

метанола. Растворы 1 и 4 не могли подвергаться непосредственному титрованию. К ним добавляли избыток воды и непрореагировавшую воду определяли путем титрования стандартным реактивом Фишера. Тот же самый метод применяли и для раствора 2. Конечную же точку для раствора 3 приблизительно определяли путем непосредственного титрования стандартным раствором воды до появления заметного изменения цвета.

В случае растворов 1 и 2 в реакцию с 1 молем иода вступало приблизительно 2 моля воды. В опыте, проведенном с раствором 3, процесс титрования был видоизменен (воду добавляли к определенному количеству реагента небольшими порциями). В этом случае при восстановлении всего количества иода в реакцию вступало приблизительно эквимольное количество воды. При работе с раствором 4, содержащим метанол, расходовался только 1 моль воды на 1 моль иода, даже при добавлении избытка воды. Эти опыты свидетельствуют о том, что если пиридин или метанол присутствуют в реактиве, то процесс протекает в две стадии, причем в первой стадии в реакцию вступает иод, в соответствии с уравнением (5), а во второй стадии реагирует либо вода, либо метанол, в соответствии с уравнениями (6) и (7).

Дальнейшие указания относительно реакции (6), а также относительно ступенчатого характера реакции были получены в результате других опытов, данные которых приводятся ниже. В этих опытах смешивались свежеприготовленные порции в 25 мл раствора иода (33,3 мМ) с порциями раствора сернистого ангидрида (5 мл) в пиридине. Эти растворы титровали стандартным раствором воды в пиридине до тех пор, пока не исчезала интенсивная окраска иода (первое титрование). После прибавления равного количества воды избыток ее определяли путем непосредственного титрования нормальным реактивом Фишера, и поглощенную воду

определяли вычислением (второе титрование). Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

РЕАКЦИЯ С ВОДОЙ ИОДА И СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА, РАСТВОРЕННЫХ
В ПИРИДИНЕ В ПРИСУТСТВИИ И ОТСУТСТВИИ МЕТАНОЛА ^а

№ п/п	Условия проведения опыта	Затраченное количество воды, <i>б мм</i>			Взятое количество иода, <i>мм</i>	Отношение воды к иоду
		первое титро- вание	второе титро- вание	общее коли- чество		
1	2 часа при 60° В	36,6	29,6	66,2	33,3	1,99
2	1,5 часа при 28° В	38,3	27,3	65,6	33,3	1,97
3	2 мин. при 28° В	38,3	27,3	65,6	33,3	1,97
4	25 <i>мл</i> CH ₃ OH прибавлено до первого титрования	25,1	— 0,3	24,8	33,3	0,62
5	25 <i>мл</i> CH ₃ OH прибавлено после первого титрования, непосред- ственно перед добавлением воды	43,1	— 0,3	42,8	33,3	1,16
6	Дополнительное количество воды введено после первого титро- вания непосредственно перед добавлением 25 <i>мл</i> CH ₃ OH . .	42,6	3,4	46,0	33,3	1,26

^а Выводы (без цифровых данных) были предварительно опубликованы в статье [5].

^б С поправкой на содержание воды в реактивах.

^в Время, прошедшее после смешения компонентов, до первого титрования.

Данные опытов 1—3, приведенные в табл. 5, показывают, что в течение короткого периода времени трехкомпонентная система (иод — сернистый ангидрид — пиридин) термически устойчива, поскольку в пределах точности этого метода водяной эквивалент фактически не изменяется. Реакция протекает в две стадии, что подтверждается опытами, при которых добавляют метанол. В тех случаях, когда спирт присутствует с самого начала, во второй стадии реакции не происходит связывания воды (опыт 4), что подтверждается уравнением (6). Однако если дополнительное количество воды и метанола вводить совместно (как это было сделано в последних двух опытах), то протекают обе реакции (6) и (7), на что указывает существенное увеличение поглощенной воды в опыте 6 по сравнению с опытом 4.

Минимально необходимое количество сернистого ангидрида

Для установления минимально необходимого количества сернистого ангидрида было приготовлено два раствора, содержавших соответственно 8,5 г (33,5 *мм*) иода в 25 *мл* безводного диметил-

формамида и жидкий сернистый ангидрид в пиридине в количестве, необходимом для образования 26%-ного (по весу) раствора. Эти два раствора смешивали в различных соотношениях и немедленно титровали стандартным раствором воды в диметилформамиде до исчезновения окраски иода. В данном случае растворитель отдельно не добавляли. Экспериментальные результаты представлены в табл. 6. Количество раствора сернистого ангид-

Таблица 6

УСТАНОВЛЕНИЕ НЕОБХОДИМОГО КОЛИЧЕСТВА СЕРНИСТОГО
АНГИДРИДА В РЕАКТИВЕ ФИШЕРА ^а

Количество раствора SO ₂		Взятое количество иода, мм	Затраченное количество воды, мм	Отношение воды к иоду
мл	мм			
25	102	33,5	36,8	1,10
15	61	33,5	36,8	1,10
10	40	33,5	37,5	1,12
5	20	33,5		Конечная точка не устанавливается; раствор очень тем- ный

^а Выводы (без цифровых данных) предварительно опубликованы в статье [5].

рида, соответствующее 33,5 мм сернистого ангидрида, составляло приблизительно 8,3 мл.

Таким образом, приведенные выше данные указывают на то, что минимальное молярное отношение SO₂:J₂ равно 1:1.

Минимально необходимое количество пиридина

Для определения необходимого количества пиридина 25 мл 12%-ного (по весу) раствора сернистого ангидрида (47 мм) в диметилформамиде смешивали с 25 мл раствора иода в диметилформамиде (33,5 мм иода). К полученному раствору добавляли различные количества пиридина, и эти растворы титровали стандартным раствором воды в диметилформамиде до тех пор, пока бурый цвет не переставал исчезать. Экспериментальные результаты приведены в табл. 7.

При отсутствии пиридина раствор был сначала темным, затем при действии большого избытка воды он изменялся до яркооранжевого цвета примерно в течение 1 часа. Аналогичные результаты были отмечены и в тех случаях, когда к раствору прибавляли 5 и 6,3 мл пиридина. Однако при 8 мл (100 мм) и большем количестве пиридина при прямом титровании немедленно появлялась

Таблица 7

УСТАНОВЛЕНИЕ НЕОБХОДИМОГО КОЛИЧЕСТВА ПИРИДИНА В РЕАКТИВЕ ФИШЕРА ^а

Количество пиридина		Взятое количество иода, <i>мМ</i>	Затраченное количество воды, <i>мМ</i>	Отношение воды к иоду
<i>мл</i>	<i>мМ</i>			
25	310	33,5	38,4	1,15
10	126	33,5	38,8	1,16
8	100	33,5	39,5	1,18
6,3	80	33,5		Конечная точка не достигается
5	63	33,5		То же

^а Выводы (без цифровых данных) были предварительно опубликованы в статье [5].

оранжевая окраска в конечной точке, откуда следовало, что минимальное молярное отношение пиридина к иоду равно 3:1.

Минимально необходимое количество метанола

Данные, указанные в табл. 8, были получены на основании опытов, в которых порции по 25 *мл* раствора иода в пиридине (от 31,5 до 33,5 *мМ*) смешивали с порциями по 10 *мл* 26%-ного

Таблица 8

УСТАНОВЛЕНИЕ НЕОБХОДИМОГО КОЛИЧЕСТВА МЕТАНОЛА В РЕАКТИВЕ ФИШЕРА ^а

Количество метанола		Взятое количество иода, <i>мМ</i>	Затраченное количество воды, <i>мМ</i>	Отношение воды к иоду	Примечание ^б
<i>мл</i>	<i>мМ</i>				
50	1 250	33,3	25,1	0,75	Светложелтый
20	500	33,5	25,0	0,75	"
10	250	31,5	24,0	0,76	"
5	125	31,5	24,0	0,76	"
2	50	33,5	25,4	0,76	"
1	25	31,5	26,5	0,84	Довольно темный
0	0	33,5	37,0	1,10	Темный

^а Выводы (без цифровых данных) были предварительно опубликованы в статье [5].^б Цвет в конечной точке при титровании реактива раствором воды в пиридине.

(по весу) раствора сернистого ангидрида в пиридине (40 *мМ*). После добавления различных количеств метанола смеси титро-

вали стандартным раствором воды в пиридине до исчезновения окраски, характерной для иода.

Отсутствие метанола не препятствовало исчезновению темно-бурого цвета иода при действии воды. Однако в отсутствие метанола количество поглощенной воды было иным; кроме того, заметное изменение окраски в конечной точке наблюдалось при молярном отношении метанола к иоду меньшем единицы, тогда как выше этого отношения изменение окраски в конечной точке было мало заметным. В отсутствие метанола количество поглощенной воды при титровании до конечной точки изменялось от 1 моля в тех случаях, когда воду добавляли к реактиву, и приблизительно до 2 молей в тех случаях, когда реактив добавляли к воде (см. табл. 4 и 5). В присутствии одного или большего числа молей метанола на 1 моль иода поглощалось 0,7—0,8 моля воды.

В реактиве оптимального состава водяной эквивалент остается постоянным, независимо от порядка смешения других компонентов, как это видно из следующих опытов. Раствор иода в пиридине смешивали с различными количествами метанола (в избытке). После добавления избытка сернистого ангидрида количество воды, поглощенной при титровании, изменялось от 0,7 до 0,8 моля воды на 1 моль иода. Такое же значение водяного эквивалента наблюдалось в тех случаях, когда иод добавляли к раствору сернистого ангидрида в пиридине и уже после этого добавляли избыток метанола; когда раствор сернистого ангидрида в пиридине добавляли к раствору иода и метанола; когда пиридин, иод и метанол смешивали и к ним добавляли сернистый ангидрид и когда к раствору пиридина, иода и сернистого ангидрида добавляли метанол.

Помимо обоснования правильности уравнений реакций (5—7), результаты приведенных опытов указывают, что для спиртового раствора стехиометрическое отношение компонентов соответствует следующей пропорции: $J_2 : SO_2 : 3C_5H_5N : CH_3OH$ — в отличие от отношения, отвечающего уравнению Фишера (4), согласно которому требуется 4 моля пиридина, а метанол совершенно не нужен.

После того как были установлены оптимальные соотношения составных частей реактива Фишера, явилась необходимость идентифицировать кристаллические вещества, содержащиеся как в активном, так и в «отработанном» растворе. Это было выполнено путем сравнения оптических кристаллографических констант, определенных для известных кристаллических соединений и для соединений, выделенных из реактива при различных условиях.

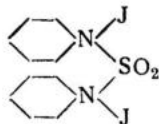
ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ, ВХОДЯЩИЕ В СОСТАВ РЕАКТИВА ФИШЕРА

Предполагаемые бинарные соединения в активном реактиве

В литературе содержится очень мало указаний относительно химической природы растворов иода и сернистого ангидрида в пиридине. Вначале предполагали, что активные составные части реактива присутствуют в виде комплексного соединения пиридина с иодистым сульфурилом, аналогичного хлористому ацетилпиридины, образуемому из хлористого ацетила и пиридина. Однако, согласно Меллору [7], иод и сернистый ангидрид в заметной степени не реагируют с образованием иодистого сульфурила по уравнению



Возможно, что в присутствии органических растворителей, входящих в состав реактива, это комплексное соединение и образуется, однако вплоть до настоящего времени не было достаточных оснований сделать вывод о существовании подобного соединения или тройного соединения



При растворении иода или сернистого ангидрида в пиридине выделяется довольно значительное количество теплоты. Однако при смешивании этих двух растворов изменение температуры ничтожно мало. Кроме того, из раствора эквимолекулярных количеств иода и сернистого ангидрида в избытке пиридина при частичном выпаривании осаждались кристаллы, которые при оптической идентификации оказались двуиодистым пиридином с примесью некоторых количеств соединения пиридина с серным ангидридом и иодистоводородного пиридина. При этом последние два соединения образовывались при реакциях в присутствии небольших количеств воды в пиридине.

Бинарные соединения пиридина с иодом и с сернистым ангидридом описаны в литературе, однако указания относительно их состава различны. Карлсон [8] получил бинарное соединение $\text{C}_5\text{H}_5\text{NJ}_2$ (т. пл. 62°), а также более богатое пиридином соединение $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{J}_2$ (т. пл. 53°). Шателе [9] сообщил о том, что ему удалось выделить соединение $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{J}_2$. Однако в присутствии воды, по его мнению, образуется гидрат $\text{C}_5\text{H}_5\text{NJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Авторы настоящей книги выделили только одно бинарное соединение при растворении иода в избытке безводного пиридина, а именно двуиодистый пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{NJ}_2$, который был получен при быстром

выпаривании раствора, содержащего 0,05 моля иода, приблизительно в 0,4 моля пиридина. Окрашенные в оранжевый цвет кристаллы этого соединения не очень устойчивы, особенно во влажной атмосфере, где они сначала частично расплавляются, после чего происходит отщепление пиридина и остается темнозеленое кристаллическое вещество. Оранжевые кристаллы довольно

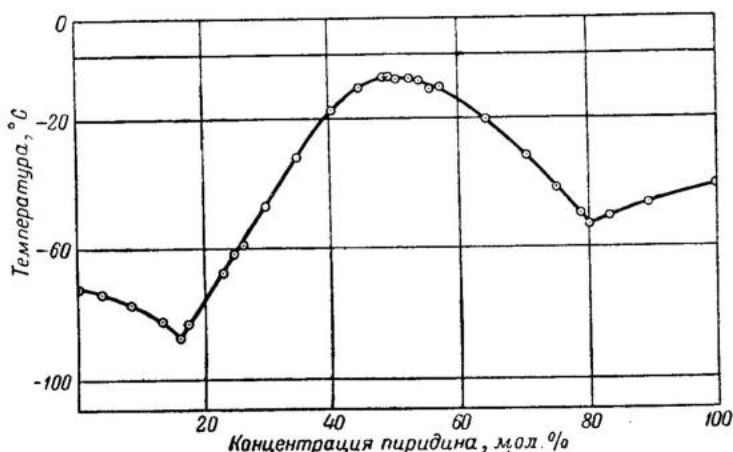


Рис. 1. Диаграмма состав — температура начала кристаллизации для системы сернистый ангидрид — пиридин [12].

устойчивы под парафиновыми углеводородами, под маслом Nujol* и даже под водой. Кристаллы двуиодистого пиридина растворяли в бензоле; при обработке раствора равным объемом сухого гексана в осадок выпадало первоначальное кристаллическое соединение. Это соединение осаждалось также при медленном добавлении равного объема воды к 20%-ному раствору иода в пиридине при перемешивании. Слишком быстрое добавление воды вызывало появление в растворе красной мути, образующейся, вероятно, в результате частичного разложения. При анализе кристаллов, осажженных гексаном, после удаления большей части гексана непрерывным током сухого воздуха (полное высушивание вызывает разложение), было обнаружено в результате титрования тиосульфатом 75,5% иода. Это значение хорошо согласуется со значением 76,3%, соответствующим формуле $C_5H_5NJ_2$ [5]. Формуле $(C_5H_5N)_2J_2$ соответствует 61,6% иода, а формуле $(C_5H_5N)_2J_3$ — 70,7% иода.

Темнозеленый кристаллический осадок, появлявшийся после выставления двуиодистого пиридина на воздух, плавился около

* Nujol — тяжелое парафиновое масло, применяемое при изготовлении красок и в медицине. — Прим. ред.

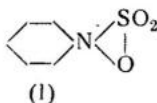
85°; количество иода в нем составляло 84,9%; соединение $C_5H_5NI_4$ должно содержать 86,5% иода. Периодид такого типа был получен [10] при смешении 15%-ного раствора иода в абсолютном этиловом спирте с несколькими миллилитрами сухого пиридина.

Состав бинарного соединения пиридина с сернистым ангидридом выражали как формулой $C_5H_5N \cdot SO_2$ [11], так и формулой $(C_5H_5N)_2SO_2$ [4]. Недавно Гофман и Вандерверф [12] сообщили данные относительно зависимости температуры плавления от состава для системы пиридин — сернистый ангидрид, которые подтверждают, что в этой бинарной системе существует только одно устойчивое соединение, а именно $C_5H_5NSO_2$ (рис. 1).

Указанная этими авторами температура плавления соединения $-7,4^\circ$ является слишком низкой по сравнению с ранее опубликованными [5] значениями (от $-4,4$ до $-4,8^\circ$).

Авторы этой книги наблюдали температуры плавления смесей пиридина и сернистого ангидрида, близких к составу этого соединения, и обнаружили, что соединение состава 1:1 имеет точку плавления, лежащую в интервале от $-4,4$ до $-4,8^\circ$; смесь же состава 2:1 плавится в пределах от -11 до -50° , что указывает на ее неоднородность. Подобным же образом смеси 1:2 и 0,8:1 плавятся в интервалах от -35 до -75° и соответственно от -9 до -14° . При охлаждении соединения пиридина с сернистым ангидридом смесью сухого льда с метанолом и при последующем постепенном нагревании оставалось заметное количество кристаллического вещества, не расплавившегося при комнатной температуре. Такое же явление наблюдалось после добавления до 5 мол. % воды. Эти кристаллы, вероятнее всего, имеют полимерную форму $(C_5H_5NSO_2)_n$ и, повидимому, идентичны с кристаллами, описанными Андре [11]. Описаны и другие комплексные соединения, в которых 1 моль сернистого ангидрида соединен с 1 молем амина, а именно: $C_6H_5N(CH_3)_2SO_2$ [13], $(C_3H_7)_3N \cdot SO_2$ [14], $(C_5H_{11})_3N \cdot SO_2$ [15], $CH_3C_5H_4N \cdot SO_2$ [12]; α - и γ -пиколины также образуют устойчивые соединения $2CH_3C_5H_4N \cdot 3SO_2$ и $CH_3C_5H_4N \cdot 2SO_2$ [12].

Пиридинсульфотриоксид

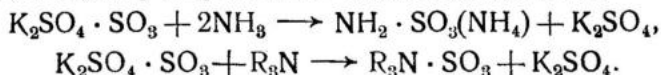


был получен как путем добавления пиридина по каплям к дымящей серной кислоте, так и по методу Баумгартена [6]:



Это соединение не очень устойчиво. Оно превращается в гидросульфат пиридина в присутствии горячей воды и в гидрометилсульфат пиридина, взаимодействуя с метанолом при комнатной температуре.

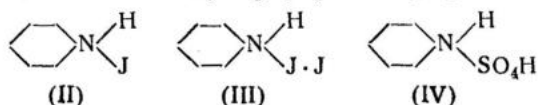
По Баумгартену [6], реакция пиросульфата калия с аминами, повидимому, имеет общий характер и протекает по следующему уравнению:



Предполагаемые соединения в отработанном реактиве

Был приготовлен и подвергнут классификации ряд пиридиновых соединений, которые могут находиться в отработанном реактиве Фишера. Кристаллы иодистоводородного пиридина (II) осаждались при смешении одинаковых объемов молярного раствора иодистоводородной кислоты в метаноле и молярного раствора пиридина в метаноле. Кристаллы устойчивы и, повидимому, не гигроскопичны.

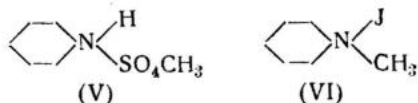
Гидропериодид пиридина (III) был получен из иода и гидроиодида пиридина по методу Траубриджа [16]:



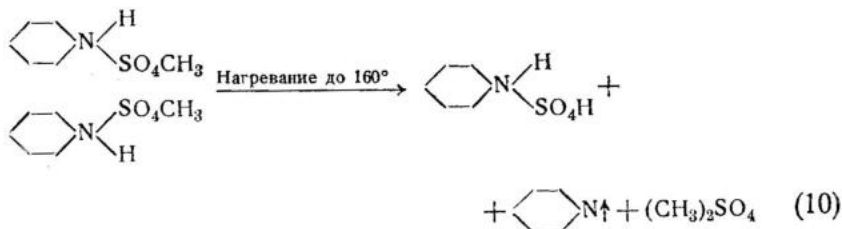
Гидросульфат пиридина (IV) был получен при смешивании 10 мМ концентрированной серной кислоты с 20 мМ пиридина и легком нагревании полученного прозрачного раствора в присутствии ксилола (в целях удаления воды) до тех пор, пока температура не достигала 160°. Пиридин испарялся, и при охлаждении получались кристаллы. Путем титрования с фенолфталеином для определения серной кислоты и последующего обратного титрования с бромфеноловым синим для определения пиридина было установлено, что в кристаллах содержатся эквимольные количества серной кислоты и пиридина [5]. Пикин [17] неожиданно обнаружил на кривой электрометрического титрования молярного водного раствора пиридина нормальным раствором серной кислоты перегиб, соответствующий образованию $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; перегиб же, который соответствовал бы $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2\text{SO}_4$, отсутствовал. В то же время полученные им результаты исследования тройной системы: пиридин — серная кислота — вода при 20° показали, что соединение, соответствующее соотношению 1:1, является единственной устойчивой твердой фазой. В последнем случае три компонента в различных соотношениях помещали в водяную баню на 2 часа при 20°. При выделении твердого соединения отбирали пробу жидкости и подвергали анализу на содержание серной кислоты путем титрования щелочью с фенолфталеином и обратного титрования серной кислотой с бромфеноловым синим для определения содержания пиридина. Состав твердой фазы находили после этого, проводя

соединительную линию на треугольной диаграмме состояния. В тех случаях, когда присутствовали две жидкие фазы, порции каждой из них анализировали путем титрования.

Гидрометилсульфат пиридина (V) был выделен после выпаривания бензольного раствора, содержащего немного больше 0,1 моля пиридина и 0,1 моля серной кислоты в метаноле. Блестящие белые пластинки, осаждавшиеся при этом, были устойчивыми на воздухе и не обнаруживали заметной гигроскопичности. Гидрометилсульфат пиридина при нагревании выше точки плавления вплоть до 150° испарялся, однако при 160° еще не кипел. При охлаждении выделялись кристаллы гидросульфата



пиридина; они образовывались в сиропообразном маточном растворе, вероятно, в соответствии с уравнением



Иодистый метилпиридиний (VI) был получен из пиридина и иодистого метила по методу Прескотта [18]. После перекристаллизации из горячего абсолютного этанола медленно нагреваемые белые кристаллы плавилась при 119° . Однако непосредственно перед окончанием плавления образовывались другие кристаллы, которые плавилась при 121° . Оба вида кристаллов, повидимому, представляют собой полиморфные модификации, причем та, которая имеет более низкую точку плавления, является устойчивой модификацией.

Идентификация кристаллических компонентов в активном и отработанном реактиве Фишера

Было получено достаточное количество данных о физических свойствах известных соединений для обеспечения идентификации в тех случаях, когда эти кристаллические вещества могли быть выделены из активного или из отработанного реактива. Эти данные приведены в табл. 9.

Таблица 9

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА [5]

Соединение	Температура плавл. ^а	Угол между оптических осей ^б	Оптиче- ский характер	Дисперсия	Примечание
$C_8H_5N \cdot J_2$	62	2 Na = $59 \pm 1^\circ$ 2 E = $96,5 \pm 1^\circ$	+	$r > v$, умеренная. Отчетливая го- ризонтальная дисперсия	Оранжевые пластинки, удлинение $\parallel \alpha$
$C_8H_5N \cdot J_4$	85				Дихроизм желтый до чер- ного, угол экстинкции $10 \pm 2^\circ$
$C_8H_5N \cdot HJ$	231 (медленно разла- гается при 195°)	Одноосный	—		Компактные бесцветные или бледножелтые кристаллы
$C_8H_5N \cdot HJ \cdot J$	193—195	Одноосный	+		$\omega + \varepsilon > 1,75$, плоскохризм желтый $\parallel \omega$, красно-корич- невый до черного $\parallel \varepsilon$
$C_8H_5N \cdot CH_3J$ (A) ^в	119	2 Na = $65 \pm 1^\circ$ 2 Ho = $140 \pm 10^\circ$ 2 Ha = $90 \pm 1^\circ$	—	$r > v$, умеренная	Удлинение (Vxo) $\wedge \beta 32 \pm 2^\circ$
$C_8H_5N \cdot CH_3J$ (B)	121		—	$r > v$, сильная	Удлинение (Vxo) $\parallel \gamma$
$C_8H_5N \cdot H_2SO_4$	101—105	2 Na = $51 \pm 1^\circ$	—	$r > v$, умеренная	$\alpha = 1,430 \pm 0,005$ ^б $\beta = 1,615 \pm 0,005$ $\alpha = 1,470 \pm 0,003$ $\beta = 1,690 \pm 0,003$
$C_8H_5N \cdot SO_3$		2 Ho = $135 \pm 10^\circ$	—		Иглы и пластинки, удлине- ние $\parallel \beta$
$C_8H_5N \cdot HSO_4CH_3$	112—117	2 Na = $24 \pm 1^\circ$ 2 Ho = $135 \pm 5^\circ$	—	$r > v$, умеренная	

^а Температура плавления после внесения поправок.^б Подробное относительно этой константы см. Брайтга [19]. Угол между оптическими осями и показатели преломления отнесены к линии Hg 5461 Å при $25 \pm 3^\circ$ C.
в Устойчивая модификация.

Кристаллические соединения были выделены из активного и отработанного реактивов Фишера содержавших пиридин, иод, сернистый ангидрид (но не содержавших метанола), после выпаривания раствора в вакууме с последующим высушиванием кристаллов в атмосфере азота. В активном реактиве в качестве основной составной части был обнаружен двуиодистый пиридин наряду с некоторыми количествами гидропериоксида пиридина, пиридинсульфотриоксида, гидросульфата пиридина и одного неидентифицированного вещества ($2\text{Na} = 28 \pm 10^\circ$, оптически положительное, $\gamma > \nu$ [19]). Присутствие пиридинсульфотриоксида $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$ подтверждает предположение о ступенчатом течении реакции (5—6). Заметные количества этого соединения были выделены в тех случаях, когда смесь иода, сернистого ангидрида и пиридина, взятых в стехиометрических соотношениях, медленно выливали на измельченный лед и перемешивали для предотвращения местного перегрева. В другом опыте, выливая концентрированный раствор Фишера, содержащий 10 молей метанола в расчете на 1 моль J_2 на лед, автором этой книги удалось выделить и идентифицировать промежуточное соединение — пиридинсульфотриоксида. И в этом случае идентификация также была основана на сравнении результатов оптических кристаллографических измерений с соответствующими величинами для соединений известного состава.

В обычном отработанном реактиве, полученном путем добавления к реактиву Фишера воды в количестве, достаточном для исчезновения окраски иода, основными соединениями являются иодистоводородный пиридин и гидрометилсульфат пиридина, а также небольшие количества гидросульфата пиридина и двух неидентифицированных соединений ($2\text{Na} = 38^\circ$, оптически отрицательное, $2\text{Na} = 43^\circ$, оптически положительное). Дальнейшее доказательство отсутствия заметного количества гидросульфата пиридина было получено путем обработки отработанного реактива Фишера кислым раствором хлористого бария; на холоду наблюдалось лишь слабое помутнение. Однако после кипячения отработанного реактива с концентрированной соляной кислотой получалось большое количество осадка непосредственно после добавления хлористого бария к охлажденной смеси. Из этого можно заключить, что практически весь сульфат в отработанном реактиве присутствует в виде иона метилсульфата SO_4CH_3^- , который медленно гидролизуеться сильными кислотами на холоду, но очень быстро при нагревании.

ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ, МЕШАЮЩИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯМ

Из уравнений (5) и (6) следует, что максимальное количество воды, вступающее в реакцию с 1 молем J_2 реактива Фишера, равно 1 молю. Однако такое теоретическое соотношение редко до-

стигается вследствие побочных реакций. Если учесть поправки на содержание воды в компонентах реактива, то можно считать, что обычно свежеприготовленный реактив эквивалентен приблизительно 80% теоретического. Однако на протяжении месяца его активность падает почти до 50%, а на протяжении 3 мес. она

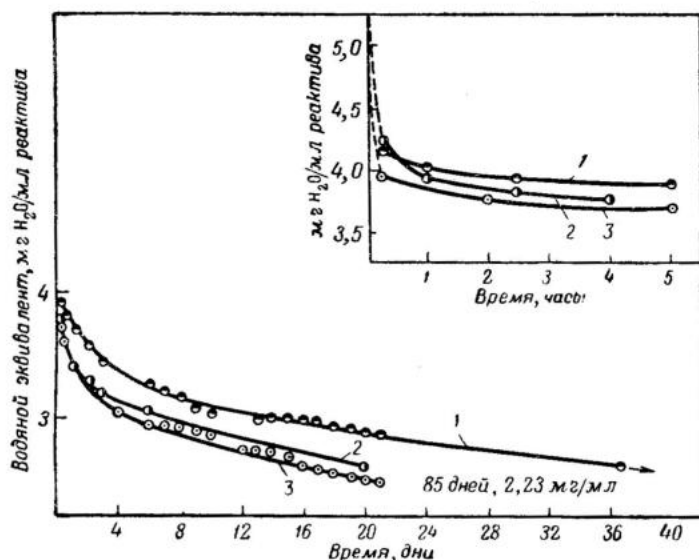


Рис. 2. Скорость разложения реактива Фишера.

1 — свежеприготовленный реактив; 2 — $J_2 + C_5H_5N$ в CH_3OH после стояния в течение 5 месяцев; SO_2 добавлено непосредственно перед определением титра; 3 — $J_2 + C_5H_5N$ в CH_3OH после стояния в течение 1 месяца; SO_2 добавлено непосредственно перед определением титра.

падает до 40% теоретического значения. Это показано графически на рис. 2, на котором представлены результаты титрования свежеприготовленного реактива раствором воды в метаноле через определенные интервалы времени. Первое титрование выполнялось в течение 15 мин. после прибавления сернистого ангидрида. С учетом поправок на содержание воды в компонентах растворов водные эквиваленты реактива Фишера оказались равными 84, 81 и 86% теоретического. Верхняя кривая (рис. 2) соответствует свежеприготовленному реактиву, в то время как две нижние кривые соответствуют реактиву (раствор иода и пиридина в метаноле), хранившемуся в течение определенного промежутка времени, к которому сернистый ангидрид прибавляли непосредственно перед первым титрованием. Аналогичные наблюдения были сделаны Олми, Гриффином и Вилкоксом [20], которые установили, что водной эквивалент их реактива никогда

не был выше 35%¹ величины, получаемой по уравнению Фишера.

Карлсон [8] отметил, что иод связывается пиридином, вероятно, с образованием иодопиридина. Потребление иода при этой реакции было подтверждено авторами настоящей книги, хотя, согласно их наблюдениям, реакция протекала в значительно меньшей степени, чем это было указано Карлсоном. В одном из опытов нормальный раствор иода в пиридине сохранялся при комнатной температуре. Через указанные интервалы времени содержание свободного иода определялось титрованием стандартным водным раствором тиосульфата:

Время, прошедшее после приготовления раствора	Общее количество присутствующего иода, %	Время, прошедшее после приготовления раствора	Общее количество присутствующего иода, %
0,25 часа . . .	100,0	23 часа	94,2
0,5 часа . . .	99,2	47 час.	93,4
6 час.	97,6	15 дней . . .	87,9

В отсутствие метанола в реактиве, представляющем собой раствор сернистого ангидрида и иода в пиридине, как содержание пиридина, так и общая кислотность с течением времени понижаются. Из такого свежеприготовленного реактива (без метанола), содержавшего составные части в обычных пропорциях и достаточное количество воды, добавленной для изменения окраски раствора, было отогнано из щелочного раствора 97% пиридина при нагревании до 100°. Количество пиридина, содержащегося в водной азеотропной смеси, устанавливалось путем ацидиметрического титрования с бромфенолом синим. Чтобы показать, что в дистиллате не было других летучих оснований (например, иодпиридина), остаток был переведен в пикрат. Оптические кристаллографические константы этого пикрата находились в точном соответствии с константами пикрата пиридина [21]. После хранения в течение 1 мес. при аналогичном анализе измененного реактива было обнаружено лишь 71% пиридина, что указывает на необратимое течение реакции, связанное, повидимому, с образованием производных иодпиридина. Значительное количество высококипящих соединений в виде бурого осмоленного вещества оставалось после перегонки в остатке.

Присутствие избытка метанола оказывает, повидимому, заметное влияние на течение этих побочных реакций, как это можно заключить на основании следующих опытов. Свежеприготовленный стандартный реактив Фишера, содержавший 28,2 г иода, 88 г пиридина, 220 мл сухого метанола и 15 мл жидкого серни-

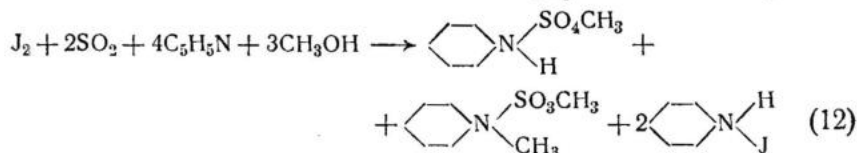
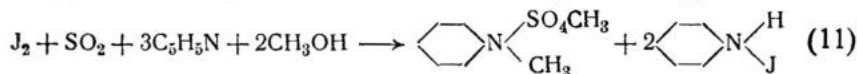
стого ангидрида, непосредственно титровали минимальным количеством воды (1,7 мл). Раствор охлаждали, после чего к нему добавляли раствор 35 г едкого натра в 250 мл воды и смесь подвергали перегонке. В ней было установлено присутствие свыше 99% (219 мл) метанола и 97% (85 г) пиридина от взятых количеств. Аналогичный реактив (160 мл), к которому, однако, сернистый ангидрид добавляли тремя месяцами ранее, обесцвечивали водой и обрабатывали так, как было указано выше. В исследованном растворе было установлено присутствие около 93% (102 мл) метанола и 90% (38 г) пиридина (от взятых количеств).

При перегонке с паром долго хранившегося реактива Фишера было получено незначительное количество дистиллата с очень острым запахом амина, напоминавшим запах пиперидина. Это соединение имело щелочной характер; оно легко восстанавливало перманганат калия, однако не образовывало кристаллического пикрата. Повидимому, то же самое летучее основание получалось и при перегонке иодистого метилпиридиния с водным раствором едкого натра. На этом основании было сделано предположение, что ион метилпиридиния присутствует и в долго хранившемся реактиве Фишера [5]. Основание неизвестного состава, вероятно, является N-алкилдигидропиридином, поскольку такие соединения, как известно, образуются при перегонке солей алкилпиридиния с концентрированными щелочами [22]. Таким образом, метанол, повидимому, препятствует иодированию пиридина. Это подтверждается тем фактом, что эффективность реактива не изменяется заметно во времени в отсутствие сернистого ангидрида (см. рис. 2). Для раствора иода и пиридина в метаноле, хранившегося в течение 5 мес. до добавления к нему обычного количества сернистого ангидрида (нижняя кривая), было обнаружено приблизительно то же самое значение водяного эквивалента, как и для свежеприготовленного основного раствора. Кроме того, независимо от времени хранения реактива почти весь иод можно было выделить в виде ионов иода. Таким образом, предположение Фишера [4] о том, что реактив при его хранении в плотно закрытых склянках утрачивает свою силу вследствие замещения водорода в пиридине на иод, является неосновательным. Равным образом и присоединение иода к пиридину не является установленным.

Сравнение результатов этих исследований с результатами исследований, проведенных в отсутствие метанола, показывает, что в обычном реактиве Фишера основные конечные продукты побочных реакций гидролизуются в щелочном растворе, в результате чего первоначально присутствовавшее количество метанола и пиридина остается неизменным.

Побочные реакции для реактива, содержащего метанол, как оказалось, связаны с процессом восстановления иода до ионов

иода, а также с образованием четвертичных солей метилпиридиния [5], возможно, в соответствии со следующими уравнениями:



Загрязняющие примеси в пиридине оказывают существенное влияние на скорость изменения реактива Фишера. Олми, Гриффин и Вилкоккс [20] указали на то, что некоторые образцы пиридина были причиной понижения устойчивости реактива. Кетинг

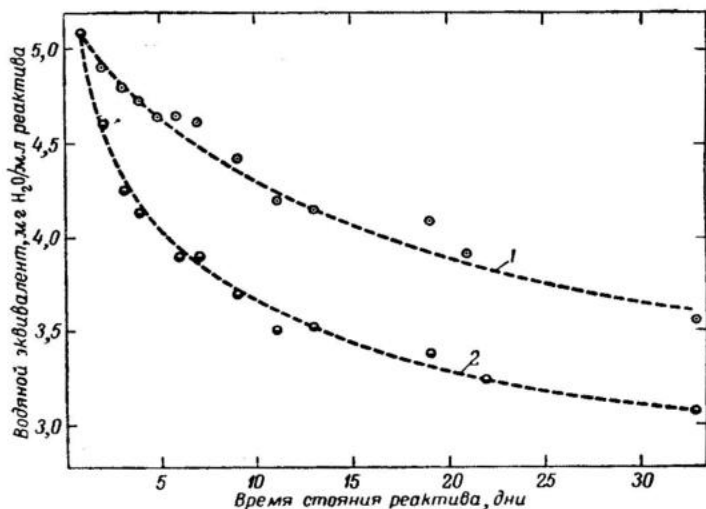


Рис. 3. Изменение титра реактива Фишера во времени [23].

1—технический пиридин; 2—химически чистый пиридин.

и Скотт [23] нашли, что реактив, приготовленный на техническом пиридине с широкими пределами температур кипения, медленнее изменяется при хранении, чем реактив, приготовленный на химически чистом пиридине, полученном из одного и того же исходного вещества. Их данные, представленные на рис. 3, показывают, что понижение титра было неравномерным, ибо отклонения от плавной кривой значительно больше, чем возможные экспериментальные ошибки. (Численные значения разностей между кривыми не являются абсолютными ввиду того, что ско-

рость изменения раствора не точно воспроизводима для ряда параллельных растворов, изготовленных из веществ одной и той же чистоты.)

Необычный случай небольшого изменения или почти полного отсутствия изменения реактива Фишера с течением времени был описан Эпли и Мак-Картером [24]. Их данные, представленные

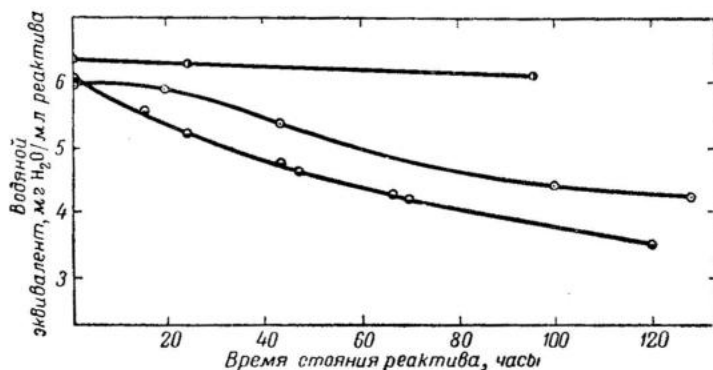


Рис. 4. Изменение титра продажного реактива Фишера [24].

на рис. 4, были получены с тремя различными образцами продажного реактива Фишера, из которых два обнаружили обычное медленное, но непрерывное изменение. Устойчивость, отмеченную для одного из препаратов, повидимому, не удавалось больше наблюдать у других растворов, приготовленных в лабораториях, а также у образцов продажного реактива.

В общем случае скорость разложения реактива Фишера понижается весьма быстро через несколько часов после его приготовления. В соответствии с этим было рекомендовано изготовление реактива за 24 часа (или еще ранее) до его применения [20, 24]. В тех случаях, когда промежуток времени между изготовлением и применением реактива меньше, необходимо часто проверять его титр.

Нет оснований предполагать, что время, требующееся для «созревания» раствора, может быть уменьшено путем повышения температуры. Нагревание до 60—70° в течение нескольких минут, повидимому, не оказывает влияния. При охлаждении цвет реактива изменяется нормально в процессе титрования его водой; для реактива, 1 мл которого эквивалентен 0,181 мМ воды, после нагревания было получено значение 0,180 мМ. В некоторых случаях нагревание производили до 50—60° для экстрагирования воды из нерастворимых материалов (см. гл. VI). Реактив также

применяли при пониженных температурах. Титрование успешно проводили даже при температуре -60° (см. гл. V и VI).

Реактив Фишера с обесцвеченным иодом проявляет тенденцию приобретать темную окраску при стоянии в сухом закрытом сосуде. Повидимому, в этих условиях иод медленно образуется вследствие окисления ионов иода, так как добавление дополнительного количества воды вызывает обесцвечивание раствора. В большинстве случаев этим изменением иода можно пренебречь, что подтверждается данными табл. 10. Образцы метанола и пиридина титровали до конечной точки, причем воду, растворенную в пиридине, добавляли в количестве, необходимом для того, чтобы едва обесцветить окраску иода, а затем закупоренные склянки оставляли стоять. После некоторого промежутка времени растворы подвергали обратному титрованию стандартным раствором воды в пиридине.

Таблица 10

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКРАСКИ ИОДА в 25 мл ОТРАБОТАННОГО РЕАКТИВА ФИШЕРА

Соединение	Взятое количество соединения, мл	Условия проведения опыта		Время, часы	Число мл воды в пиридине, необходимое для вторичного установления конечной точки
		температура, $^{\circ}\text{C}$	освещение		
Метанол	50	5	В темноте	18	—
		25	" "	18	—
		25	На свету	18	0,3
		60	" "	18	0,6
Пиридин	25	5	В темноте	18	Без изменения
		25	" "	18	0,05
		25	На свету	18	0,1
		60	" "	18	0,15

РЕАКТИВ ФИШЕРА ИЗМЕНЕННОГО СОСТАВА

Общие сведения

В качестве заменителей пиридина были применены многие другие азотистые органические основания, а вместо метанола — другие растворители. Фишер [4] утверждал, что вместо пиридина можно пользоваться анилином, а вместо метанола — бензолом. Однако в углеводородной среде конечные продукты часто оказывались нерастворимыми, что затрудняло определение конечной точки. Заваров [25] нашел, что вместо метанола для реакции Фишера с успехом может быть применен этанол.

Возможные заменители пиридина

Авторы настоящей книги совместно с Брайантом в более тщательном исследовании испытали в качестве заменителей пиридина многие органические амины, большинство которых описано в литературе [5]. Вопреки наблюдениям Фишера было установлено, что анилин непригоден в качестве заменителя пиридина: реактив, содержащий анилин, разлагается почти полностью в течение 24 час. Морфолин и триэтаноламин вызывают разложение реактива уже во время самого его изготовления. Хинолин и трибутиламин оказались подходящими заменителями, однако в случае алифатического основания, для того чтобы вызвать обесцвечивание реактива, очевидно, необходимо 4 моля вместо 3 молей пиридина (см. табл. 7 и 11). Диметиланилин оказался несколько более пригодным, чем анилин, однако и в этом случае реактив не отличался устойчивостью. Эти выводы были сделаны на осно-

Таблица 11

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В РЕАКТИВЕ ФИШЕРА ИЗМЕНЕННОГО СОСТАВА, НА РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ^а

№ п/п	Соединение	Взятое количество соединения		Взятое количество воды, мм	Затраченное количество воды, мм	Отношение воды к иоду
		мл	мм			
1	C ₆ H ₅ N	25	305	33,3	34,4	1,00
2	C ₆ H ₅ N	25	305			
	CH ₃ OH	2	50	33,3	27,3	0,82
3	C ₆ H ₅ NH ₂ . .	25	280	33,3	15,3 ^б	0,46
4	C ₆ H ₅ NH ₂ . .	15	160	33,3	20,6 ^б	0,62
5	C ₆ H ₅ NH ₂ . .	12,8	138	33,3	23,3	0,69
6	C ₅ H ₅ N	25	305	Образец обесцвечен перед добавлением воды		
	C ₆ H ₅ NH ₂ . .	15	160			
7	C ₉ H ₇ N ^в	25	195	Конечная точка не устанавливается		
8	C ₉ H ₇ N	25	195	—	—	—
	CH ₃ OH	25	625	33,3	34,4	1,03
9	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂ .	25	205			
	CH ₃ OH	25	625	33,3	23,1	0,69
10	(C ₄ H ₉) ₃ N . . .	50	240			
	CH ₃ OH	50	1 250	33,3	24,7	0,74
11	(C ₄ H ₉) ₃ N . . .	25	120			
	CH ₃ OH	25	625	33,3	22,2	0,67
12	(C ₄ H ₉) ₃ N . . .	15	73	Конечная точка не устанавливается		
	CH ₃ OH	25	625			

^а Выводы (без цифровых данных) были предварительно опубликованы в статье [5].

^б Мутножелтая окраска в конечной точке, во всех других опытах прозрачный раствор.

^в Хинолин.

вании титрования определенных количеств воды в метаноле реактивом, содержащим 42,3 г иода, 125 мл сухого азотистого основания и 25 мл жидкого сернистого ангидрида, разбавленных до 250 мл сухим метанолом. Для сравнения применяли соответствующий пиридиновый раствор.

Вторую серию опытов проводили с растворами, не содержащими метанола, с целью исключить его возможное влияние на результаты титрования. Взвешенное количество иода (8,45 г, 33 мМ) и 6,3 мл жидкого сернистого ангидрида растворяли в отдельности в 25 мл диметилформамида. Эти растворы смешивали, к смеси добавляли определенное количество основания и получившийся реактив непосредственно титровали стандартным раствором воды в диметилформамиде. Сравнительные данные для растворов, содержавших метанол и не содержавших метанола, представлены в табл. 11.

Анилин в количестве, большем 4 молей на 1 моль иода, проявлял тенденцию к выделению осадков при реакции Фишера, и в присутствии 15 мл или большего количества этого основания определение конечной точки представляло значительную трудность. Совершенно невозможно было различить конечную точку при применении одного только хинолина, однако в присутствии равного объема метанола желтая окраска в конечной точке была вполне отчетливой.

Возможные заменители метанола

Значительное число растворителей было испытано в качестве возможных заменителей метанола. Основным недостаток большинства из них заключается в том, что они не растворяют солей аминов, получающихся при действии воды, и тем в значительной степени затрудняют определение конечной точки.

Экспериментальные данные были получены тем же способом, что и при проверке применимости различных аминов. 25 мл диметилформамида, содержавших 33,5 мМ иода, смешивали с равным объемом пиридина, содержавшим около 6 мл сернистого ангидрида; к смеси тотчас же добавляли определенный объем испытуемого растворителя, и полученный раствор титровали стандартным раствором воды в диметилформамиде. Данные опытов представлены в табл. 12.

Конечные точки характеризовались яркооранжевым цветом, и их было несколько труднее определить, чем оранжево-желтую окраску, появлявшуюся в конечной точке в присутствии метанола.

Ввиду того что диметилформамид может оказывать некоторое влияние, подобный же ряд опытов был проведен со свежеприготовленными растворами иода и сернистого ангидрида в

Таблица 12

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В РЕАКТИВЕ ФИШЕРА,
НА РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ^a

Растворитель	Взятое количество растворителя		Взятое количество воды, мм	Затраченное количество воды, мм	Отношение воды к иоду
	мл	мм			
C ₂ H ₅ OH . . .	50	8,0	33,5	33,3	1,00
C ₂ H ₅ OH . . .	2	35	33,5	27,2	0,81
CH ₃ CN	50	980	33,5	38,6	1,15
CH ₃ CN	2	48	33,5	36,5	1,09
CH ₃ OH	50	1 250	33,5	28,2	0,84
CH ₃ COOH . .	50	870	33,5	31,9	0,95
CH ₃ COOH . .	2	35	33,5	36,8	1,10

^a Выводы (без цифровых данных) были предварительно опубликованы в статье [5].

пиридине, к каждому из которых было прибавлено по 50 мл одного из следующих растворителей: бензола, очищенного безводного диоксиана, ледяной уксусной кислоты, абсолютного этанола, ацетонитрила, диметилформамида, пиридина или метанола. Растворы титровали стандартным раствором воды в пиридине. При применении бензола или диоксиана водяной эквивалент после 24 час. приближался к величине соответствующей реакции (5) и составлял около 92% теоретического значения, в то время как при применении метанола водяной эквивалент по истечении того же самого промежутка времени составлял приблизительно лишь 50% теоретического. Однако вследствие нерастворимости конечных продуктов реакции Фишера в этих растворителях и образования осадков определение конечной точки было затруднительным. Кроме того, реактив в этих растворителях не отличался устойчивостью, так как за 24 часа растворы значительно темнели. Такое же поведение было замечено, хотя и в меньшей степени, при применении ледяной уксусной кислоты, ацетонитрила и пиридина. В пиридине реактив при стоянии часто приобретал темнозеленую окраску. В этаноле в некоторых случаях происходило образование осадка и конечную точку, т. е. темно-оранжевый оттенок, удавалось установить с большим трудом, чем более светлый оттенок, наблюдавшийся при контрольном опыте с метанолом. Применение диметилформамида не вызывало большинства упомянутых трудностей; окраска в конечной точке была несколько темнее по сравнению с окраской, получаемой при применении метанола. Все спиртовые растворители частично обуславливали направление реакции согласно уравнениям (6) и (7). Метанол и пиридин были приняты в качестве постоянных

компонентов реактива Фишера вследствие их относительной чистоты и доступности, а также устойчивости и легкости титрования реактивом, содержащим эти соединения. За немногими исключениями, все исследователи, пользовавшиеся реактивом Фишера, применяли преимущественно эти вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bunsen R., Ann., **86**, 265 (1853).
2. Reich F., Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauches bei den fiskalischen Hüttenwerken zu Frelberg, Freiberg, 1858.
3. Raschig F., Z. angew. Chem., **22**, 1182 (1909).
4. Fischer K., Z. angew. Chem., **48**, 394 (1935).
5. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., J. Am. Chem. Soc., **61**, 2407 (1939).
6. Baumgarten P., Ber., **59**, 1166 (1926); **64**, 1502 (1931); **64**, 1582 (1931).
7. Mellor J. W., A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. X, Longmans, Green, London, 1930, p. 676.
8. Carlsohn H., Ueber eine neue Klasse von Verbindungen des positiv einwertigen Iods., S. Hirzel, Leipzig, 1932.
9. Chatelet M., Ann. Chim. [11], **2**, 5 (1934).
10. Prescott A. B., Trowbridge P. F., J. Am. Chem. Soc., **17**, 859 (1895).
11. André M. G., Compt. rend., **130**, 1714 (1900).
12. Hoffmann K. R., Vander Werf C. A., J. Am. Chem. Soc., **68**, 997 (1946).
13. Bright J. R., Jasper J. J., J. Am. Chem. Soc., **63**, 3486 (1941).
14. Jasper J. J., Bright J. R., J. Am. Chem. Soc., **66**, 105 (1944).
15. Bateman L. C., Hughes E. D., Ingold C. K., J. Chem. Soc., **1944**, 243.
16. Trowbridge P. F., J. Am. Chem. Soc., **19**, 322 (1897).
17. Peakin F. H., J. Soc. Chem. Ind., **59**, 56 (1940).
18. Prescott A. B., J. Am. Chem. Soc., **18**, 91 (1896).
19. Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **60**, 1394 (1938).
20. Almy E. G., Griffin W. C., Wilcox C. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 392 (1940).
21. Mitchell J., Jr., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **65**, 128 (1943).
22. Meyer V., Jacobson P., Lehrbuch der organischen Chemie, B. II, T. 3, de Gruyter Berlin, 1920, S. 799.
23. Keating J. F., Scott W. M., Am. Dyestuff Repr., **31**, No. 13, Proc. Am. Assoc. Textile Chem. Colorists, 308 (1942).
24. Aepil O. T., McCarter W. S. W., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **17**, 316 (1945).
25. Заваров Г. В., Заводская лаборатория, **5**, 1314 (1936).

Глава IV

ОБЪЕМНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТИВА ФИШЕРА

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКТИВА ФИШЕРА

Для приготовления 9 л исходного реактива Фишера берут 762 г (3 моля) возогнанного химически чистого иода и помещают его в 9-литровую склянку из стекла пирекс с притертой пробкой; в эту склянку добавляют 2,4 л (29,7 моля) химически чистого пиридина ($< 0,1\%$ воды). Смесь встряхивают около 10 мин., до тех пор, пока иод полностью не растворится, после чего к раствору добавляют 6 л синтетического сухого метанола (предпочтительно с содержанием воды не более $0,05\%$). В этом виде раствор может храниться в течение продолжительного времени, так как до прибавления сернистого ангидрида его активность почти не изменяется (гл. III) [1]. Однородный исходный раствор оставляют стоять в течение нескольких дней до употребления, после чего 3 л его переносят в 4-литровый сосуд с притертой бюреткой, закрываемой стеклянной притертой пробкой. Этот сосуд охлаждают тающим льдом. Одновременно около 135 мл (3 моля) сернистого ангидрида конденсируется в сосуде, охлаждаемом смесью твердой углекислоты с метанолом, причем принимают меры, чтобы вместе с сернистым ангидридом не конденсировалась влага из атмосферы. Жидкий сернистый ангидрид быстро вливают при встряхивании в холодный раствор иода. Затем сосуд закрывают и оставляют стоять до достижения комнатной температуры. Уравняв давление газа внутри сосуда с атмосферным давлением (путем открытия на момент стеклянной пробки), раствор оставляют стоять на день или два перед употреблением. Полученный таким способом реактив приблизительно вдвое более концентрирован, чем реактив, описанный Фишером [2], но во всех прочих отношениях он сходен с ним.

Рекомендуемый способ приготовления основного реактива сберегает время благодаря более быстрой растворимости иода в пиридине по сравнению с его растворимостью в метаноле. Однако, как было указано в предыдущей главе, последовательность прибавления составных частей не оказывает влияния на свойства полученного реактива. Олми с сотрудниками [3] реко-

мендуют в качестве исходного долго сохраняющегося реактива пользоваться раствором сернистого ангидрида в пиридине, к которому метанол и иод добавляются лишь за день или за два до применения реактива. Такую же последовательность операций рекомендуют Вернимонт и Гопкинсон [4].

Методы Олми, Гриффина и Вилкокса [3], а также Вернимонта и Гопкинсона [4] являются типовыми для реактива Фишера других составов. Первые из упомянутых авторов пользовались «основным» раствором из 203 г (3,2 моля) жидкого сернистого ангидрида в 3785 мл (46,8 моля) пиридина. К 1359 г этого раствора добавляли 1786 г (2,26 л) метанола и 453,6 г (1,8 моля) иода. Окончательный реактив имел водяной эквивалент, приблизительно равный 5,3 мг воды на 1 мл реактива. Вернимонт и Гопкинсон растворяли 380 г (5,94 моля) газообразного сернистого ангидрида в 700 мл (8,9 моля) пиридина и затем добавляли дополнительно 1 л (12,7 моля) пиридина, 200 мл сухого метанола и 500 г (1,97 моля) иода. Этот реактив также имел водяной эквивалент, равный 5,3 мг воды на 1 мл реактива.

Добавление сернистого ангидрида к пиридину или к описанному выше исходному раствору сопровождается выделением значительного количества теплоты. Несмотря на то, что можно пользоваться как жидким, так и газообразным сернистым ангидридом, предпочтительнее применять первый из них. При пользовании газообразным сернистым ангидридом к выделяющейся теплоте добавляется теплота конденсации сернистого ангидрида, и поэтому необходимо сильнее охлаждать образующуюся смесь. Для сжижения 135 мл (192 г) сернистого ангидрида, необходимого для изготовления 3 л реактива, требуется всего 15 мин. В связи с тем, что обычно берется большой избыток жидкого сернистого ангидрида, объем его может быть определен с достаточной точностью даже в грубо калиброванных охлажденных мерных цилиндрах, опущенных в смесь из сухого льда с метанолом. Чтобы предотвратить нежелательное перегревание, следует добавлять сернистый ангидрид со скоростью, не превышающей 40 г в 1 час на 1 л раствора, первоначально находящегося при комнатной температуре [5].

Реактив, полученный описанным выше методом, обычно имеет первоначальный водяной эквивалент, равный $\sim 3,5$ мг воды на 1 мл реактива (при применении химически чистых исходных веществ). Присутствие воды в компонентах реактива, разумеется, снижает концентрацию активного иода на эквивалентную величину. Поэтому содержание воды в растворителях, которыми приходится пользоваться при изготовлении реактива, не должно быть выше 0,1% (эквивалентно приблизительно 1 г воды на 1 л). Присутствия нескольких граммов воды достаточно для того, чтобы реактив полностью потерял свою активность.

Фишер [2] сушил метанол путем его обработки свежееобезвоженным сульфатом меди с последующей перегонкой. Пиридин

оставляли стоять в течение нескольких часов с гидридом кальция, после чего пиридин отгоняли.

Иногда пиридин содержит значительные количества воды. Наиболее удобный и эффективный метод обезвоживания пиридина основан на удалении воды в азеотропной смеси с бензолом. Так, например, в лаборатории авторов пиридин, содержащий 1,2% воды, был высушен до содержания менее чем 0,01% воды путем добавления 10%-ного избытка бензола сверх того количества, которое требуется, чтобы удалить первоначально присутствовавшую воду, и путем последующей отгонки бензольно-водной смеси и избытка бензола [6a]. Перегонка самого пиридина, конечно, при этом не требуется, так как и бензольно-водная смесь и бензол кипят при значительно более низких температурах, чем пиридин.

Ниже приводятся данные о температурах кипения некоторых смесей:

Вещество	Т. кип., °С	Примечание
Бензольно-водная азеотропная смесь	69,3	Гетерогенная смесь; 8,9% H_2O
Бензол	80,1	
Пиридиново-водная азеотропная смесь	92,3	41% H_2O
Пиридин	115—116	

Метанол часто имеется в продаже в хорошо обезвоженном состоянии, но он отличается очень большой гигроскопичностью, и поэтому перед применением его следует испытывать на содержание воды во всех случаях, когда можно предполагать, что он поглотил воду из воздуха. Для абсолютирования метанол подвергают разгонке в колонне высотой около 180 см, заполненной стеклянными кольцами; содержание воды в дистиллате не превышает 0,02 — 0,05% [6]. Предварительная обработка обычными высушивающими веществами не дает преимуществ перед прямой перегонкой.

УСТАНОВЛЕНИЕ ТИТРА РЕАКТИВА

Хотя в результате побочных реакций активность реактива Фишера постепенно уменьшается, однако это обстоятельство вносит незначительное осложнение в работу, так как титр его легко проверить.

При любом методе титр реактива проверяют титрованием определенного количества воды. До тех пор пока в растворе имеется свободная вода, реактив, окрашенный в характерный цвет свободного иода, немедленно изменяет свою окраску до хроматно-желтого цвета. После того как вся вода прореагировала, иодная окраска реактива сохраняется.

При правильном приготовлении скорость изменения титра различных препаратов реактива Фишера оказывается почти одинаковой. После недели стояния реактива достаточно производить проверку титра при обычных анализах один раз в сутки. При анализах, требующих наибольшей точности, следует устанавливать водяной эквивалент реактива для каждой данной серии анализов.

Рекомендованное Фишером [2] применение метанола, содержащего определенное количество воды, оказалось наиболее удобным и точным методом проверки титра; порции по 10 мл раствора, содержащие около 150 мг воды, обыкновенно эквивалентны 40—80 мл реактива Фишера.

Приготовление стандартного раствора воды в метаноле

Для приготовления 1 л стандартного раствора сухую мерную колбу с притертой пробкой емкостью 1 л наполняют приблизительно на 900 мл сухим метанолом ($< 0,1\%$ воды) и помещают в водяной термостат (25°). В тот же термостат помещают меньшую колбу, содержащую около 200 мл метанола. Дистиллированную воду в количестве 15 г отвешивают и вливают в первую колбу; после того как содержимое колбы примет температуру термостата, объем жидкости в колбе доводят до метки путем добавления метанола из маленькой колбы.

Определение титра стандартного раствора воды в метаноле и титра реактива Фишера

Несколько проб по 25 мл сухого метанола и по меньшей мере две пробы по 10 мл (из калиброванной пипетки) того метанола, к которому была добавлена вода (стандартный раствор воды), переносят в сухие склянки и титруют раствором Фишера, для которого устанавливается титр. Если до титрования склянки не сохранялись в эксикаторе, то для внесения соответствующей поправки необходимо ввести в каждую склянку определенный объем какого-нибудь инертного растворителя, например сухого метанола, и потом вносить поправку соответственно количеству реактива, затраченного при титровании такого же объема растворителя в склянке того же типа.

Этот способ дает возможность внести поправку на малые количества воды на стенках самой склянки, находящиеся в равновесии с влагой воздуха. Склянки, высушенные при температуре в $110-130^\circ$ и охлажденные в эксикаторе, содержат очень малые количества воды ($< 0,2$ мг); если же они охлаждены не в эксикаторе, то содержание воды может составлять 0,6 мг (мерные колбы емкостью 100 мл), 1,2 мг (мерные колбы емкостью 250 мл), 1,6 мг (склянки для иода емкостью 250 мл), 4,5 мг (склянки для иода емкостью 500 мл) и 15,6 мг (склянки емкостью 1000 мл).

Титр проверяется с точностью до 0,1 мл. Вычисление общего содержания воды в стандартном растворе и одновременно водяной эквивалент реактива приводятся ниже. Для расчета введем следующие обозначения:

a — число миллилитров реактива Фишера, потребовавшихся для титрования метанола, при определении воды, адсорбированной на стенках склянки;

b — число миллилитров реактива Фишера, потребовавшихся для титрования 25 мл метанола и объема метанола, введенного в каждый сосуд для определения адсорбированной воды;

тогда $b - a = c$ — число миллилитров реактива Фишера, требующихся для титрования 25 мл метанола;

d — число миллилитров реактива Фишера, требующихся для титрования 9,85 мл метанола (величина d вычисляется по величине c ; для практических целей можно считать, что 10 мл стандартного раствора содержат 9,85 мл метанола и 0,15 мл воды);

e — среднее число миллилитров реактива, требующихся для 10 мл стандартного раствора (с поправкой на воду, адсорбированную стенками сосуда);

f — известное число миллиграммов воды, введенных в 10 мл стандартного раствора воды;

тогда $e - d$ равно числу миллилитров реактива, требующихся для f мг воды, а $f / (e - d) = g$ равно числу миллиграммов воды, эквивалентных 1 мл реактива Фишера.

Наконец, $f + (g \cdot d)$ равно числу миллиграммов воды, содержащихся в 10 мл стандартного раствора.

Стандартный водный раствор переносится в сухую литровую мерную колбу из стекла пирекс с притертой пробкой. Он может сохраняться в течение нескольких месяцев в водяном термостате при температуре в $25 \pm 1^\circ$ без сколько-нибудь значительного изменения концентрации воды. Два раствора, первоначально содержавшие 147,6 и 156,7 мг воды на 10 мл, в конце третьего и шестого месяцев соответственно содержали 148,1 и 158,7 мг воды.

Устойчивость стандартного раствора воды периодически проверялась путем одновременного определения водяного эквивалента реактива Фишера по отношению к стандартному раствору воды и по отношению к известному количеству воды [3—5].

Результаты Вернимонта и Гопкинсона [4], проверявших стандартный раствор, содержавший около 5 мг воды на 1 мл метанольного раствора, приве-

дены ниже. Эти данные являются средними из четырех отдельных определений, в которых максимальные отклонения от среднего значения составляют 0,6%, среднее отклонение равно $\sim 0,2\%$; первоначальное определение титра реактива Фишера было проведено по точно отвешенным количествам воды.

Время, прошедшее после приготовления стандартного раствора воды, дни	Содержание воды в стандартном растворе, мг/мл
1	5,24
12	5,23
42	5,26

Некоторые исследователи предпочитают проверять титр реактива не по стандартному раствору, а по взвешенным количествам воды (10—250 мг) [3, 4, 7—12].

Титр реактива определялся также [13] по этиловому спирту, содержавшему 5—8% воды, причем концентрация воды измерялась путем точного определения плотности спирта. Недавно для той же цели было предложено применять стабильные гидраты, в частности оксалат аммония [11] $(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ацетат натрия [14] $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, лимонную кислоту [6, 15] $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, алюминиево-калиевые квасцы [6] $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и сульфат закисного железа и аммония [6] $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После тщательного изучения всех этих твердых гидратов Уоррен [14] избрал в качестве стандарта тригидрат ацетата натрия. Обычные препараты этой гидратированной соли являются достаточно чистыми, негигроскопичными и исключительно хорошо растворимыми в спиртах и в реактиве Фишера. Что касается моногидрата лимонной кислоты, то он вследствие гигроскопичности требует специальной обработки путем сушки над обезвоженной лимонной кислотой [6].

ОБЪЕМНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ МАКРОМЕТОДЫ

Визуальное определение конечной точки

ПРИБОРЫ

Реактив Фишера легко поглощает воду из воздуха и реагирует с ней, что вносит заметную ошибку в определения воды при помощи этого реактива. Поэтому весьма существенно, чтобы реактив, хранящийся в бутылки и находящийся в бюретке, был надлежащим образом защищен от соприкосновения с влажным воздухом. Для этой цели применяют обычные лабораторные осушители — хлористый кальций и сульфат кальция. Весьма удобны автоматически наполняющиеся бюретки, изображенные на рис. 5 и 6, или бюретки, наполняющиеся со дна, изображенные на рис. 7. В обоих случаях установки сделаны полностью из стекла пирекс. Емкость бутылей, с которыми бюретки соединены при

помощи стандартных шлифов, равна 4 л. Кончики бюреток имеют внутренний диаметр 1 мм. Несмотря на то, что для заполнения бюреток такого типа можно пользоваться как засасыванием, так и нагнетанием, первый из этих способов является предпочтительным. При заполнении бюретки путем засасывания

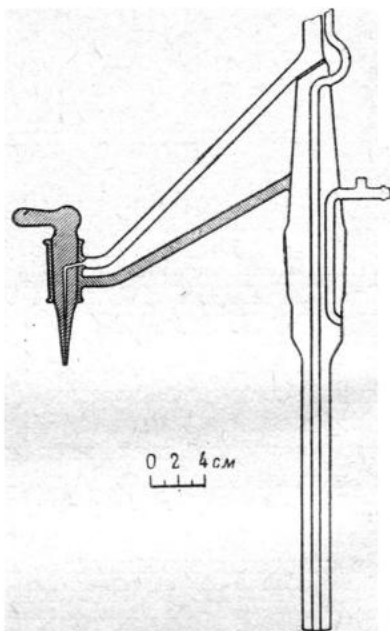
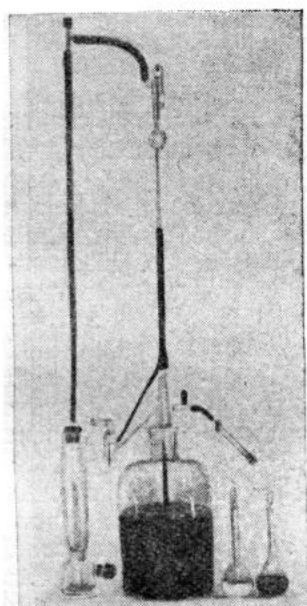


Рис. 5. Автоматическая бюретка на 50 мл для визуального титрования [6а].

через защитные осушительные трубки воздух проходит сравнительно медленно; наоборот, при заполнении бюретки путем нагнетания воздух проходит быстро.

Большая чувствительность реактива к влажному воздуху была отмечена еще Фишером [2]: «Реакция является настолько чувствительной, что образец, который был оттитрован до бурой конечной окраски, тотчас же изменяет свой цвет на желтый при легком вдыхании воздуха в колбу, содержащую раствор. Поэтому нет необходимости в поисках какого-либо лучшего индикатора». Таким образом, весьма существенно, чтобы при титровании растворы как можно меньше соприкасались с атмосферным воздухом и потому вместо открытых колб Эрленмейера, которыми пользовались некоторые исследователи, было предложено применять мерные колбы. Во время титрования узкая шейка мерных колб защищает кончик бюретки от влаги воздуха и в то же время позволяет производить постоянное перемешивание.

При титровании следует держать кончик бюретки все время внутри колбы, так как иначе реактив может поглотить из воздуха заметные количества воды. Образец, в котором определяется содержание воды, отвешивают или отмеряют при помощи пипетки

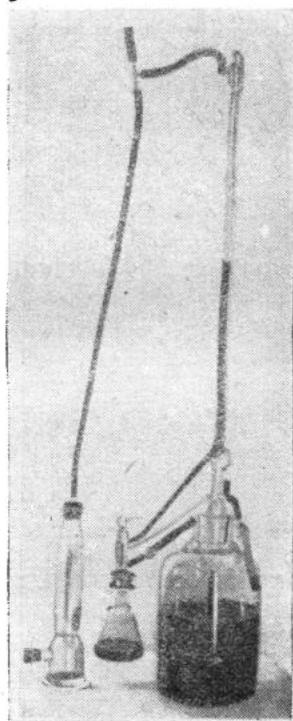
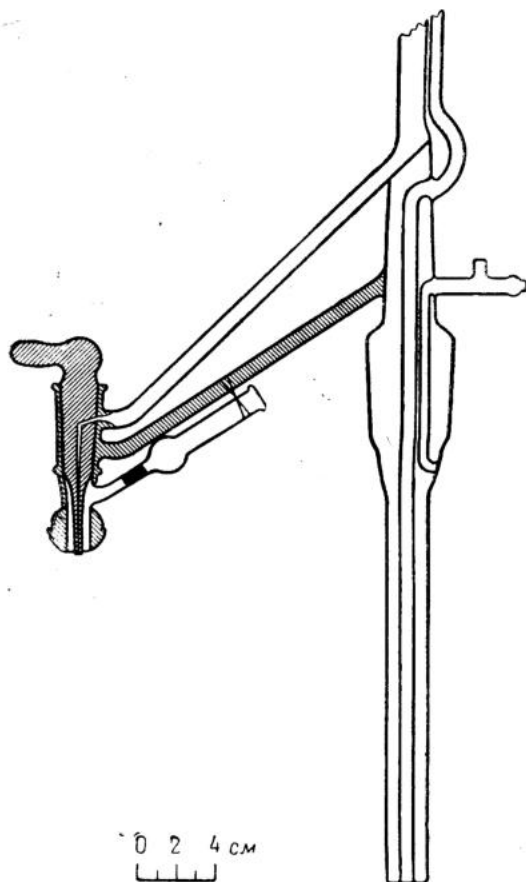


Рис. 6. Автоматическая бюретка на 50 мл для визуального титрования в изолированной системе [6а].

и вносят в сухую мерную колбу емкостью 100—250 мл, снабженную притертой пробкой (см. рис. 5 и 7).

Мерные колбы трудно высушивать. После ополаскивания водой, ацетоном и спиртом их приходится сушить в течение нескольких часов в сушильном шкафу при температуре 110—130°. Рекомендуется начинать высушивание колб в сушильном шкафу с вечера перед их употреблением на следующий день. Время сушки можно сократить, применяя продувание горячего воздуха.

При необходимости иметь полностью изолированную от влияния воздуха систему (для титрования малых количеств воды) можно пользоваться прибором, изображенным на рис. 6. Титрование проводят в колбе Эрленмейера емкостью 250 мл, к горлышку которой припаяна наружная часть стандартного сферического шлифа. Соответствующая внутренняя часть шлифа припаяна к основанию крана бюретки так, что носик бюретки

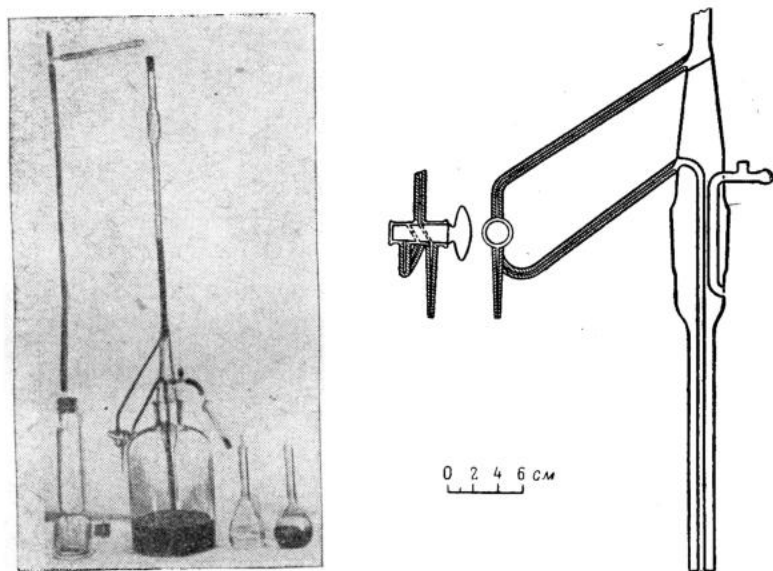


Рис. 7. Наполняемая снизу бюретка на 100 мл [6a].

кончается непосредственно ниже шлифа. Припаянная к крану отводная трубка соединяется с хлоркальциевой трубкой, которая привязывается к стеклянному стержню, укрепляющему кран. Специальные пружинящие зажимы, одевающиеся на шлиф, дают возможность встряхивать колбу во время титрования.

ТИТРОВАНИЕ

Образец, содержащий обыкновенно 50—250 мг воды, отвешивают или отмеривают пипеткой и помещают в колбу для титрования. Определенный объем сравнительно сухого инертного растворителя или диспергирующего вещества, например метанола, добавляют в колбу, и смесь титруют реактивом Фишера. При приближении к конечной точке, о чем можно заключить по уменьшению скорости исчезновения бурой окраски и по слабому изменению оттенка «отработанного» реактива от канареечно-жел-

того до хроматно-желтого цвета, реактив добавляют порциями по 0,1—0,2 мл до тех пор, пока буроватый цвет иода перестанет исчезать. Конечное изменение окраски от хроматно-желтого до красновато-коричневого цвета иода весьма отчетливо и воспроизводимо. После внесения поправки на содержание воды в растворителе узнают количество воды в анализируемом образце. В некоторых случаях, в частности при определении весьма малых количеств воды, желательнее предварительно оттитровать воду в растворителе до внесения в него исследуемого образца. Тогда при вторичном титровании можно определить содержание воды в исследуемом образце. Недостатком такого метода является необходимость двух титрований.

Достаточно лишь небольшой практики, чтобы научиться визуально определять конечную точку титрования. Каждый экспериментатор может приобрести необходимый опыт в течение нескольких часов. Можно рекомендовать при титровании пользоваться для сравнения двумя стандартными растворами («свидетелями») — одним, имеющим желтый цвет отработанного реактива, и другим, содержащим одну лишнюю каплю добавленного иода, что соответствует конечной точке титрования. Эти растворы легко приготовить из двух порций титруемого раствора. В первую порцию после титрования до появления бурой окраски добавляют небольшое количество влажного метанола, достаточное лишь для разрушения окраски свободного иода. Вторую порцию титруют до конечной точки и плотно закрывают.

Было рекомендовано [6] готовить для сравнения контрольный стандартный раствор иода с концентрацией $1/300$ н.; однако, это очевидно, является излишним, так как описанных выше «свидетелей» вполне достаточно.

Такой же метод может быть применен и к образцам, настолько сильно окрашенным, что при титровании их не удастся заметить нормальную конечную точку. При титровании первой порции такого раствора не следует стремиться выбирать оттенок, точно соответствующий конечной точке. Реактив добавляют до тех пор, пока не произойдет вполне отчетливое изменение окраски. После этого к титруемой пробе прибавляют каплю воды, вызывающую появление цвета отработанного реактива, на который наложена собственная окраска образца. Пользуясь этим раствором в качестве «свидетеля», удастся вполне точно определять содержание воды в других порциях.

Максимальная чувствительность при визуальном титровании достигается только в случае прозрачных, слабо окрашенных жидкостей. Поэтому целесообразно для экстрагирования небольших количеств воды из окрашенных растворов применять прозрачные жидкие вещества, растворяющие воду, но не растворяющие остальных компонентов исследуемого раствора.

Мильбергер с сотрудниками [16] предложил метод обратного визуального титрования. К образцу добавляется реактив Фишера в избытке, после чего раствор обратно оттитровывается стандартным раствором воды в метаноле, 1 мл которого эквивалентен приблизительно 2,5 мг воды, до достижения хроматно-желтого

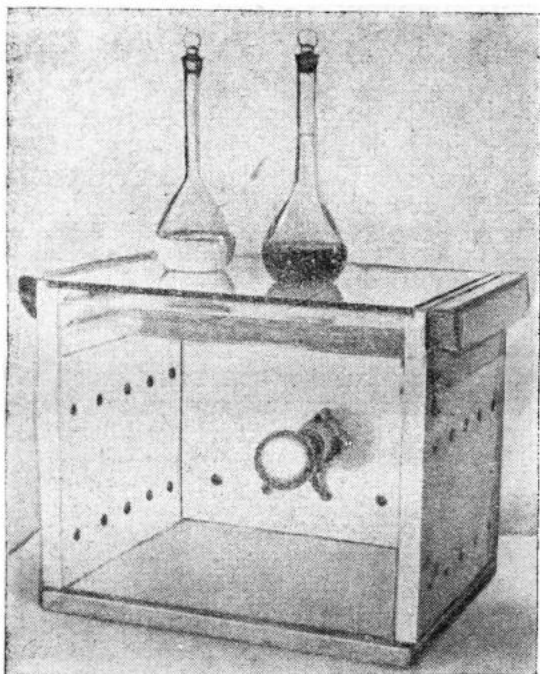


Рис. 8. Прибор для вертикального освещения лампой дневного света. Передняя стенка снята, и видно положение лампы и матовых стекол [6а].

цвета. Будучи вполне удовлетворительным, этот метод, однако, не обладает преимуществами по сравнению с прямым титрованием и требует применения дополнительной бюретки со стандартным раствором воды в метаноле.

Для обеспечения большей точности при титровании реактивом Фишера целесообразно применять специальное освещение. Для этой цели весьма удобны лампы дневного света с вертикальным или горизонтальным направлением светового потока, подобные тем, которые изображены на рис. 8 и 9. Лампы обоих типов могут быть смонтированы в стол, на котором производится титрование, как это показано, например, на рис. 10. Одним из преиму-

ществ такой установки является наличие источника света непосредственно под титруемым образцом. Лучшие условия освещения, обеспечивающие наибольшую чувствительность, заключаются в том, что титруемый раствор помещается на уровне глаза на фоне нормального рассеянного дневного света. Однако при этом непосредственно перед приближением конечной точки приходится отодвигать колбочку для титрования от края бюретки.

Визуальное наблюдение конечной точки при титровании имеет то преимущество, что этот метод допускает быстрое титрование

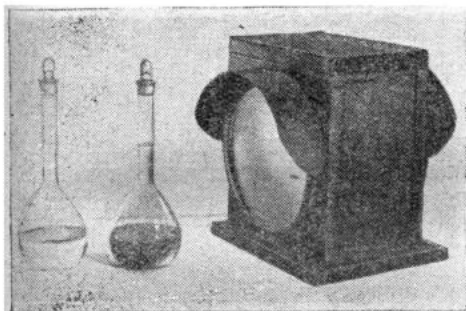


Рис. 9. Прибор для горизонтального освещения лампой дневного света [6а].

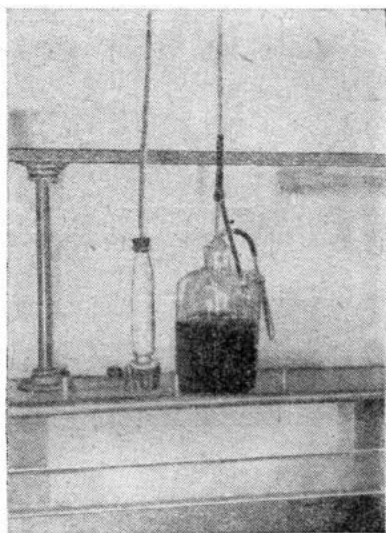


Рис. 10. Стол для титрования с комбинированным вертикальным и горизонтальным освещением [6а].

и требует только простейшей аппаратуры. Как правило, при повторных титрованиях результаты отдельных опытов отличаются друг от друга в пределах 0,2 мл, что приблизительно эквивалентно 0,5 мг воды. При содержании воды во взятой пробе, равной 125—200 мг, эти отклонения можно оценить в 0,1—0,2%. При меньших количествах воды требуется большая тщательность. Визуальное титрование нескольких миллиграммов воды может быть воспроизводимо с точностью до $\pm 0,1$ мл реактива Фишера, при условии, что соблюдены все обычные требования, принятые при точных объемно-аналитических определениях. Это положение может быть проиллюстрировано данными, приведенными в табл. 13. Эти данные были получены при повторных титрованиях нескольких различных объемов сухого метанола с применением мерных колб с притертыми пробками емкостью 100 мл для объемов метанола, меньших 50 мл, и емкостью 250 мл для других объемов образца [6а].

Таблица 13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В МЕТАНОЛЕ

Объем титруемого метанола, мл	Количество затраченного реактива Фишера, мл		Найденное количество воды	
	на всю пробу ^а	на 10 мл метанола	мг	вес. %
10	$0,30 \pm 0,00$	0,30	0,8	0,0095
25	$0,65 \pm 0,05$	0,26	1,7	0,0085
50	$1,25 \pm 0,10$	0,25	3,3	0,008
100	$2,45 \pm 0,05$	0,25	6,45	0,008
200	$5,00 \pm 0,10$	0,25	13,2	0,0085

^а Внесена поправка по контрольному опыту с 25 мл метанола, оттитрованным в колбах той же емкости.

Сравнение с методом гидролиза хлористого ацетила по Смит и Брайанту [17] показывает, что для малых количеств воды метод Фишера дает более точные результаты. При анализе как бензола, так и диоксана (табл. 14) производили по два определения, причем для каждого опыта брали по 50 мл образца [6а].

Таблица 14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ ПО МЕТОДУ ФИШЕРА И ПО МЕТОДУ С ХЛОРИСТЫМ АЦЕТИЛОМ

Соединение	Найденное количество воды, вес. %	
	по методу Фишера	по методу с хлористым ацетилом
Бензол	$0,0285 \pm 0,0005$	$0,027 \pm 0,001$
Диоксан	$0,004 \pm 0,000$	$0,003 \pm 0,001$

Электрометрические методы определения конечной точки

ПРИБОРЫ

При различных электрометрических методах определения конечной точки титрованием с помощью реактива Фишера применялись установки одного и того же типа. Олми, Гриффин и Вилкоккс [3] пользовались обычной колбой емкостью 150 мл с приспособленной к ней специальной бакелитовой пробкой, конической в своей нижней части и имеющей цилиндрическое расширение, позволяющее ее закреплять (рис. 11). В пробке были просверлены отверстия, в которые плотно входили электроды, кончик

бюретки и стеклянная мешалка, приводимая в движение мотором с регулируемым числом оборотов. Бюретку, снабженную трехходовым краном, присоединяли к бутылки с реактивом, надлежащим образом защищенным от соприкосновения с атмосферным воздухом. Кончик бюретки пропускали в колбу для титрования,

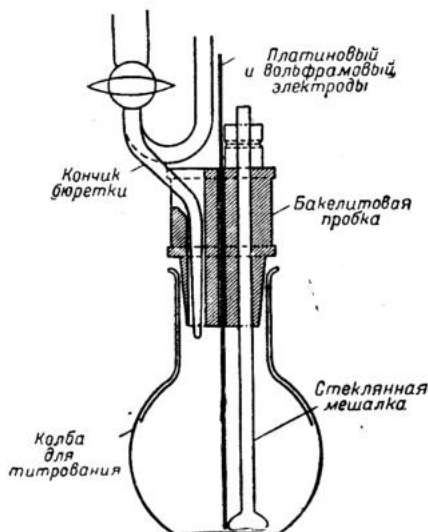


Рис. 11. Прибор для электрометрического титрования [3].

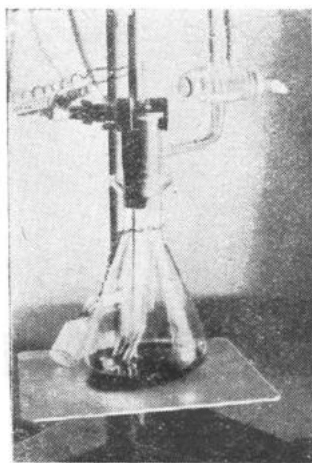


Рис. 12. Прибор для титрования [4].

немного ниже края пробки, во избежание смачивания бакелита при приливании реактива.

Прибор для титрования Вернимонта и Гопкинсона [4] (рис. 12), сходный с прибором Олми, Гриффина и Вилкокса, состоит из колбы емкостью 250 мл, в шлифованное горлышко которой плотно вставлена бакелитовая пробка. Через отверстия в бакелитовой пробке пропущены мешалка из нержавеющей стали, кончик бюретки и электроды. Приборы приблизительно того же типа применялись и другими исследователями [15, 18—20]. Корниш [15] перемешивал титруемый раствор, пропуская через него пузырьки углекислого газа. Кизельбах [21] предложил пользоваться видоизмененным прибором Вернимонта — Гопкинсона (см. рис. 12), сделанным целиком из стекла. В этом приборе применяются стеклянная мешалка и стандартные стеклянные шлифы для соединения с бюреткой. Зербан и Саттлер [22] применяли специально сконструированную для этой цели колбу со сферическим шлифом (рис. 13). В насадке, надеваемой на колбу при помощи упомянутого сферического шлифа, имеются

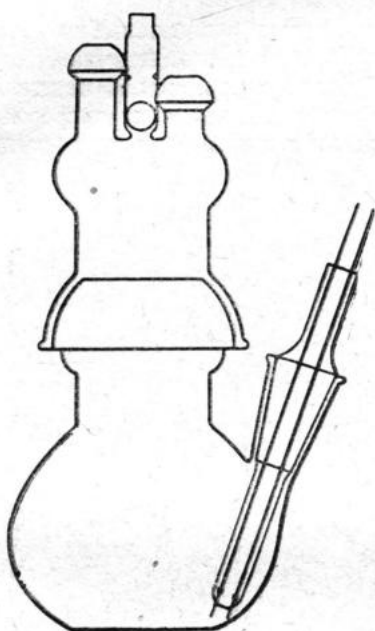


Рис. 13. Колба для электрометрического титрования [22].

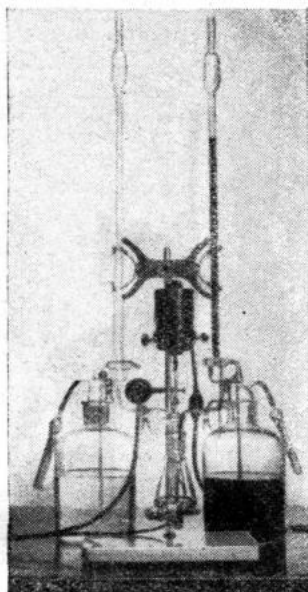


Рис. 14. Прибор для титрования [6а].

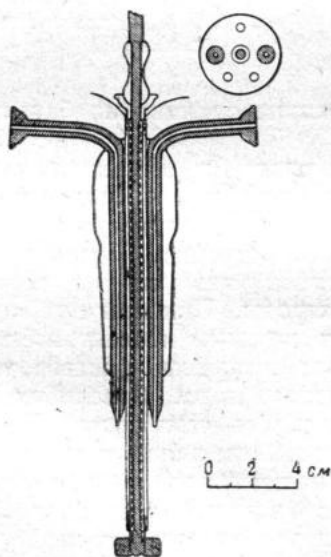
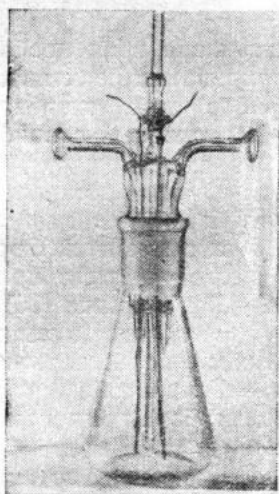


Рис. 15. Колба для титрования к прибору, изображенному на рис. 14 [6а].



два других меньших сферических шлифа, позволяющих соединять колбу с кранами бюреток, кончики которых имеют длину 16,5 см; через стеклянную боковую трубку со стандартным шлифом в колбу введены электроды, клапан в верхней части насадки позволяет выпускать из колбы избыток воздуха при впускании жидкости из бюретки. Перемешивание производится при помощи магнитной мешалки.

Прибор для электрометрического титрования, которым пользуются в своей лаборатории авторы этой книги [6 а] в тех случаях, когда не удастся определить конечную точку при титровании визуально, изображен на рис. 14. В основном этот прибор аналогичен другим приборам такого типа, но все соединения сделаны из стекла пирекс. Эрленмейеровская колба для титрования емкостью 250 мл, изображенная на рис. 15, снабжена пришлифованной стеклянной пробкой, в которую впаяны наконечники двух бюреток (соединяемых с самими бюретками при помощи сферических шлифов), трубка для выравнивания давления и электроды. В колбу входит мешалка, которая также снабжена сферическим стандартным шлифом, позволяющим плавно перемешивать раствор.

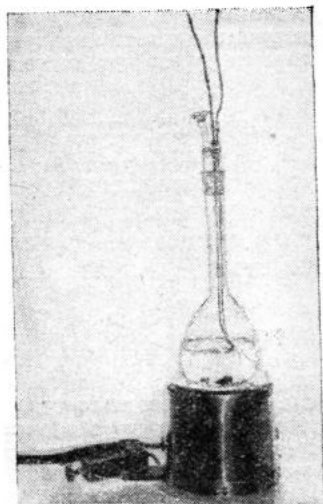


Рис. 16. Мерная колба для электрометрического титрования [6а].

Внешняя часть шлифа этой мешалки припаяна к пробке колбы для титрования. Через внутреннюю часть шлифа проходит длинный стеклянный стержень, снабженный на нижнем конце лопастями мешалки и соединенный в верхней части с мотором с регулируемым числом оборотов. Будучи смазан тонким слоем смазки для кранов, сферический шлиф герметически закрывает колбу вследствие небольшого давления, производимого мотором.

В случае необходимости отверстие, через которое при титровании выходит избыток воздуха, защищают хлоркальциевой трубкой. Стеклянная пробка имеет удлиненную форму, так что она легко может быть закреплена на штативе. В тех случаях, когда желательно пользоваться мерной колбой, например при определении количества воды после реакции, протекавшей при повышенной температуре, удобен прибор, изображенный на рис. 16 [6 а]. В пробке имеется единственный ввод для кончика бюретки. Для обеспечения непрерывного перемешивания применяется магнитная мешалка.

МЕТОД ОБРАТНОГО ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

В более ранних работах, посвященных электрометрическому титрованию реактивом Фишера, обычно создавали такие условия, при которых методом обратного титрования достигалась лучшая воспроизводимость результатов. В дальнейшем, однако, было показано, что такие же точные значения можно получить и методом прямого титрования, если в основном применять такую же аппаратуру, но при несколько отличных условиях. Методы прямого титрования будут рассмотрены ниже в этой главе.

Впервые электрометрическое титрование реактивом Фишера было описано Олми, Гриффином и Вилкоксом [3], которые с успехом пользовались методом потенциометрического титрования для определения конечной точки. Потенциометрическое титрование применимо в случае темных окрашенных растворов и является чувствительным методом.

Фишер был первым, указавшим на возможность применения электрометрического титрования для определения воды в жидкостях. Идея применения двух различных металлических электродов при потенциометрическом титровании принадлежит Хостеттеру и Робертсу [23], которые нашли, что при титровании закисного железа палладиевый электрод заменяет каломелевый электрод в качестве «электрода сравнения», а платиновый электрод служит при этом «индикаторным электродом». Эту идею впервые практически осуществили Виллард и Фенвик [24], которые для титрования закисного железа применили электроды из неодинаковых «инертных» металлов, а именно платиновый и вольфрамовый. Эти авторы исследовали также возможность применения двух платиновых электродов; в этом случае первоначальный сдвиг потенциала, возможно, вызван различием во внутренних напряжениях в свежевпаянной в стекло платине. Это предположение было сделано в связи с тем, что при последующих титрованиях не удавалось получить постоянную конечную точку. Виллард и Фенвик поэтому пришли к выводу, что так как с течением времени внутренние напряжения в электродах ослабевают, то при применении электродов из разных металлов резкое изменение потенциала, соответствующее конечной точке, вызывается поляризационными явлениями.

В другой работе, опубликованной одновременно с первой, Виллард и Фенвик [25] показали, что действие таких электродов зависит от реакций растворенных газов на их поверхности; металлический электрод функционирует в качестве газового электрода, и потенциал определяется, таким образом, величиной «упругости растворения» газа, адсорбированного электродом. В системе, состоящей из двух «инертных» металлических электродов, разность потенциалов, соответствующая конечной точке для окислительно-восстановительных реакций, зависит от различия растворимости газов в обоих металлах.

При дальнейших исследованиях Олми с сотрудниками [3] установил, что если платиновый и вольфрамовый электроды опущены в стандартный раствор воды в метаноле, титруемый реактивом Фишера, то в момент перемены окраски раствора наблюдается небольшое, но вполне отчетливое изменение разности потенциалов между электродами; при этом вольфрам становится более положительным по отношению к платине.

Вольфрамовый электрод очищают и делают более чувствительным, погружая концы вольфрамовой проволоки на 5—10 сек. в расплавленный азотистокислый натрий при температуре, немного превышающей температуру плавления этой соли [26]. В дальнейшем эту проволоку промывают в воде и высушивают путем погружения в ацетон или метанол. Этот процесс следует повторять всякий раз, когда проволока теряет свой блеск.

При проведении обратного титрования избытка реактива Фишера стандартным раствором воды в метаноле конечная точка

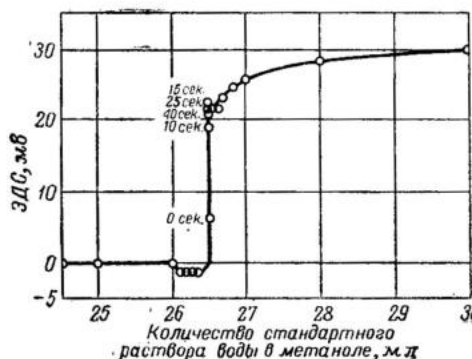


Рис. 17. Изменение разности потенциалов при потенциометрическом титровании реактива Фишера стандартным раствором воды в метаноле [3].

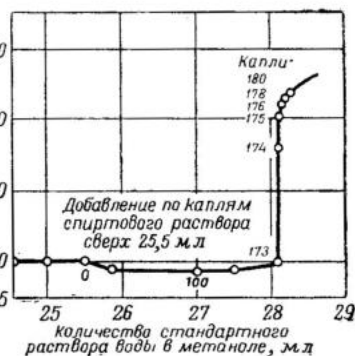


Рис. 18. Изменение разности потенциалов при потенциометрическом титровании реактива Фишера стандартным раствором воды в метаноле, прибавляемым по каплям [3].

является более отчетливой и воспроизводимой, чем конечная точка, определяемая визуально при прямом титровании образца реактивом Фишера [3].

Ход изменения потенциала показан на рис. 17. Данные, представленные на этом рисунке, получены на основании измерения кажущихся величин рН (перечислены на милливольты) при медленном добавлении метанола, содержащего 6,09 мг воды в 1 мл порциями в 0,1 мл к 30,20 мл реактива Фишера. Скорость приливания имеет существенное значение, так как для полного изменения потенциала требуется более чем 10 сек. При применении чувствительного измерителя рН можно установить, что изменение потенциала приблизительно наполовину от начальной величины происходит в течение 1 сек. после прибавления реактива.

На рис. 18 показано, насколько точно может быть определена конечная точка при электрометрическом титровании. Для титрования было взято 32,10 мл реактива Фишера. Раствор воды в метаноле сверх 25,5 мл прибавлялся по каплям. Резкое изменение потенциала происходило между 173 и 174 каплями. При

добавлении 1 капли в 1 сек. конечная точка может быть определена с точностью в 0,03 мл при обычной величине капель, вытекающих из бюретки; при скорости приливания около 5 капель в 1 сек. можно перетитровать раствор приблизительно на 0,1 мл, что соответствует (в данном примере) приблизительно 0,6 мг воды.

Подобное титрование требует применения чувствительного милливольтметра, мгновенно реагирующего на изменения разности потенциалов и дающего большое отклонение стрелки при изменении потенциала приблизительно на 20 мв в конечной точке. От электродов не следует отбирать тока, так как при этом они поляризуются. Олми с сотрудниками [3] отмечает, что для подобного титрования может быть применен любой катодный милливольтметр, так как он отличается высокой чувствительностью (20 мв соответствуют, по меньшей мере, половине всей шкалы), устойчивостью показаний и расходует неизмеримо малую часть тока, протекающего в цепи. Любой потенциометр, предназначенный для измерения рН, удовлетворяет этим требованиям. Численные показания прибора не имеют существенного значения, так как требуется только отметить момент резкого изменения потенциала.

Перед выполнением анализа установка для титрования укрепляется в надлежащем положении. Платиновый и вольфрамовый электроды присоединяют медными проводами к входным клеммам чувствительного потенциометра. Образец, содержащий 0,05—0,2 г воды, вносят в колбу для титрования. В нее же добавляют избыток реактива Фишера из бюретки, защищенной надлежащим образом от соприкосновения с влажным воздухом. Колба присоединяется к установке для титрования, и через отверстие в пробке колбы вводится конец бюретки, содержащей раствор воды в метаноле (см. рис. 11). Потенциометр устанавливается в таком положении, чтобы стрелка находилась в середине шкалы. При помощи мешалки, вращающейся с надлежащей скоростью, обеспечивается надежное перемешивание. Раствор воды в метаноле, содержащий 5—6 мг воды на 1 мл, быстро вводят (в случае слабо окрашенных растворов) до первых признаков изменения цвета раствора от бурого к оранжевому. В этот момент включают потенциометр, а дальнейшее прибавление раствора воды в метаноле производят по каплям. Когда количество добавленного раствора на 1 мл меньше количества, необходимого для достижения конечной точки, стрелка потенциометра начинает немного отклоняться от среднего положения. При дальнейшем титровании стрелка прибора отклоняется в сторону, противоположную своему первоначальному отклонению. Когда это случится, титрование можно считать законченным. Если это отклонение вызвано временным местным изменением

концентрации воды у электродов, то стрелка возвратится обратно и потребуются снова добавить несколько капель спиртового раствора. Постоянное отклонение стрелки означает, что конечная точка достигнута.

Скорость титрования в некоторой степени зависит от окраски образцов. Темноокрашенные образцы требуют более медленного и более тщательного обратного титрования. Типичный пример определения титра реактива Фишера путем титрования известных навесок воды приведен в табл. 15. Отношение водяных эквивалентов R должно определяться ежедневно. Так как содержание воды в метанольном растворе остается постоянным, то по этим данным может быть легко вычислен водяной эквивалент реактива Фишера.

Таблица 15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТРА РЕАКТИВА ФИШЕРА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ [3]

Взятое количество воды, г	Количество реактива Фишера, мл (А)	Затраченное количество стандартного раствора воды в метаноле, мл (В)	A/B (R)	Водяной эквивалент (мг/мл)	
				реактива Фишера	стандартного раствора воды в метаноле
	27,70	32,42	0,854		
	24,10	28,32	0,851		
	24,47	28,82	0,849		
	24,45	28,80	0,849		
			Среднее 0,850		
0,2017	40,29	2,47		5,29	4,50
0,2247	43,60	1,30		5,29	4,50

МЕТОД ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ «ДО ОСТАНОВКИ» *

Применив для определения воды метод титрования «до остановки» и используя при этом реактив Фишера, Вернимонт и Гопкинсон [4] показали, что этот метод «позволяет определять конечную точку при титровании неводных растворов с меньшими

* Термин титрование «до остановки» был предложен Фолком и Боуденом [27] для обозначения метода, при котором в конечной точке гальванометр приходит в нулевое положение. Эти авторы считали, что термин «конечная точка поляризации» мог бы быть более точным названием метода, но что при этом возможны недоразумения из-за наличия других поляризационных методов для систем с двумя различными металлическими электродами.

затруднениями, чем потенциометрический метод и с большей точностью, чем визуальный метод». Метод титрования «до остановки» получил широкое распространение, и в настоящее время он является, пожалуй, наиболее широко применяемым электрометрическим методом для установления конечной точки при анализах по Фишеру.

В своих исследованиях, касавшихся биметаллических систем, Виллард и Фенвик [25] нашли, что при применении поляризующего тока система электродов «платина-платина» позволяет установить более отчетливую конечную точку, чем система с одним металлическим электродом и чем биметаллическая система с электродами из разных металлов. Это было в дальнейшем подтверждено Ван-Наме и Фенвиком [28], которые нашли, что в поляризующейся системе «платина-платина», к которой приложен постоянный потенциал 0,2—0,5 в, разность потенциалов в растворе закисной сернокислой соли железа быстро понижается при прибавлении перманганата калия. Когда окислительный процесс приблизительно доходит до конца, разность потенциалов начинает возрастать и резко увеличивается при окислении последних следов ионов закисного железа, с тем чтобы снова начать понижаться при дальнейшем прибавлении перманганата. Это явление получило следующее объяснение.

Во время титрования сульфата закисного железа перманганатом калия раствор содержит заметные концентрации ионов как окисного, так и закисного железа. Ввиду того что «обратимость» системы из ионов закисного и окисного железа резко выражена, можно считать, что как анодная, так и катодная поляризация почти сведены к нулю. Следовательно, электроды не обнаруживают вовсе или обнаруживают лишь незначительную разность потенциалов. Когда титрование подходит к концу, ион закисного железа исчезает, между тем как перманганат-ион появляется в избытке, в результате чего возникает резкое повышение электродного потенциала. Деполяризующее действие иона окисного железа становится ничтожным, так что в конечной точке ни один из электродов не является в сколько-нибудь существенной степени деполяризованным. Однако при дальнейшем возрастании концентрации перманганат-иона заметно проявляется катодная деполяризация. При высоких потенциалах ион двухвалентного марганца вызывает анодную деполяризацию. Этот эффект снова уменьшает разность потенциалов после перехода конечной точки (рис. 19).

Явления, характерные для конечной точки, устанавливаемой при титровании «до остановки», в частном случае системы с двумя различными металлическими электродами были случайно замечены Фолком и Боуденом [27] при обычном электрометрическом титровании иода. Высокая точность определения конечной точки и простота требующейся аппаратуры побудили этих авторов детально исследовать и разработать новую электрометрическую методику. Схема прибора показана на рис. 20. На этой схеме B — батарея, R — реостат, G — гальванометр, C — сосуд для титрования, E, E — платиновые проволоочные электроды. Основное требование, предъявляемое к методу титрования «до остановки», противоположно условиям других методов, в которых применяются биметаллические системы; это требование заключается в том, что к электродам следует прилагать небольшую разность потенциалов. Малая разность потенциалов уравнивается электродвижущей силой поляризации обратного знака. Поэтому в цепи гальванометра никакого тока не протекает и гальванометр стоит на нуле. При таких условиях метод титрования «до остановки» применим для всех систем, в которых происходит резкий переход от поляризации (или деполяризации) хотя бы на одном электроде до полной деполяризации (или поляризации) на обоих электродах, совпадающей с концом реакции. Фолк и Боуден предположили, что «поляризация вызвана адсорбцией кислорода на аноде и адсорбцией водорода на

катоде и что анод поэтому может быть деполаризован действием соответствующего восстановителя, а катод — действием соответствующего окислителя».

При этом методе может реализоваться одно из трех условий [27]:

1) Поляризован один электрод. При титровании тиосульфатов или арсенитов иодом катод поляризован, а анод остается деполаризованным благодаря действию присутствующего восстановителя. В конце титрования первые появляющиеся следы избытка иода деполаризуют катод.

2) Оба электрода деполаризованы. При этом требуется, чтобы в растворе присутствовали одновременно окислитель и восстановитель, между которыми

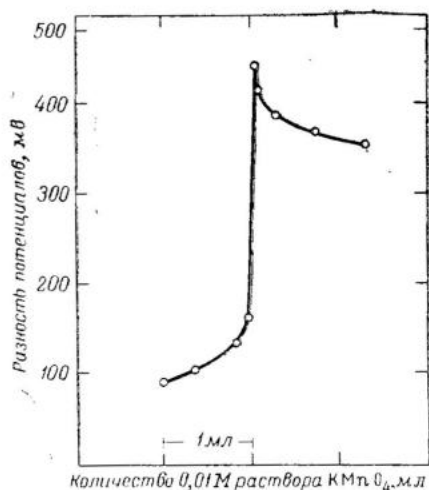


Рис. 19. Титрование раствора 0,08 М FeSO_4 перманганатом с поляризованными платиновыми электродами [28].

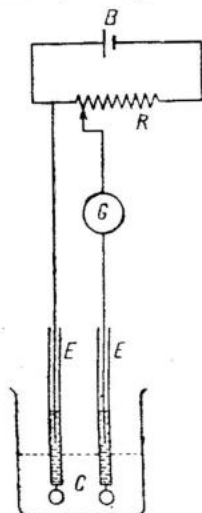


Рис. 20. Схема прибора для титрования «до остановки» [4, 27].

реакция не происходит (или реакция обратима). Примером такого случая может служить титрование иода тиосульфатом, при котором в конце реакции имеется небольшой избыток восстановителя, поляризующего катод.

3) Оба электрода поляризованы. В этом случае раствор в конечной точке должен обладать способностью деполаризовать оба электрода, как, например, при применении смешанных реактивов; таким образом, при этих условиях сильное основание можно титровать сильной кислотой, если в титруемом основании присутствуют небольшие количества иона иода и подходящего окислителя. При добавлении соответствующих реактивов третий случай может быть сведен к первому.

Таким образом, при этом методе по мере приближения к конечной точке стрелка гальванометра постепенно смещается. При достижении конечной точки стрелка гальванометра или останавливается на нуле, даже при прибавлении избытка реактива (случай 2), или останавливается в положении, отличном от нуля (случай 1 и 3).

По этому методу были успешно проведены многие окислительно-восстановительные титрования. Авторы, предложившие этот метод, применили его для титрования иода тиосульфатом или арсенитом натрия (и наоборот), для титрований оксалатов перманганатом (и наоборот) и для прямых титрований

тиосульфата перманганатом (и наоборот). Другие применения относятся к определению иона закисной меди [29], определению титра тиосульфата по иодистому калию [30], определению следов сероуглерода по методу иодометрического титрования этилксантогената [31], микротитрованию селена [32]. В последнем случае Вернимонт и Гопкинсон изготавливали электроды путем впаивания небольших петель из платиновой проволоки в трубочки из легкоплавкого стекла. Эту операцию следует производить весьма тщательно, так как микроскопические трещинки в стекле около места впаивания препятствуют успешному применению метода (см. рис. 20).

При методе титрования «до остановки» применяют два чистых платиновых электрода. Для изготовления таких электродов короткие отрезки платиновой проволоки приваривают к вольфраму, который позволяет осуществить плотный и свободный от напряжений впай электродов в стекло пирекс [6а]. Отрезки медного провода служат для присоединения электродов к электроизмерительной установке. Платиновые электроды могут быть очищены путем погружения их в горячую хромовую смесь.

Возможно применение такой же установки, что и при обычной потенциометрической схеме (см. рис. 20). При этом сопротивление R подбирается таким, чтобы разность потенциалов между платиновыми электродами, опущенными в реактив Фишера, составляла 10—15 мв; в этом случае через раствор будет протекать постоянный ток, достаточный для того, чтобы отклонить стрелку гальванометра почти на всю шкалу. При добавлении стандартного раствора воды в метаноле стрелка гальванометра все время остается смещенной вплоть до приближения к конечной точке. Когда почти весь свободный иод в растворе окажется восстановленным, гальванометр становится весьма чувствительным к каждой порции добавляемого раствора воды; в момент, соответствующий конечной точке, стрелка гальванометра резко останавливается на нулевом положении. Как показали наблюдения, прямое титрование образцов реактивом Фишера является менее чувствительным.

Рассматриваемый пример является вторым случаем соблюдения условий, при которых оба электрода остаются во время титрования деполаризованными (см. выше). Активный реактив Фишера всегда содержит, кроме свободного иода, также и ионы иода, т. е. окислительный и восстановительный агенты. В конечной точке, когда все количество иода восстановлено, ионы иода поляризуют катод, после чего прекращается прохождение тока и стрелка гальванометра возвращается к нулевому положению.

Точные измерения разности потенциалов при этом методе не нужны. Достаточно подобрать сопротивление таким образом, чтобы при состоянии, в котором оба электрода деполаризованы, стрелка гальванометра отклонилась почти на всю шкалу.

Точность и воспроизводимость определения воды по этому методу были проверены путем титрования известных количеств раствора воды в метаноле [4]. В одной серии опытов в колбы для

титрования, содержавшие по 10 мл метанола, вводили отвешенные количества воды. После добавления избытка реактива Фишера (появление неизменяющейся окраски, характерной для иода) раствор обратно оттитровывали стандартным раствором воды в метаноле по методу титрования «до остановки»; результаты представлены в табл. 16.

Таблица 16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В РАСТВОРЕ ВОДЫ В МЕТАНОЛЕ ПО МЕТОДУ ТИТРОВАНИЯ «ДО ОСТАНОВКИ»^а[4]

№ опыта	Количество реактива Фишера, мл	Количество стандартного раствора воды, затраченного при обратном титровании, в мл	Количество воды, найденной в анализируемом растворе, в пересчете на количество стандартного раствора ^б	Количество воды в анализируемом растворе, мг		
				найденное	вычисленное в	разность
1	5,00	6,20	0,70	3,7	3,7	0,0
2	5,00	6,20	0,70	3,7	3,7	0,0
3	8,00	6,60	4,43	23,7	23,3	+0,4
4	8,00	6,40	4,63	24,7	24,4	+0,3
5	10,00	4,55	9,24	49,3	50,1	-0,8
6	15,00	8,30	12,38	66,1	65,5	+0,6
7	15,00	6,85	13,83	73,9	74,0	-0,1
8	20,00	9,05	18,53	99,0	99,1	-0,1
9	20,00	4,20	23,38	124,8	125,6	-0,8
10	25,00	7,55	26,93	143,8	144,3	-0,5
11	25,00	6,00	28,48	152,1	152,5	-0,4
12	30,00	5,70	35,67	190,5	191,6	-1,1

^а Стандартный раствор воды в метаноле содержал 5,34 мг H₂O на 1 мл.

^б Данные этой графы вычислены по формуле $(V_1R - V_2)$, где V_1 —объем раствора Фишера в миллилитрах (2-й столбец), V_2 —объем стандартного раствора воды в метаноле в миллилитрах (3-й столбец), $R = \frac{1,379 \text{ мл стандартного раствора воды}}{1 \text{ мл реактива Фишера}}$.

^в Сумма добавленной воды и воды, содержавшейся в 10 мл метанола.

В другой серии опытов [4] известные навески воды разбавляли сухим метанолом точно до 100 мл. Различные порции этого раствора вносили в колбу для титрования и подвергали анализу, как указано выше. Результаты этих анализов представлены в табл. 17.

Данные, приведенные в табл. 16 и 17, указывают на высокую степень точности и воспроизводимости при определении количеств воды в интервале 4—200 мг.

Мак-Кинни и Холл [18] применили для титрования «до остановки» прибор, более простой по сравнению с прибором Серфасса [33], приспособленный для титрования по Фишеру, в котором гальванометр заменен катодной лампой типа «магического глаза» (рис. 21). Колба для титрования снабжена бюреткой, стеклянной мешалкой и двумя платиновыми электродами, присоединенными к электронизмерительной схеме. К электродам приложена неболь-

Таблица 17

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В РАСТВОРАХ ВОДЫ В МЕТАНОЛЕ ПО МЕТОДУ ТИТРОВАНИЯ
„ДО ОСТАНОВКИ“

Навеска анализируемого раствора, г	Количество реактива Фишера, мл	Количество стандартного раствора воды, затраченного при обратном титровании, мл	Количество воды, найденной в анализируемом растворе, в пересчете на количество стандартного раствора ^а	Количество воды в анализируемом растворе, %	
				найденное	вычисленное
19,8	10,00	6,90	2,29	0,06	0,06
19,8	10,00	6,80	2,39	0,06	0,06
19,8	15,00	5,45	8,33	0,22	0,22
19,8	15,00	5,45	8,33	0,22	0,22
7,92	15,00	5,80	7,98	0,53	0,525
7,92	15,00	5,75	8,03	0,53	0,525
1,580	20,00	2,90	15,48	5,13	5,02
1,575	20,00	2,85	15,53	5,17	5,02

^а Стандартный раствор воды в метаноле содержал 5,24 мг H₂O на 1 мл.

^б См. соответствующее примечание к табл. 16; $R=0,919$ мл.

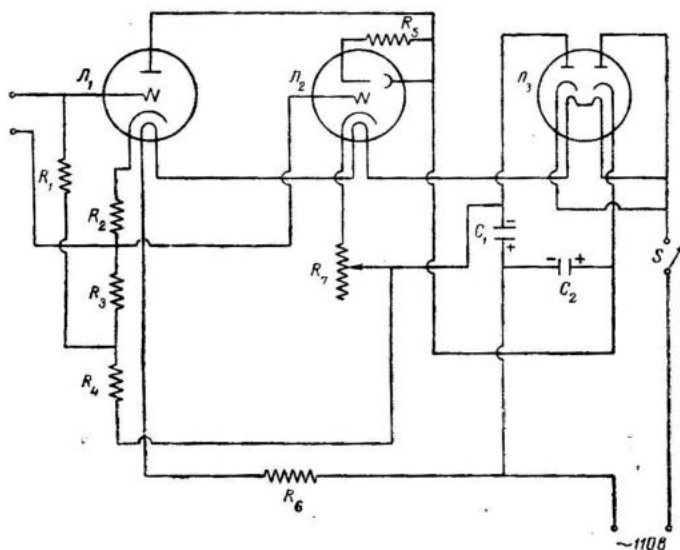


Рис. 21. Схема прибора для электрометрического титрования [18].

R_1 —постоянное сопротивление 100 000 ом, 0,5 Вт; R_2 , R_3 —постоянное сопротивление 1 000 ом, 1 Вт; R_4 —постоянное сопротивление 25 000 ом, 1 Вт; R_5 —постоянное сопротивление 500 000 ом, 1 Вт; R_6 —сопротивление 350 ом; R_7 —сопротивление 25 000 ом; $Л_1$ —лампа 6F5; $Л_2$ —лампа 6Е5; $Л_3$ —лампа 6Н6; S —однополюсный выключатель; C_1 , C_2 —электролитические конденсаторы 4 мкФ, 450 в.

шая поляризующая разность потенциалов, регулируемая и уси-
ливаемая при помощи лампы 6F5. Усилитель соединен с лампой

6Е5, служащей индикатором. Установка присоединена к сети переменного тока 110 в через лампу 6Н6, действующую в качестве выпрямителя — удвоителя напряжения.

В первоначальной схеме Серфасса [33] выпрямитель не применялся в качестве удвоителя напряжения, что допускало питание установки как переменным, так и постоянным током. Хотя описанная выше установка и не может быть присоединена к цепи постоянного тока, но она дает для питания усилителя и катодного индикатора (лампы 6Е5) постоянный ток с напряжением приблизительно 250 в; преимуществом этой схемы является также возможность получить более яркую флуоресценцию антикатада лампы 6Е5.

При работе с описанной установкой поляризующее напряжение изменялось от величины, меньшей чем 1 мв, в начале титрования до величины около 15 мв в конечной точке; при этом ток, равный вначале приблизительно 5 мка, становился практически равным нулю в конечной точке. Первоначально прилагаемое напряжение отличалось от напряжения, указываемого Вернимонтом и Гопкинсоном [4], которые подводили около 10 мв. Однако соотношение токов сохраняло примерно один и тот же порядок величины.

При титровании образец, содержащий 50—150 мг воды, вводят в специальный сосуд для титрования. Туда же вводят реактив Фишера с избытком в 1—2 мл. Схема настраивается очень тщательно до положения, когда «магический глаз» становится полностью открытым (регулятор настройки не должен быть повернут дальше этой точки). Стандартный раствор воды в метаноле, содержащий около 4 мг воды на 1 мл, добавляют со скоростью 1—2 капли в 1 сек. до тех пор, пока «глаз» не начинает закрываться. После этого интервал времени между последовательными добавлениями реактива увеличивают и продолжают приливать последний по каплям до достижения конечной точки. Вблизи конечной точки между моментом введения капли метанольного раствора и моментом полного закрытия «глаза» проходит от 3 до 5 сек. Такое отставание момента максимальной поляризации характерно для всех электрометрических методов с применением титрования по Фишеру.

Воспроизводимость результатов, получаемых по этому методу, лучше, чем воспроизводимость по другим методам. В табл. 18 сведены результаты анализов одинаковых объемов метанола, содержавших 11,7 мг воды, к которым были добавлены отвешенные количества воды. Схемы, аналогичные описанным выше, широко используются аналитиками, применяющими электрометрические методы [5, 6, 9].

Применение чувствительного микроамперметра позволяет упростить схему и использовать в качестве источника питания обычный полуторавольтовый сухой элемент [11]. Авторы этой

Таблица 18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В МЕТАНОЛЕ ПО МЕТОДУ
ТИТРОВАНИЯ „ДО ОСТАНОВКИ“ [18]

Количество прибавленной к метанолу воды, мг	Общее коли- чество воды, мг	Найденное количество воды, мг	Разность, мг
56,5	68,2	67,3	—0,9
47,7	59,4	59,5	+0,1
55,0	66,7	66,8	+0,1
139,1	150,8	151,3	+0,5
121,4	133,1	132,3	—0,8
123,2	134,9	134,3	—0,6
168,2	179,9	179,5	—0,4
184,6	196,3	196,4	+0,1

книги [6а] с успехом пользовались для электрометрического титрования схемой, при которой полуторавольтовый сухой элемент, потенциометр с сопротивлением 100 000 ом и чувствительный микроамперметр, были соединены так, как показано на рис. 20 [6а]. При помощи потенциометра подбиралось такое значение подаваемого напряжения, чтобы в присутствии избытка реактива Фишера стрелка миллиамперметра отклонялась приблизительно на $\frac{3}{4}$ шкалы (вся шкала соответствует 20 мка). При таком положении в конечной точке ток практически падал до нуля. В случае применения микроамперметра, так же как и при других измерительных приборах, требовались интервалы времени в несколько секунд для завершения всех процессов вблизи конечной точки после прибавления капли раствора. При тщательной работе конечная точка могла быть воспроизведена с точностью до 0,05 мл реактива Фишера, что эквивалентно 0,12 мг воды. Для соответствующего перехода при прямом титровании по Фишеру (т. е. переход от положения стрелки на нуле до ее отклонения примерно на 70% шкалы) требовалось около 0,4 мл реактива. Эти данные согласуются с наблюдениями других исследователей [3, 4].

МЕТОД ПРЯМОГО ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Хотя большинство исследователей считает, что метод обратного титрования, т. е. добавление избытка реактива Фишера с последующим обратным титрованием раствором воды в метаноле, дает более точные и воспроизводимые результаты, однако некоторые авторы предложили методы прямого титрования, при которых, вопреки мнению, можно получить результаты с такой же высокой степенью точности [15, 19, 20, 22]. Хейнеман [19] описал потенциометрическую установку со стеклянным и платиновым электродами, предложенную Ликкеном и Тюмлером [34]. Стеклян-

ный электрод служит электродом сравнения, а платиновая проволочка — индикаторным электродом. В остальном прибор Хейнемана подобен прибору Олми, Гриффина и Вилкокса [3]; в нем также для установления конечной точки применяется потенциометр, обычно употребляемый при измерении рН. При помощи этого прибора было показано, что конечная точка определяется одинаково точно независимо от того, производится ли титрование раствора непосредственно реактивом Фишера или сначала добавляется избыток реактива Фишера, а затем производится последующее обратное титрование стандартным раствором воды в метаноле. Конечная точка при этом характеризуется резким изменением потенциала, который становится стабильным через 10—15 сек.

МЕТОД ПРЯМОГО ТИТРОВАНИЯ «ДО ОСТАНОВКИ»

Картер и Вильямсон [20], Корниш [15] и Кизельбах [21] описали методы прямого титрования «до остановки», основанные на значительном возрастании разности потенциалов между платиновыми электродами. В установке Картера—Вильямсона (рис. 22, а)

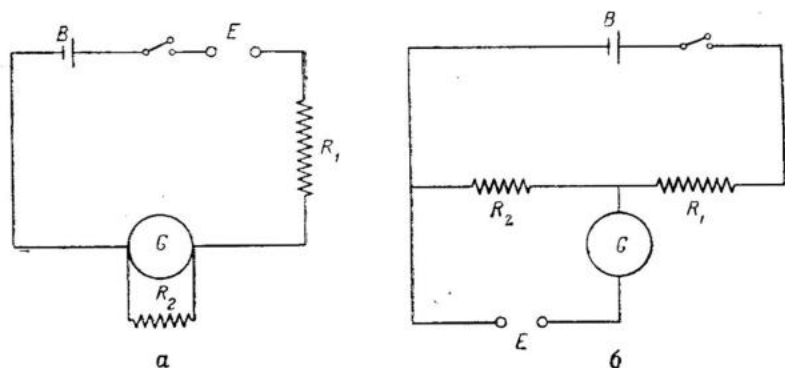


Рис. 22. Схема прибора для титрования «до остановки» [15, 20]

В — сухой элемент; R_1 , R_2 — сопротивления; G — гальванометр; E — электроды.

значение сопротивления R_1 находится в пределах от 3 000 до 10 000 ом, в то время как сопротивление R_2 , которым шунтирован гальванометр, составляет 0,025—0,1 сопротивления гальванометра. Практически наилучшие значения R_1 и R_2 подбираются при пробных титрованиях. Эти сопротивления должны быть такими, чтобы получить достаточную разность отклонений на шкале гальванометра между положениями, соответствующими току во время титрования, и его наибольшим значением в конечной точке титрования. Так, например, цитируемые авторы [20] пользовались сухим элементом в 2 в и зеркальным гальванометром со шкалой

в 100 мм, вдоль которой перемещался зайчик; чувствительность гальванометра равна 24 мм на 1 мка; сопротивление гальванометра равно 373 ом; R_2 равно 10 ом, а R_1 — 5 000 ом.

Электродвижущая сила, приложенная к электродам, изменялась в процессе титрования, так как сопротивление системы понижалось от первоначального значения, превышающего 15 000 ом, приблизительно до 500 ом в конечной точке титрования. В присутствии метанола электродвижущая сила изменялась от 1—2 в в начале титрования до 0,15 в к моменту окончания титрования. Эти данные иллюстрируют основное различие между методом прямого титрования по Картеру и Вильямсону [20] и методом обратного титрования «до остановки». В последнем случае вся измеряемая разность потенциалов при приближении к конечной точке составляет 10—15 мв. Очевидно, что стрелка гальванометра при методе прямого титрования отклоняется в конечной точке в обратном направлении, т. е. при появлении первых следов непрореагировавшего иода ток резко возрастает.

Другой вариант метода прямого титрования «до остановки» был успешно применен Корнишем [15], который повысил пропускаемый ток приблизительно от 5 до 100 ма, поддерживая разность потенциалов около 10 мв. Это достигалось применением сопротивлений в 100 ом (R_1) и в 5 000 ом (R_2) и микроамперметра (А), имевшего сопротивление в 200 ом со шкалой, соответствующей 0—200 мка (рис. 22,6); сосуд с титруемым раствором имел сопротивление приблизительно в 80 ом; источником питания служила батарея в 2 в; электроды были платиновыми.

При данной схеме прямого титрования поляризован только один электрод (см. стр. 89). До тех пор пока имеется свободная вода, иод из реактива Фишера вступает с ней в реакцию с образованием диодистоводородной кислоты. В связи с тем, что в растворе присутствуют только восстановители, анод остается деполяризованным, а катод — поляризованным, в результате чего тока не наблюдается. Однако в конечной точке свободный иод деполяризует катод, и это вызывает возрастание силы тока.

Картер и Вильямсон [20] взвешивали образец в сухом сосуде для титрования, добавляя небольшое количество сухого метанола, погружали в этот сосуд электроды и мешалку и присоединяли прибор к потенциометрической установке. При перемешивании быстро добавляли реактив Фишера порциями по 0,2 мл до приближения к конечной точке, о чем можно было судить по небольшим, но отчетливым колебаниям «зайчика» гальванометра в начале шкалы. После этого реактив прибавляли по каплям, причем в момент достижения конечной точки стрелка гальванометра резко отклонялась, иногда на половину всей шкалы. Конечная точка воспроизводилась с точностью до 0,05 мл. Результаты трех

серий повторных определений титра раствора при применении отвешенных количеств воды представлены в табл. 19.

Таблица 19
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТРА РЕАКТИВА ФИШЕРА ПУТЕМ
ПРЯМОГО ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО
ТИТРОВАНИЯ [21]

Взятое количество воды, г	Затраченное количество реактива Фишера, мл	Водяной эквивалент (г воды/мл реактива)
0,0265	9,40	0,00282
0,0185	6,55	0,00283
0,0178	6,30	0,00283
0,0271	9,70	0,00280
0,0372	13,40	0,00278
0,0421	15,10	0,00279
0,0472	16,80	0,00281
0,0385	14,09	0,00273
0,0226	8,30	0,00272
0,0268	9,85	0,00272
0,0202	7,40	0,00273

Корниш [15] проводил титрование почти так же, как это было только что описано. Образец, содержащий около 60 мг воды, он отвешивал в колбе для титрования и реактив Фишера прибавлял по каплям, причем стрелка микроамперметра стояла на нуле; в конечной точке титрования ток резко возрастал почти до 90 мка.

Данные по определению титра в двух различных препаратах реактива Фишера, полученные с применением моногидрата лимонной кислоты, приведены в табл. 20.

Таблица 20
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТРА РЕАКТИВА ФИШЕРА [15]

Образец	№ образца	Количество моногидрата лимонной кислоты, г	Затраченное количество реактива Фишера, мл	Водяной эквивалент (мг воды/мл реактива)
А	1	0,896	10,80	7,12
	2	0,9216	11,20	7,08
В	1	0,7458	8,10	7,95
	2	0,8202	8,90	7,92

Чувствительность измерительной схемы Мак Кинни — Холла (представленной на рис. 21) была повышена Кизельбахом [21]. Путем присоединения силового трансформатора и замены удво-

теля напряжения на лампе 6Н6 двухполупериодным выпрямителем на лампе 5W4 с дросселем Кизельбах получил весьма резкую картину на антикатоде «магического глаза» и тем самым очень эффективно усовершенствовал схему. Он достиг высокой степени точности и воспроизводимости при прямом электрометрическом титровании по Фишеру, что видно, например, из приведенных в табл. 21 данных по определению титра. В этих опытах около 30 мл сухого метанола вносили в колбу Эрленмейера емкостью 250 мл со стандартным шлифом, присоединенную к титровальной установке. По каплям прибавляли реактив Фишера до тех пор, пока после добавления одной капли «глаз» не оставался открытым в течение около 30 сек. К предварительно оттитрованному раствору добавляли отвешенное количество стандартного раствора воды в метаноле, и титрование повторяли.

Таблица 21

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТРА РЕАКТИВА ФИШЕРА [21]

Взятое количество раствора воды ^а в метаноле, г	Затраченное количество реактива Фишера, мл	Водяной эквивалент (мг воды/мл реактива)	Отклонение от средней величины, %
0,8613	30,75	3,265	0,0
0,9231	32,90	3,27	0,2
1,0123	36,22	3,26	0,2
0,8252	29,50	3,26	0,1
0,9138	32,61	3,265	0,1
0,9330	33,33	3,265	0,0
0,9561	34,08	3,27	0,2
0,7196	25,72	3,26	0,1
0,8518	30,39	3,27	0,1
0,8181	29,30	3,255	0,3
Среднее 3,265			

^а Раствор содержал 11,66% (вес.) воды в метаноле.

При методах прямого титрования бюретка со стандартным раствором воды в метаноле не требуется и пользуются одной бюреткой с реактивом Фишера. На основании опубликованных данных можно утверждать, что конечная точка при этих методах так же отчетлива и воспроизводима, как и конечная точка при методах косвенного титрования.

Выводы

По мнению авторов этой книги, визуальный метод титрования, требующий наименьшего количества приборов и наименьшей затраты времени, можно рекомендовать в качестве основного метода

анализа на содержание воды. Только в тех случаях, когда титруемые образцы темно окрашены или содержат нерастворимые вещества, в результате чего нельзя определить конечную точку, следует пользоваться электрометрическими методами. В лаборатории авторов, где были анализированы все типы органических и неорганических соединений, применяются оба способа титрования.

ОБЪЕМНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ МИКРОМЕТОДЫ

Метод визуального микротитрования

Применяя метод визуального титрования для микроизмерений, авторы [35] исследовали четыре препарата реактива Фишера, водяные эквиваленты которых изменялись в пределах 3,3—0,6 мг воды на 1 мл (соотношение содержания иода, сернистого ангидрида и пиридина во всех препаратах было равно 1 : 3 : 10). Скорости разложения этих реактивов представлены на рис. 23. Из рассмотрения этого рисунка становится очевидным, что при снижении концентрации иода в реактиве (верхняя кривая соответствует большей концентрации иода) скорость разложения последнего уменьшается, особенно в течение первого дня после приготовления реактива. Однако при водяном эквиваленте реактива, меньшем чем 1 мг воды на 1 мл, не удастся устанавливать конечную точку с воспроизводимостью, достаточной для аналитических целей. Реактив с водяным эквивалентом, равным 1 мг/мл, является вполне удовлетворительным, так как при пользовании им конечная точка столь же отчетлива, как и в случае более концентрированных реактивов, применяемых при макрометодах. Более чувствительный разбавленный реактив требует более строгого соблюдения всех условий титрования и совершенной защиты от соприкосновения с влажным воздухом. Детали прибора, изображенные на рис. 24, аналогичны тем, которые были описаны для макроустановок (см. рис. 6). В микроприборе внутренний сферический шлиф припаян к кончику наполняющейся снизу бюретки емкостью 10 мл. Нижняя часть бюретки, соответствующая 5 мл, градуирована через интервалы 0,01 мл. Трубки с осушителями присоединены к боковому отростку этого шлифа, а также к трубке, которая соединяет с атмосферой склянку емкостью 1 л,

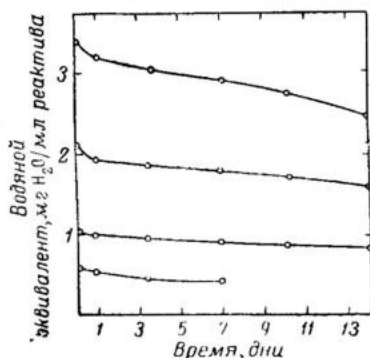


Рис. 23. Изменение титра реактива Фишера во времени [35].

содержащую запасный реактив. Титруемые образцы взвешивают в сухой колбе Эрленмейера емкостью 25 мл, снабженной сферическим шлифом, с помощью которого эта колба может быть плотно присоединена к бюретке. В колбу вводят 2 мл сухого метанола,

после чего ее присоединяют к бюретке при помощи пружинного зажима; сферический шлиф слегка смазывают. Затем в колбу из бюретки вводят реактив Фишера с водным эквивалентом, приблизительно равным 1 мг воды на 1 мл раствора*.

Таблица 22

МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ
В МЕТАНОЛЕ [35]

Количество при- бавленной к мета- нолу воды, мг ^а	Число опре- деле- ний	Найденное количество воды, мг
0,85	3	$0,85 \pm 0,00$
1,35	2	$1,35 \pm 0,00$
2,90	2	$2,90 \pm 0,15$
4,00	2	$4,00 \pm 0,00$
4,40	2	$4,40 \pm 0,00$
4,55	6	$4,55 \pm 0,05$
11,35	9	$11,35 \pm 0,05$

^а С учетом 0,3 мг воды, содержащейся в метаноле.

Реактив вводят до первого появления окраски непрореагировавшего иода (описанное устройство позволяет даже при плотно прижатых шлифах непрерывно взбалтывать раствор во время титрования). Число миллилитров реактива после введения поправки на содержание

* Один литр такого реактива готовят путем растворения 25,4 г (0,1 моля) иода в 81 мл (1 моль) пиридина и последующего добавления 900 мл сухого метанола. Этот раствор охлаждают мелко толченым льдом и к нему осторожно добавляют жидкий сернистый ангидрид в количестве 13,5 мл (0,3 моля).

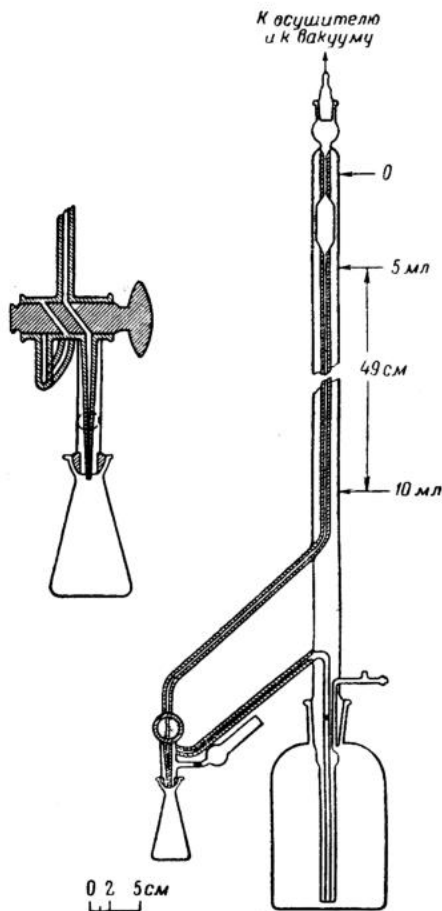


Рис. 24. Установка для визуального микротитрования [6а].

воды в 2 мл метанола эквивалентно содержанию воды в образце.

В табл. 22 приведены результаты параллельных анализов порций метанола по 2 мл, к которым были прибавлены отвешенные количества воды.

Точность и воспроизводимость результатов вполне удовлетворительны; этим методом удается определять меньшее количество воды (около 0,1 мг), чем при макрометодах (около 0,4 мг воды, что соответствует 0,15 мл реактива).

Электрометрическое микротитрование

Хотя, как это было только что показано, метод визуального титрования вполне применим при определениях количеств воды, меньших 1 мг, электрометрический метод более удобен для серийных микроанализов, так как при этом все аналитические приемы легче стандартизовать.

Максимальная точность и воспроизводимость могут быть достигнуты при применении реактива той же концентрации, что и при макрометодах.

Левин, Мартог и Розенблат предложили удачный прибор для микроопределений [13].

Сосуд для титрования (рис. 25) состоит из пробирки, сделанной из стекла пирекс диаметром 16 мм и длиной около 50 мм. Электроды — две платиновые проволоочки — впаяны непосредственно через дно пробирки. Герметичность достигается применением плотно пригнанной резиновой пробки. Конеч микробюретки типа Шиллинга соединен с иглой от подкожного шприца, конец которой введен через резиновую пробку в сосуд для титрования. При помощи второй иглы давление в сосуде при титровании уравнивается с атмосферным давлением. Платиновые электроды присоединены к электроизмерительной установке, схема которой в существенных чертах сходна со схемой Мак Кинни и Холла [18]. Единственное различие состоит в том, что сопротивление R_2 (см. рис. 21) заменено постоянным сопротивлением в 4 000 ом. За ходом титрования можно следить при помощи «магического глаза».

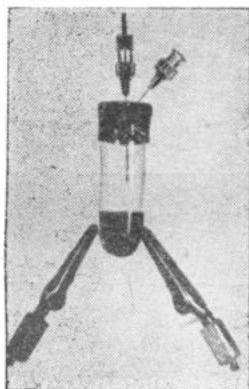


Рис. 25. Сосуд для электрометрического титрования [13].

Левин с сотрудниками нашел, что прибор Серфасса [33] пригоден при микроопределениях. Возможно также, что и другие описанные приборы могут быть приспособлены для микроопределений.

При подготовке к анализу колбу для титрования высушивают и сохраняют над фосфорным ангидридом. Твердый образец взвешивают в специальном бюксе и быстро переносят в сухой сосуд

для титрования, который немедленно закрывают. Жидкие образцы вводят во взвешенные и закрытые резиновыми пробками сосуды при помощи иглы от подкожного шприца, после чего иглу вынимают и определяют вес взятой пробы.

По Леви (частное сообщение), для жидких образцов с весьма малым содержанием воды склянки закрывают при температуре около 100° , для того чтобы понизить содержание воды в сосуде при отсутствии образца до величины, которой можно было бы пренебречь. После охлаждения колбы вводят образцы при помощи иглы от подкожного шприца, и титрование проводят, как описано выше. При малых количествах реактива, вводимого при титровании, не требуется приспособлений для выравнивания давлений. Описанный метод был с успехом применен при исследовании трансформаторных масел, содержащих не более 0,01% воды.

Затем сосуд соединяют при помощи иглы с микробюреткой, вставляя в него другую иглу для уравнивания давления, после чего добавляют неразбавленный реактив Фишера с избытком при-

Таблица 23

МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В СТАНДАРТНОМ РАСТВОРЕ ЭТАНОЛА [13]

Количество анализируемого раствора, мг	Найденное количество воды	
	мг	вес. %
312,7	24,0	7,65
238,5	18,25	7,65
296,3	22,65	7,65
305,7	23,4	7,65
306,1	23,4	7,65
298,8	22,85	7,65
326,3	24,75	7,6
267,3	20,5	7,65
299,2	22,8	7,6
279,3	21,35	7,65

Среднее 7,65

Постоянное отклонение 0,025

мерно в 5% (наличие избытка устанавливают по появлению окраски, свойственной неотработанному реактиву Фишера). В тех случаях, когда это необходимо, иглы извлекают и сосуд встряхивают до полного растворения образца или до полного экстрагирования воды. Если дополнительное количество экстрагированной воды поглощает избыток иода, то добавляют реактив Фишера до тех пор, пока при стоянии не будет сохраняться в сосуде небольшой избыток этого реактива. Иглу от бюретки, наполненной стандартным раствором воды в метаноле, вместе с иглой,

выравнивающей давление, вводят через резиновую пробку, и электроды присоединяют к электроизмерительному прибору. При открытом «магическом глазе» по каплям добавляют раствор воды в метаноле, содержащий около 2 мг воды в 1 мл, до тех пор, пока «магический глаз» не закроется. Благодаря гибкости резиновой пробки раствор во время титрования удаётся успешно взбалтывать легким постукиванием по сосуду. О высокой точности и воспроизводимости этого метода можно судить на основании результатов анализа препарата этанола, содержавшего $7,65 \pm 0,05\%$ воды (содержание воды определено измерением плотности при

помощи гидрометра Бюро стандартов). Эти результаты приведены в табл. 23.

Описанные сосуды для титрования особенно удобны при анализе жидких образцов. Требуемые количества этих образцов легко вводят в герметически закрытое пространство при минимальном соприкосновении с воздухом. В связи с этим ошибки, вызванные поглощением влаги воздуха, значительно уменьшаются.

Другие электрометрические методы микротитрования

Микроэлектрометрические методы были описаны Эпли и Мак-Картером [36], а также Аккером и Фреднани [37]. Первые из этих авторов с успехом пользовались методом титрования «до остановки» по Вернимонту и Гопкинсону [4], применяя реактив Фишера с водяным эквивалентом 3—5 мг воды на 1 мл. Аккер и Фреднани предложили прямое электрометрическое титрование реактивом Фишера с водяным эквивалентом 2 мг на 1 мл. Однако этот метод не сравнивался с другими методами, при помощи которых удается определять конечную точку с точностью, не меньшей чем 0,05 мл (микрометоды) или 0,10 мл (макрометоды), без чрезмерной затраты времени и усложнения техники. При использовании усовершенствований, введенных за последнее время для прямого макротитрования, повидимому, удастся достичь еще более высокой точности при прямом микротитровании.

Выводы

Вследствие возросшей степени точности электрометрических методов титрования последние оказались более пригодны для определения малых количеств воды (микроопределения) чем метод визуального титрования. Однако при недостатке необходимых приборов метод визуального микротитрования также вполне применим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., J. Am. Chem. Soc., **61**, 2407 (1939).
2. Fischer K., Angew. Chem., **43**, 394 (1935).
3. Almy E. G., Griffin W. E., Wilcox C. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 392 (1940).
4. Wernimont G., Hopkinson F. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 272 (1943).
5. Johnson C. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 312 (1945).
6. Jones G. K., Paint Manuf., **15**, 360 (1945).
- 6a. Mitchell J. Jr., Smith D. M., неопубликованные данные.
7. Заваров Г. В., Заводская лаборатория, **5**, 1314 (1936).
8. Am. Soc. Testing Materials, Standards, II, 1535 (1944).

9. Fosnot R. H., Haman R. W., *Cereal Chem.*, **22**, 41 (1945).
10. Seaman W., Norton A. R., Woods J. T., Massad E. A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 517 (1944).
11. Rennie R. P., Monkman J. L., *Can. Chem. Process Inds.*, **1945**, 366.
12. Kaufmann H. P., Funke S., *Fette u. Seifen*, **44**, 345 (1937).
13. Levy G. B., Murtaugh J. J., Rosenblatt M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 193 (1945).
14. Warren G. G., *Can. Chem. Process Inds.*, **1945**, 370.
15. Cornish G. R., *Plastics*, **1946**, 99.
16. Milberger E. C., Uhrig K., Becker H. C., Levin H., Доклад на секции аналитической химии, 110-го съезда Американского химического общества в Чикаго, сентябрь 1946.
17. Smith D. M., Bryant W. M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 841 (1935).
18. McKinney C. D., Jr., Hall R. T., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 460 (1943).
19. Heinemann B., *J. Dairy Sci.*, **28**, 845 (1945).
20. Carter R. J., Williamson L., *Analyst*, **70**, 369 (1945).
21. Kieselbach R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 726 (1946).
22. Zerban F. W., Sattler L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 138 (1946).
23. Hostetter J. C., Roberts H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1337 (1919).
24. Willard H. H., Fenwick F., *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2504 (1922).
25. Willard H. H., Fenwick F., *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2516 (1922).
26. Smith G. F., Sullivan V. R., *Electron Beam Spectrometer*, 1st ed., G. Frederick Smith Chemical Co., Columbus, 1936, p. 39.
27. Foulk C. W., Bawden A. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2045 (1926).
28. Van Name R. G., Fenwick F., *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 9, 19 (1925).
29. Pring M. E., Spencer J. F., *Analyst*, **55**, 375 (1930).
30. Pagel H. A., Miers J. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 334 (1938).
31. Beshop R. L., Wallace E. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 563 (1945).
32. Wernimont G., Hopkinson F. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 308 (1940).
33. Serfass E. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 536 (1940).
34. Lykken L., Tuemmler F. D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 67 (1942).
35. Mitchell J. Jr., Smith D. M., Steelman F., Доклад на секции аналитической химии и микрохимии 106-го съезда Американского химического общества в Питтсбурге, сентябрь 1943.
36. Aeppli D. T., McCarter W. S. W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 316 (1945).
37. Acker M. M., Frediani H. A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 793 (1945).

Глава V

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

При рассмотрении применения реактива Фишера для определения воды в органических соединениях будут даваться ссылки на другие методы, кратко описанные в гл. I. Подробное обсуждение всех методов, которые могут быть применены для того или иного класса соединений, выходит за пределы этой книги. Однако для сравнительной оценки упоминание о методах, которые чаще всего применяются или обладают некоторыми достоинствами в той или иной специальной области, весьма желательно для полного уяснения преимуществ и недостатков реактива Фишера.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Реактив Фишера [1] был применен для прямого объемного определения воды в жидкостях, твердых соединениях и газах как органических, так и неорганических веществ. Результаты опытов многих лабораторий, испытавших этот метод анализа, показали, что точное определение воды осуществимо почти для всех классов органических соединений. В отличие от большинства других методов, применение которых ограничено, метод Фишера может быть легко использован для количественного анализа образцов, содержание воды в которых изменяется от следов до 100 %. Для успешного пользования реактивом Фишера необходимо иметь ясное представление о границах его применимости, в частности о природе и типе тех соединений, которые мешают проведению анализа. Органические соединения, вступающие во взаимодействие с одним или большим числом компонентов реактива с образованием воды, препятствуют определениям, так как это взаимодействие приводит к ошибочно высоким результатам. В этих случаях должны быть приняты необходимые меры предосторожности для устранения мешающих реакций; в большинстве случаев, как это будет показано ниже, не составляет особого труда подготовить образцы для титрования.

В присутствии некоторых почти безводных органических соединений, в которых конечные продукты реакции с участием реактива Фишера нерастворимы, после прибавления небольшого количества реактива устанавливается неверная конечная точка. При энергичном встряхивании цвет иода снова пропадает, после чего титрование можно продолжить до вступления в реакцию всей

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЯЗИ С ОБЪЕМНЫМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ВОДЫ, ПРИСУТСТВУЮЩЕЙ
СОВМЕСТНО С НИМИ

Класс	Общая формула	Примеры	Страницы книги
А. Соединения, допускающие прямое титрование			
I. Кислоты			
Одноосновные карбоновые	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOH} \end{array}$	HCOOH , CH_3COOH , $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, Cl_2CHCOOH , $\text{CH}=\text{CHOCH}=\text{CCOOH}$	
Многоосновные карбоновые	$\text{R}(\text{COOH})_n$	$(-\text{COOH})_2$, $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$, $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$, $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_4$	
Оксикислоты	HORCOOH	HOCH_2COOH , $(-\text{CHONCCOH})_2$, $\text{HOCCOOH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, $\text{C}_{17}\text{H}_{32}(\text{OH})\text{COOH}$	
Аминокислоты	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{RCHCOOH} \end{array}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, $\text{H}_2\text{NC}=\text{NHN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{NHCH}=\text{NCH}=\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	
Сульфокислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RSO}_2\text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, $\text{SO}_3\text{HC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$	
II. Спирты			
Одноосновные	ROH	CH_3OH , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$ (ментол)	
Многоосновные	$\text{R}(\text{OH})_n$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$	
Фенолы	$\text{C}_6\text{H}_6-n(\text{OH})_n$ и т. д.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$, <i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$	
III. Сложные эфиры	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOR}' \end{array}$	HCCOOCH_3 , $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{HCOOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	
Ортоэфиры	$\text{RC}(\text{OR}')_3$	$\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	
Эфиры неорганических кислот	R_2CO_3 , RNO_3 , R_2SO_4 и т. д.	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CO}_3$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{SO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCl}$	
Карбаматы (уретаны)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{NCOR} \end{array}$	$\text{H}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$	
Лактоны	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCH}(\text{CH}_2)_n\text{C}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}, \\ \text{HOOCCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO} \\ \\ \text{O} \end{array}$	
IV. Альдегиды устойчивые	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RC}=\text{O} \end{array}$	HCHO , CCl_3CHO Сахара (альдозы)	
V. Кетоны устойчивые	$\text{R}_2\text{C}=\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5$ Сахара (кетозы)	
VI. Ацетали	$\text{RCH}(\text{OR}')_2$	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2$	

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЯЗИ С ОБЪЕМНЫМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ВОДЫ, ПРИСУТСТВУЮЩЕЙ
СОВМЕСТНО С НИМИ

Класс	Общая формула	Примеры	Страницы книги
А. Соединения, допускающие прямое титрование			
I. Кислоты			
Одноосновные карбоновые	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCON} \end{array}$	$\text{HCOOH}, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}, \text{Cl}_2\text{CHCOOH},$ $\text{CH}=\text{CHON}=\text{CCOOH}$ 	
Многоосновные карбоновые	$\text{R}(\text{COOH})_n$	$(-\text{COOH})_3, (-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2, \text{HOOCCH}=\text{CHCOOH},$ $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}, \text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_4$	
Оксикислоты	HORCOOH	$\text{HOCH}_2\text{COOH}, (-\text{CHONCOOH})_2,$ $\text{HOCCOOH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2, \text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})\text{COOH}$	
Аминокислоты	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{RCHCOOH} \end{array}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}, \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH},$ $\text{H}_2\text{NC}=\text{NHN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH},$ $\text{NHCH}=\text{NCH}=\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 	
Сульфокислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RSO}_2\text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}, \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H},$ $\text{SO}_3\text{HC}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COOH}, (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$	
II. Спирты			
Одноосновные	RON	$\text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}, (\text{CH}_3)_3\text{COH}, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH},$ $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH},$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH},$ $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$ (ментол)	

Многоосновные

$$\text{R}(\text{OH})_2$$

Фенолы

$$\text{C}_6\text{H}_6-n(\text{OH})_n \text{ и т. д.}$$

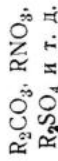
III. Сложные эфиры



рыбифеол(С)



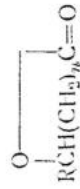
Эфиры неорганических кислот



Карбаматы (уретаны)



ЛАКТОНЫ



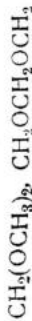
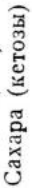
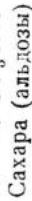
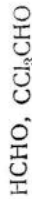
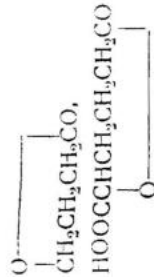
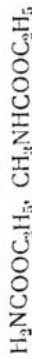
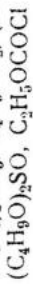
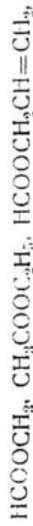
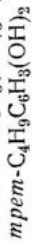
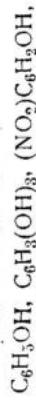
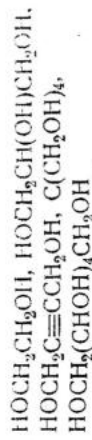
IV. Альдегиды устойчивые



V. Кстоны устоичивыс

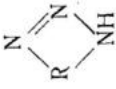


VI. АИЕРАМ



Класс	Общая формула	Примеры	Страницы книги
VII. Простые эфиры	ROR'	$CH_3OCH(OCH_3)_2$, $C_2H_5OC_2H_5$, CH_3OCH_3 , $OCH_2CH_2OCH_2CH_2$ $\begin{array}{c} \\ CH_2=CHC \quad H \quad CH_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad O \end{array}$	
VIII. Углеводороды			
Насыщенные	RH	$CH_3(CH_2)_3CH_3$, $CH_2(CH_2)_4CH_2$	
Этиленовые	$RCH=CHR$	$CH_3CH=CHCH_2CH_3$, $CH_2=CHCH=CHCH_3$, C_8H_{10} , $CH=CHCH(CH_3)CH_2CH_2C=C(CH_3)_2$	
Ароматические	$C_6H_6-nR_n$	C_6H_6 , $C_6(CH_3)_6$, $C_6H_5CH=CH_2$, $C_{10}H_8$	
IX. Ангидриды	$(RC=O)_2O$	$(CH_3CO)_2O$, $(CH_3CH_2CO)_2O$, $(C_6H_5CO)_2O$, $C_6H_4(CO)_2O$	
X. Галоидангидриды	$\begin{array}{c} O \\ \\ RCX \end{array}$	C_6H_5COCl , $(NO_2)_2C_6H_3COCl$	
XI. Перекиси			
Гидроперекиси	$ROOH$	$(CH_3)_3COOH$	
Диалкилперекиси	$ROOR$	$C_2H_5OOC_2H_5$, $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$	
XII. Нейтральные, основные и слабокислые азотистые соединения			
Амиды	$RCONH_2$	CH_3CONH_2 , H_2NCONH_2 , $H_2NCONHCONH_2$, $C_6H_5CONH_2$	
Анилиды	$C_6H_5NHCO R$	$C_6H_5NHCOCH_3$	
Амины ($K = 2,4 \times 10^{-5}$ или слабее)	RNH_2 , R_2NH , R_3N	$(CH_2)_6(NH_2)_2$, $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5CH_2NH_2$, C_9H_7N , $CH_3C_6H_4NH_2$, $CH=CHCH=CHNH$ $C_6H_{12}N_4$ (гексаметилентетрамин)	
Аминоспирты ($K = 2,4 \times 10^{-5}$ или слабее)	$HORNH_2$, $(HOR)_2NH$, $(HOR)_3N$	$H_2NC_6H_4OH$, $HOCC_2H_5C_6H_5N$	
Пурины (диуретики)		$C_5H_4O_3N_4$ (мочевая кислота)	
Протеины		Трипсин	
Лактамы	$HN(CH_2)_nC=O$	$HN(CH_2)_5CO$	
Имины	$RCH=NR'$	$CH_3(CH_2)_2CH=NC_6H_5$	
Азосоединения и азола	$RN=NR'$, $\begin{array}{c} N \\ / \quad \backslash \\ R \quad N \\ \backslash \quad / \\ \quad NH \end{array}$	$C_6H_4NHN=N$, $C_6H_4SCH=N$	
Нитрилы	$RC \equiv N$	CH_3CN , $CH_2=CHCN$, $(-CH_2CH_2CN)_2$, $NCCH_2CH=CHCH_2CN$	
Циангидрины	$\begin{array}{c} OH \\ \\ RCHC \equiv N \end{array}$	$HOCH_2CN$, $(CH_3)_2C(OH)CN$, $CH_3CH=CHCH(OH)CN$	
Оксимы	$RCH=NOH$, $R_2C=NOH$	$CH_3(CH_2)_2CH=NOH$, $(CH_3)_2C=NOH$	

Класс	Общая формула	Примеры	Странички книги
VII. Простые эфиры	ROR'	$CH_3OCH(OCCH_3)_2$, $C_2H_5OC_2H_5$, CH_3OCH_3 , $OCCH_2CH_2OCCH_2CH_2$ $CH_2=CHCHCH_2$ 	
VIII. Углеводороды			
Насыщенные	RH	$CH_3(CH_2)_3CH_3$, $CH_3(CH_2)_4CH_3$	
Этиленовые	$RCH=CHR$	$CH_3CH=CHCH_2CH_3$, $CH_2=CHCH=CHCH_3$, C_8H_{10} , $CH=CHCH(CH_3)CH_2CH_2C=C(CH_3)_2$	
Ароматические	$C_6H_6-nR_n$	C_6H_6 , $C_6(CH_3)_6$, $C_6H_5CH=CH_2$, $C_{10}H_8$	
IX. Ангидриды	$(RC=O)_2O$	$(CH_3CO)_2O$, $(CH_3CH_2CO)_2O$, $(C_6H_5CO)_2O$, $C_6H_4(CO)_2O$	
X. Галонданидриды	$O \parallel RCX$	C_6H_5COCl , $(NO_2)_2C_6H_3COCl$	
XI. Перекиси	$ROOH$	$(CH_3)_3COOH$	
Гидроперекиси	$ROOR$	$C_2H_5OOC_2H_5$, $(CH_3)_8COOC(CH_3)_3$	
Диалкилперекиси			
XII. Нейтральные, основные и слабокислые азотистые соединения	$RCONH_2$	CH_3CONH_2 , H_2NCONH_2 , $H_2NCONHCONH_2$, $C_6H_5CONH_2$	
Амиды			

Анилиды	$C_6H_5NHCO R$	$C_6H_5NHCOCH_3$
Амины ($K = 2,4 \times 10^{-5}$ или слабее)	RNH_2, R_2NH, R_3N	$(CH_3)_6(NH_2)_2, C_6H_5NH_2, C_6H_5CH_2NH_2,$ $C_9H_7N, CH_3C_6H_4NH_2, CH=CHCH=CHNH$
Аминоспирты ($K = 2,4 \times 10^{-5}$ $\times 10^{-5}$ или слабее)	$HORNH_2, (HOR)_2NH,$ $(HOR)_3N$	$C_6H_{12}N_4$ (гексаметилентетрамин)
Пурины (диуретиды)		$H_2NC_6H_4OH, HOC_2H_5C_6H_5N$
Протеины		$C_3H_4O_3N_4$ (мочевая кислота)
Лактамы	$\overline{HN(CH_2)_n C=O}$	Трипсин $\overline{HN(CH_2)_5CO}$
Имины	$RCH=NR'$	$CH_3(CH_2)_2CH=NC_6H_5$
Азосоединения и азолаы	$RN=NR',$ 	$C_6H_4NHN=N,$ $C_6H_4SCH=N$
Нитрилы	$RC \equiv N$	$CH_3CN, CH_2=CHCN, (-CH_2CH_2CN)_2,$ $NCCH_2CH=CHCH_2CN$
Циангидрины	$\begin{matrix} OH \\ \\ RCHC \equiv N \end{matrix}$	$HOCH_2CN, (CH_3)_2C(OH)CN, CH_3CH=CHCH(OH)CN$
Оксимы	$RCH=NOH, R_2C=NOH$	$CH_3(CH_2)_2CH=NOH, (CH_3)_2C=NOH$

Класс	Общая формула	Примеры	Страницы книги
Гидроксамовые кислоты	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{RC} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{OH}$	
Соли амидинов	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{RC} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \cdot \text{H}^+ \end{array}$	$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH} \cdot \text{HNO}_3$	
Изоцианаты	$\text{RN}=\text{C}=\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$	
Нитрозосоединения	$\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNO}$	
Нитросоединения	RNO_2	CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$	
Производные циановой кислоты	$\text{HOC}\equiv\text{N}$, $\text{H}_2\text{NC}\equiv\text{N}$	H_2NCN , $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$	
Алкалоиды		Стрихнин, бруцин	
XIII. Галоидные алкилы	RX	CH_3Cl , $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	
XIV. Соединения серы			
Сульфиды (тиоэфиры)	RSR	$\text{CH}_2=(\text{CHCH}_2)_2\text{S}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	
Дисульфиды	RSSR	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	
Тиоцианаты	RSCN	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SCN}$, $(-\text{CH}_2\text{SCN})_2$	
Изотиоцианаты	RNCS	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS}$	
Тиоэфиры	RCOSR	$\text{CH}_3\text{COSC}_2\text{H}_5$	

Б. Соединения, мешающие при прямом титровании, но для которых существуют видоизмененные методы титрования

I. Альдегиды, активные	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RC}=\text{O} \end{array}$	CH_3CHO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$
II. Кетоны, активные	$\text{R}_2\text{C}=\text{O}$	CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$
III. Амины сильнее бензил-амин ($K = 2,4 \times 10^{-5}$)	RNH_2 , R_2NH , R_3N	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}$
IV. Аминоспирты	H_2NROH , $\text{HN}(\text{ROH})_2$, $\text{N}(\text{ROH})_3$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$
V. Оксиметилмочевина		$\text{HOCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{OH}$
VI. Соли гидразония, соли замещенного гидразония	$\text{RNHNH}_2 \cdot \text{H}^+$	$(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$, $\text{H}_2\text{NCONHNH}_2 \cdot \text{HCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl}$
VII. Меркаптаны	RSH	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$, HSCH_2COOH
VIII. Тиомочевина и N-замещенные тиомочевины	$\begin{array}{c} \text{RNHCNHR} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	H_2NCSNH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$
IX. Тиокислоты	$\begin{array}{c} \text{RCSH} \quad \text{RCSH} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{S} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNHC}_6\text{H}_5$, CH_3COSH

В. Соединения, мешающие при титровании, для которых пока не существует методов титрования

I. L-Аскорбиновая кислота (витамин С)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HCC(OH)=C(OH)CO} \\ \\ \text{CH(OH)CH}_2\text{OH} \end{array}$	
II. Хинон	$\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$	
III. Надкислоты	$\begin{array}{c} \text{RCOOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	
IV. Диацилперекиси	$\begin{array}{c} \text{RCOOCR} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_2$

Класс	Общая формула	Примеры	Страницы книги
Гидроксисоединения	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{RC} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{OH}$	
Соли амидинов	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{RC} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \cdot \text{H}^+ \end{array}$	$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH} \cdot \text{HNO}_3$	
Изоцианаты	$\text{RN}=\text{C}=\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$	
Нитрозосоединения	$\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNO}$	
Нитросоединения	RNO_2	CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$	
Производные циановой кислоты	$\text{HOC}\equiv\text{N}$, $\text{H}_2\text{NC}\equiv\text{N}$	H_2NCN , $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$	
Алкалоиды		Стрихнин, бруцин	
XIII. Галогенные алкилы	RX	CH_3Cl , $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	
XIV. Соединения серы			
Сульфиды (тиоэферы)	RSR	$\text{CH}_2=(\text{CHCH}_2)_2\text{S}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	
Дисульфиды	RSSR	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	
Тиоцианаты	RSCN	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SCN}$, $(-\text{CH}_2\text{SCN})_2$	
Изотиоцианаты	RNCS	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$	
Тиоэферы	RCOSR	$\text{CH}_3\text{COSC}_2\text{H}_5$	

Б. Соединения, мешающие при прямом титровании, но для которых существуют видоизмененные методы титрования

I. Альдегиды, активные	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RC=O} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{ClIO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$
II. Кетоны, активные	$\text{R}_2\text{C=O}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{CH}_3\text{COCOON}$
III. Амины сильное бензиль-амин ($K = 2,4 \times 10^{-5}$)	$\text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{R}_3\text{N}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2, \text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}$
IV. Аминоспирты	$\text{H}_2\text{NROH}, \text{HN}(\text{ROH})_2, \text{N}(\text{ROH})_3$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$
V. Оксиметилмочевина		$\text{HOCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{OH}$
VI. Соли гидразония, соли замещенного гидразония	$\text{RNHNH}_2 \cdot \text{H}^+$	$(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}, \text{H}_2\text{NCONHNH}_2 \cdot \text{HCl}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl}$
VII. Меркаптаны	RSH	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}, \text{HSCH}_2\text{COOH}$
VIII. Тиомочевина и N-замещенные тиомочевины	RNHCNHR $\parallel$ S	$\text{H}_2\text{NCSNH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$
IX. Тиокислоты	RCSH, RCSH $\parallel \quad \parallel$ $\text{O} \quad \text{S}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNHC}_6\text{H}_5, \text{CH}_3\text{COSH}$

В. Соединения, мешающие при титровании, для которых пока не существует методов титрования

I. <i>l</i> -Аскорбиновая кислота (витамин С)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HCC}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})\text{CO} \\ \\ \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ RCOOH $\parallel$ O	
II. Хинон		
III. Надкислоты		
IV. Диацилперекиси	RCOOCR $\parallel \quad \parallel$ $\text{O} \quad \text{O}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_2$

воды. Это необычное явление легко устраняется путем добавления (до титрования) небольшого количества инертного растворителя, например сухого метанола, в котором образец и продукты реакции растворимы. Очищенный диоксан, содержащий несколько тысячных процента воды, является примером такого растворителя. Добавление уже первой доли миллилитра реактива Фишера к образцу в 50 или 100 мл диоксана вызывает появление темнотой окраски непрореагировавшего иода, которая исчезает только после энергичного встряхивания. Подобного же рода неверные конечные точки наблюдались и при титровании некоторых галоидопроизводных углеводов, сложных эфиров и спиртов, т. е. для широкого интервала веществ от тех, с которыми вода почти не смешивается, и до очень гигроскопических веществ. В последнем случае присутствие воды в количестве нескольких процентов полностью устраняет неверную конечную точку.

До сих пор не было дано удовлетворительного объяснения причин неустановления верных конечных точек.

Нерастворимость в титруемой жидкости одного или нескольких продуктов реакции, особенно иодистоводородного пиридина, является единственным общим фактором. Повидимому, природа этих продуктов не способствует образованию молекулярных соединений с водой. Что касается возможной несмешиваемости реагирующих компонентов с активным реактивом Фишера, то этого явления установить визуально не удалось.

В табл. 24 представлен большой список органических веществ: а) которые могут быть непосредственно оттитрованы; б) которые требуют предварительной обработки; в) которые пока еще не могут быть подвергнуты анализу с помощью реактива Фишера.

Говоря о непосредственном титровании, мы имеем в виду добавление реактива Фишера к образцу в присутствии инертного растворителя, например метанола. Анализируемые образцы содержали 25—250 мг воды и объем их вместе с инертным растворителем был равен 25—50 мл.

Табл. 24 (стр. 106) представляет собой общую сводку реакций органических функциональных групп при непосредственном титровании воды реактивом Фишера. Реакции с участием органических соединений будут рассмотрены более подробно в последующих разделах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТАХ

Число методов, которые применяют для определения воды в органических кислотах, довольно ограничено. Для этой цели могут быть использованы способы, основанные на применении хлористых ацилов и ангидридов кислот. Однако поскольку

в большинстве случаев происходит гидролиз и титруется образующаяся свободная кислота, то всегда необходимо вносить поправку на кислоту, первоначально присутствовавшую в образце. Поэтому не прямые методы имеют небольшую ценность в тех случаях, когда приходится определять сравнительно малые количества воды. Теннис и Эллиот [2] избежали необходимости вводить поправку, воспользовавшись поляриметрическим методом, основанным на уменьшении оптического вращения после взаимодействия избытка уксусного ангидрида с камфорной кислотой. Хотя указанный способ и не является универсальным, но он может быть применен в случае наличия органических кислот, за исключением муравьиной кислоты.

Органические кислоты всех типов были подвергнуты анализу на содержание воды путем прямого титрования реактивом Фишера.

В своей работе Фишер [1] не упомянул о возможности применения его реактива к веществам кислотного характера, однако в 1939 г. Циммерман [3] показал, что дигидрат щавелевой кислоты, олеиновая кислота и дигидрат сульфосалициловой кислоты могут быть анализированы методом Фишера.

Примерно в то же время в одной из работ авторов было указано, что карбоновые кислоты могут быть беспрепятственно подвергнуты анализу по методу Фишера [4].

Муравьиная и уксусная кислоты медленно реагируют с метанолом, содержащимся в реактиве, с образованием соответствующих сложных эфиров и воды. Однако если титрование не будет чересчур длительным, эти реакции будут протекать в незначительной степени. Это видно из данных табл. 25, полученных в результате параллельных анализов муравьиной кислоты [5].

При анализе некоторых кислот вследствие легкости этерификации получаются слегка повышенные результаты в тех случаях,

Таблица 25

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЕ [5]

Найденное количество воды, вес. %	Найденное количество кислоты ^a , вес. %	Всего, вес. %
89,85 ± 0,05	10,22 ± 0,01	100,07
70,30 ± 0,10	29,76 ± 0,02	100,06
26,10 ± 0,10	74,00 ± 0,20	100,10
14,80 ± 0,00	85,20 ± 0,00	100,00
1,55 ± 0,05	98,80 ± 0,02	100,35

^a Путем титрования стандартным раствором щелочи с фенолфталеином.

когда в качестве растворителя применяется метанол. Это приводит к значительной относительной ошибке в случае присутствия следов воды. Так, например, для адипиновой кислоты, содержащей 0,001 % воды, при титровании 25 г образца в присутствии 50 мл метанола было получено значение, равное 0,002 %. При применении в качестве растворителя смеси одинаковых количеств сухих метанола и пиридина было найдено $0,01 \pm 0,000$ % воды. В присутствии амина этерификация кислоты при комнатной температуре не происходила.

В табл. 26 указаны некоторые из кислот, в которых вода была успешно определена титрованием. В их число входят одно- и многоосновные карбоновые кислоты (насыщенные и ненасыщенные), кислоты, содержащие аминогруппы, сульфалкильные и гидроксильные группы, а также сульфокислоты.

Таблица 26

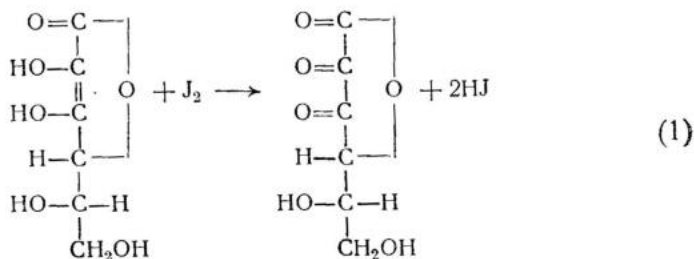
КИСЛОТЫ, АНАЛИЗИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ ФИШЕРА

Одноосновные кислоты	Многоосновные кислоты	Оксикислоты
Муравьиная Уксусная Моно-, ди-, трихлор- уксусная Трифторуксусная Проиноновая Акриловая Метакриловая Триметилуксусная Капроновая Стеариновая Олеиновая Линолевая Линоленовая Фенхоловая Циклогексанкарбоновая Циклогексануксусная Камфарная Абетиновая Бензойная 3, 5-Динитробензойная Коричная Анисовая Бензильная 2, 4-Дихлорофеноксик- сусная (2, 4-D) Фуруровая	Щавелевая Малоновая Малеиновая Янтарная Дигликолевая Глутаровая Адипиновая Себацциновая Тиодигликолевая Тиодипропионовая Нитрилтриуксусная Фталевая Пиромеллитовая	Гликолевая α -Оксимасляная Молочная Лимонная Виннокаменная δ -Оксикапроновая α -Оксиадипиновая α , α' -Диоксиадипиновая Рицинолевая Салициловая
	Сульфокислоты	Аминокислоты
	Бензолсульфокислота Толуолсульфокислота Ксилосулфокислота Нафталинсульфо- кислота Сульфаниловая 1, 8-Диоксинафталин- дисульфоновая	Глицин Лейцин Серкозин Валин Аспарагиновая Метионин Цистин Фенилаланин Гистидин Аспарагин Иминодиуксусная Креатин

Леви с сотрудниками [6] из результатов 10 опытов определения воды в образцах уксусной кислоты весом около 250 мг получили среднее значение содержания воды 0,66% с отклонением в 0,01%. Ренни и Монкман [7], пользуясь образцами ледяной уксусной кислоты, количество которых изменялось от 1 до 5 мл, показали, что определенное ими среднее содержание воды равно 0,35% (при среднем отклонении 0,005%), что соответствовало истинной величине. Циммерман [3] при определении содержания воды в олеиновой кислоте получил при параллельных анализах значение, равное 0,26% (с отклонениями в 0,03%).

В лаборатории авторов книги были произведены анализы всех кислот, упомянутых в табл. 26, по обыкновенному способу. Абсолютная точность результатов, повидимому, колебалась от $\pm 0,00$ до $\pm 0,1\%$ в образцах, содержащих от 0,00 до 28% воды. Эти колебания зависели главным образом от тщательности, с которой выполнялось титрование. Анализ двух из ненасыщенных кислот, включенных в приведенный выше список, а именно малеиновой и линолевой, не вызвал никаких затруднений; параллельные анализы при прямом титровании на содержание воды дали следующие результаты: $0,24 \pm 0,02\%$ и соответственно $0,145 \pm 0,005\%$ [8].

l-Аскорбиновая кислота (витамин С), повидимому, реагирует количественно с реактивом Фишера. В присутствии слабых окислителей это соединение, как известно, легко дегидрогенизуется с образованием дегидроаскорбиновой кислоты:



Джонсон [9] нашел, что поглощение иода этим соединением соответствует уравнению (1), т. е. на 1 моль аскорбиновой кислоты при ее титровании затрачивается 1 моль иода. Повидимому, титр реактива Фишера в этом случае был эквивалентен титру суммы *l*-аскорбиновой кислоты и воды, и содержание воды могло быть определено лишь при условии существования метода для определения аскорбиновой кислоты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В СПИРТАХ

Многие вещества, в том числе и вещества, содержащие гидроксильные группы, могут быть получены с большим выходом только в относительно безводной среде. Например, в синтезах с малоновым эфиром выход *n*-бутилмалонового эфира повышался от 66 до 85% в результате применения алкоголята натрия, изготовленного из 99,5%-ного спирта вместо 98,4%-ного [10]. Равным образом и при получении фенолбарбитурового альдегида выходы промежуточного продукта — фенилшавелевоуксусного эфира — колебались от 70% при применении спирта, содержащего 0,3% воды, до 98% — в том случае, когда в спирте находилось не более 0,01% воды [11]. Строгий контроль над содержанием воды в глицерине является необходимым условием при производстве пластических масс и взрывчатых веществ; допускаемое содержание воды в глицерине не должно превышать нескольких десятых процента.

Из многих методов определения воды в спиртах один лишь метод Фишера обладает универсальной применимостью. Измерение плотности давно уже используется при анализах метанола, этанола и глицерина. Этим способом можно получать надежные результаты при условии, что применяемое оборудование обеспечивает тщательное термостатирование, что вода является единственной примесью, а также при наличии стандартных справочных таблиц, основанных на свойствах бинарных систем. Все изложенное относится в равной мере и к тем случаям, когда для определения воды измеряют другие физические величины, например показатель преломления [12], электропроводности [13, 14], точки кипения [15] и критическую температуру растворения [16—19]. (В литературе имеется указание на некоторые тройные системы, в которых содержание воды может быть определено с достаточной точностью путем измерения плотности и показателя преломления.)

Метод азеотропной перегонки получил широкое применение при определении воды в некоторых спиртах, в частности в глицерине. Обычно при этом методе применяли высококипящие углеводороды [20, 21 и 22] или галоидопроизводные [23] в качестве носителей.

Метод высушивания в вакууме по Ройану [24] для определения воды в растворах глицерина с применением фосфорного ангидрида, как показали Шпет и Хатчисон [25], дает лишь приближенные результаты. Авторы рекомендуют применять в этом случае перегонку в вакууме.

Как правило, применение химических методов представляет некоторое затруднение в случае присутствия спиртов, особенно при содержании в образце небольших количеств воды. Метод Смита и Брайанта, основанный на реакции гидролиза хлористого ацетила в относительно мягких условиях [26], применим в большинстве случаев; высокая концентрация низших спиртов приводит к ошибочным результатам. Метод, основанный на применении натрия с этилацетатом [11, 27, 28], дает точные результаты при

определении небольших количеств воды в метаноле и этаноле; этот метод косвенный и требует значительной затраты времени. Метод Фишера, помимо универсальной применимости, является единственным методом определения воды в спиртах, сочетающим быстроту с высокой точностью. Типичные соединения, которые можно анализировать без всякого труда, приведены в табл. 27.

Таблица 27

СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ, АНАЛИЗИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ ФИШЕРА

Одноосновные спирты	Многоосновные спирты	Фенолы
Метанол Этанол Изопропанол Аллиловый спирт <i>п-, изо-, втор- и трет-</i> Бутанол Изоамиловый спирт 2-Метил-4-бутанол 2, 4-Диметил-3-пентанол Винилэтинилдиметил- метанол Деканол Додеканол Октадеканол Гераниол Цитронеллол Циклогексаноол Ментол Борнеол Терпинеол Бензиловый спирт Холестерин	Этиленгликоль 1, 2-Пропандиол 1, 3-Пропандиол Глицерин 1, 4-Бутандиол 2, 3-Бутандиол 2-Метил-1, 3-пропандиол Диэтиленгликоль 1, 4-Бутиндиол Пентаэритрит Неопентиловый спирт Маннит Сорбит	Фенол Катехин Резорцин Гидрохинон Пирогаллол Флороглюцин Гваякол Пикриновая кислота <i>о</i> -Крезол <i>п</i> -Крезол Эвгенол <i>п-трет</i> -Бутилкатехин <i>α</i> -Нафтол <i>β</i> -Нафтол

Фишер [1] опубликовал данные, полученные при количественном определении воды, прибавленной к метанолу. Метод, основанный на применении гидрида кальция, которым он пользовался для получения сравнительных данных, неприменим в данном случае вследствие быстрого взаимодействия спирта с гидридом кальция. Вернимонт и Голкинсон [29] анализировали многие образцы этанола, содержавшего известные количества воды в интервале от 0,28 до 7,52%; результаты параллельных анализов в большинстве случаев совпадали в пределах 0,01%. Содержание воды в абсолютном этаноле, определенное Скоттом [30] по методу титрования, составляло 0,22%; значение же, определенное по методу измерения плотности, составляло 0,25%. При определении с помощью реактива Фишера воды в продажном 95%-ном спирте,

высушенном окисью кальция и перегнанном через колонку Подбельняка, было получено значение 1,40%, а по методу определения плотности — 1,42%.

Джиджел с сотрудниками [11] в обзоре, посвященном вопросу о применении безводного спирта в органических синтезах, отмечает, что титрование по методу Фишера и метод, основанный на применении натрия и этилацетата, являются наилучшими для определения воды. Рекомендуемая ими величина образцов с содержанием приблизительно 0,5 г воды, является, по всей вероятности, ошибочной, так как такое количество воды потребовало бы на титрование более 150 мл реактива Фишера. Образец, содержащий около 0,05 г воды, повидимому, является более подходящим.

Беркенгейм [31] применяла метод титрования реактивом Фишера для изучения растворимости воды в некоторых органических соединениях. Данные, полученные ею для *n*-бутанола (т. кип. 116,5—117°) приведены в следующей таблице:

Температура, °C	Найдено воды, вес. %	Температура, °C	Найдено воды, вес. %
— 18	2,80	+ 20	23,1
— 7	12,5	+ 40	26,4

Результаты, полученные Циммерманом [3] для этиленгликоля и пропиленгликоля, а также для глицерина, указывают на высокую степень воспроизводимости. Значения эти следующие: $14,76 \pm 0,03\%$ и $0,275 \pm 0,015\%$ для этиленгликоля, $0,86 \pm 0,04\%$ для пропиленгликоля, $12,43 \pm 0,03\%$ и $0,57 \pm 0,00\%$ для глицерина. Однако приведенные данные не характеризуют в достаточной мере точность этого метода, ввиду того что, вычисляя содержание воды, Циммерман суммировал аналитические ошибки. МакКинни и Холл [32] нашли, что содержание воды в глицерине по методу титрования Фишера, а также при помощи измерения удельного веса равно 2,6%. Монкман [33] при более тщательных исследованиях получил в результате шести титрований глицерина реактивом Фишера значение содержания воды, равное $5,34 \pm 0,04\%$. Это значение можно сравнить со значением $5,30 \pm 0,08\%$, полученным на основании четырех определений удельного веса, и с числом $5,18 \pm 0,27\%$, полученным на основании пяти анализов, сделанных по методу перегонки; следует заметить, что последний метод требовал большой затраты времени. Другие исследователи сообщали об успешном применении реактива Фишера для определения воды в одноосновных и многоосновных * спиртах [4, 34—38]. Некоторые авторы [30, 37, 38]

* В этой главе не приводятся данные, относящиеся к сахарам и другим углеводам, которые подробно рассматриваются в гл. VI.

указали на возможность применения реактива Фишера при точных определениях равновесия между жидкостью и паром в системах, содержащих спирты.

Даже такие активные спирты, как винилэтинилдиметилметанол $\text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ и бутиндиол $\text{HOCH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$ не мешали титрованию. При анализе первого для воды было получено значение $0,16 \pm 0,00\%$, а при анализе второго $0,70 \pm 0,01\%$. После добавления 0,89 и 1,39% воды (включая воду, первоначально присутствовавшую) последняя была обнаружена в количествах $0,90 \pm 0,01\%$ и $1,41 \pm 0,02\%$ соответственно [8]. В пикриновой кислоте вода может быть определена путем прямого титрования. В результате трех параллельных анализов влажных образцов химически чистой кислоты для воды было получено значение $0,88 \pm 0,02\%$, а после добавления 5,00% воды [8] — значение $5,90 \pm 0,05\%$. Столь же удовлетворительные результаты наблюдались и с *n*-трет-бутилкатехином. Первоначально было найдено $0,24 \pm 0,00\%$ воды. Когда содержание воды было увеличено до 1,08%, значение, полученное в результате анализа, было равно $1,06 \pm 0,01\%$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В СЛОЖНЫХ ЭФИРАХ, ЛАКТОНАХ, КАРБАМАТАХ, ОРТОЭФИРАХ И ЭФИРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ *

Титрование реактивом Фишера представляет собой единственный метод, универсально применимый для определения воды в сложных эфирах и в близких к ним веществах. Большинство других методов обычно неприменимо для низших эфиров, вследствие высокого давления их паров и легкости, с которой эти соединения подвергаются гидролизу. В литературе опубликовано мало экспериментальных данных относительно определения воды в сложных эфирах. Однако некоторые исследователи указывали на то, что метод Фишера может быть применен и для этих соединений [4, 29]. Сообщая, что этилацетат можно анализировать на содержание воды по методу Фишера, Кауфман и Функе [34] утверждают, что для этого соединения неизвестно ни одного другого пригодного метода. Для низших эфиров муравьиной кислоты, действительно, пригоден только метод Фишера, однако этилацетат может быть проанализирован на содержание воды и другими методами, например методом, основанным на применении хлористого ацетила [26], при котором гидролиз происходит при сравнительно мягких условиях. Типичные представители сложных эфиров, лактонов, карбаматов, ортоэфиров, а также эфиров неорганических кислот, определение воды в которых было произведено в лаборатории авторов, приведены в табл. 28.

* О тизоэфирах см. стр. 133.

Таблица 28

ЭФИРЫ И ЛАКТОНЫ, АНАЛИЗИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ ФИШЕРА

Сложные эфиры	Лактоны	Ортоэфиры
Метилформиат Метилацетат Этилацетат Аллилформиат Метилакрилат Метилметакрилат Этилмалонат (малоновый эфир) Метилвалерианат Метиладипат Метилсебацинат Метилгликолят 2,3-Бутилсдипацетат Этилцитрат Глицольрицинолеат Изобутилизобутират Циклогексилацетат Метилбензоат Метилсалицилат Фенилацетат	γ -Бутиролактон δ -Адилолактон Глюконо- δ -лактон	Этилортоформиат Метилортоацетат Бутилортоформиат Метилорто- <i>n</i> -валерианат Метилортопропионат Метилорто- <i>n</i> -бутират
	Карбаматы	Эфиры неорганических кислот
	Метилкарбамат Этилкарбамат (уретан) Этил <i>N</i> -метилкарбамат	Метилосерная кислота Диметилсульфат Диэтилсульфат Этилкарбонат Этилхлоркарбонат <i>n</i> -Бутилкарбонат <i>n</i> -Бутилнитрит <i>n</i> -Бутилсульфит Триэтилфосфат

Метилформиат наряду с другими формиатами можно титровать непосредственно, как это показывают анализы различных образцов, содержавших воду в количествах от нескольких сотых процента до нескольких процентов. Содержание воды в трехкомпонентной смеси из этилацетата, метанола и воды составляло $9,80 \pm 0,02\%$; значение же, вычисленное (по разности) на основании данных о содержании эфира и спирта, было равно $9,7\%$ [8]. Абсолютный этилацетат первоначально содержал $0,098 \pm 0,002\%$ воды; после добавления известного количества воды значение, полученное в результате анализа, было равно $1,759\%$, а вычисленное — $1,764\%$ [8].

В мономерном метилакрилате—типичном ненасыщенном сложном эфире — было обнаружено при трех параллельных анализах $0,15 \pm 0,01\%$ воды непосредственным титрованием и $3,62 \pm 0,00\%$ после прибавления известного количества воды; вычисленное значение равно $3,63\%$ [8]. В продажном химически чистом малоновом эфире содержание воды [8] варьировало в пределах $0,05—1,00\%$ (концентрация воды существенно влияет на выход продуктов при реакциях конденсации с участием малонового эфира). Леви, Марто и Розенблат [6] в результате 10 анализов 2,3-бутиленди-ацетата, пользуясь своим микрометодом, получили для воды значение $2,17\%$ при среднем отклонении в $0,014\%$.

Лактоны, например γ -бутиролактон, могут быть подвергнуты прямому титрованию. При анализе параллельных образцов этого соединения было обнаружено $0,13 \pm 0,01\%$ воды, а после добавления $2,36\%$ воды — $2,38 \pm 0,01\%$ [8].

Для карбаматов и ортоэфиров были получены вполне надежные результаты, а именно при определении воды в уретане (4 параллельных анализа) было найдено значение $0,05 \pm 0,01\%$, а в этилортоформате воды обнаружено не было. То же самое можно сказать и относительно всех исследованных эфиров неорганических кислот. Любые побочные реакции с участием этих соединений сопровождаются образованием воды, в результате чего получаются ненормально высокие результаты, конечные же точки при этом устойчивы и легко определяемы. При прямом титровании почти безводного диметилсульфата для конечной точки обычно получалось неверное значение; при растворении же образца в 10 объемах сухого метанола непосредственно перед титрованием результаты были вполне надежными. При анализе параллельных образцов было получено $0,04 \pm 0,00\%$ воды первоначально и $0,74 \pm 0,00\%$ после добавления дополнительного количества воды, которое (по вычислению) должно было повысить содержание воды до $0,74\%$. Для диэтилсульфата при прямом титровании значение конечной точки было не вполне точным. Для получения точных результатов следует перед титрованием образцы растворить в пятикратном избытке сухого метанола. В этих условиях для первоначально присутствовавшей воды было получено значение $0,08 \pm 0,00\%$, а после добавления воды — $0,90 \pm 0,02\%$ (вычисленное значение $0,89\%$). Образцы этилхлоркарбоната и бутилнитрита содержали $0,05 \pm 0,005\%$ и соответственно $0,075 \pm 0,005\%$ воды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В АЦЕТАЛЯХ, ЭФИРАХ И УГЛЕВОДОРОДАХ

Ацетали, эфиры и углеводороды являются устойчивыми, и к ним можно применить общие методы анализа. Хотя ацетали и поглощают воду в присутствии сильных кислот с образованием свободных карбонильных соединений, все же вследствие большой скорости взаимодействия с водой обычно применяемых реактивов возможные ошибки, возникающие по этой причине, невелики. В дополнении к методу Фишера обычно для определения воды в соединениях этого типа применяют перегонку, а также методы, основанные на реакции воды с гидридом кальция, карбидом кальция, нитридом магния и на реакции гидролиза ангидридов кислот или хлористых ацилов. (Эти методы были рассмотрены в гл. I.) Реакция с гидридом кальция была применена Фишером [1] для проверки точности и воспроизводимости результатов анализа

органических соединений (в основном углеводов) по его методу.

Быше уже были сделаны некоторые указания о том, что реактив Фишера может быть применен для непосредственного определения содержания воды в ненасыщенных кислотах, спиртах и сложных эфирах. Фишер [1] сделал это довольно неожиданное заключение при анализе крекинг-бензина, который характеризовался иодным числом 132. Хотя результаты его опытов и не указывали на значительное присоединение иода к непредельным углеводородам по месту двойных связей; но были несколько высоки (0,019% по сравнению с минимальным значением в 0,007% воды, найденным при применении гидрида кальция).

Фишер [1] указал, что при анализе с гидридом кальция получались более высокие значения в тех случаях, когда образцы взаимодействовали с гидридом кальция в течение долгого времени при энергичном перемешивании. Однако он не привел аналитических данных, подтверждающих этот факт.

Более убедительные данные были приведены МакКинни и Холлом [32], которые добавляли избыток реактива Фишера в 10 мл к образцу пихтового масла, после чего смесь оставляли стоять 14 мин. перед проведением обратного титрования. Полученное ими значение для воды, равное 0,67%, было лишь на 0,02% выше, чем значение, полученное при обычном титровании. Олми с сотрудниками [35] утверждают, что весьма активные ненасыщенные соединения мешают при титровании реактивом Фишера, но они не приводят аналитических данных.

При изучении непредельных соединений авторами реакция замещения иодом не была обнаружена. В табл. 29 приведен перечень некоторых эфиров, ацеталей и углеводов, которые были анализированы на содержание примешанной к ним воды без каких-либо затруднений. Согласно анализу содержание воды в азеотропной смеси метанола и метилаля (92% метилаля) составляло $0,18 \pm 0,01\%$. В образце 1,3-диоксолана при анализе путем прямого титрования было найдено $0,002 \pm 0,000\%$ воды, а после добавления заранее известного количества воды — $2,32 \pm \pm 0,2\%$, вычисленное же значение составляло 2,32% [8].

Анализы по методу титрования реактивом Фишера были проведены в весьма широком интервале температур. С соответствующими предосторожностями для предотвращения проникновения воды извне титрование проводили при температурах, значительно ниже комнатной. Диметилвый эфир (т. кип. — 23,6°) оттитровывался с трудом, повидимому, по причине существования довольно устойчивого молекулярного соединения его с водой. Анализы растворов в метаноле при температурах от —40 до —60° с применением приборов, изображенных на рис. 6 и 27, были затруднены вследствие очень малой скорости реакции с во-

Таблица 29

ЭФИРЫ, АЦЕТАЛИ И УГЛЕВОДОРОДЫ, АНАЛИЗИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ ФИШЕРА

Ацетали	Простые эфиры	Углеводороды	
Метилаль	Диметиловый эфир	Пропан	Метилциклопентан
Ацеталь	Диэтиловый эфир	Бутан	Циклогексан
Этилаль	Окись этилена	Пентан	Циклогексен
Пропилаль	Окись тетрамети-	β - <i>n</i> -Амилен	Метилциклогексан
Дихлорэтилмети-	лена	1, 3-Пентадиен	Бензол
лаль	Окись бутадиена	2, 4-Диметилпентан	Толуол
1, 3-Диоксолан	Изопропиловый	2, 2-Диметилпентан	Ксилол
Метоксиметилаль	эфир	Октан	Стирол
Дибутоксиметан	Метилцеллозольв	Изооктан	Этилбензол
	Целлозольв	Каприлен	Мезитилен
	Метилкарбитол	Изооктен	Нафталин
	Карбитол	2, 2, 4-Триметил-	Дифенил
	Диэтиленгликоль	пентан	Декалин
	Дифениловый	3-Метилгексан	Гексаметилбензол
	эфир	Декан	Антрацен
	1, 4-Диоксан	Октадекан	Фенантрен
	Тетраметил-	Дипентен	
	диоксан	Циклопентан	

дой; первоначальное установление конечной точки нельзя было объяснить реакцией с водой, содержавшейся в самом метаноле. Лишь после энергичного встряхивания исчезал цвет нода, после чего устанавливалась постоянная конечная точка.

Успешно оттитровывалась вода при пониженных температурах в других растворах, особенно в хлористом метиле и в диоксиметилмочевине, как это будет описано ниже. Скорость реакции в этих случаях была большей, чем в присутствии диметилового эфира.

В присутствии диметилового эфира, добавленного к предварительно оттитрованному метанолу при -40° , окраска нода, появляющаяся при титровании, исчезала, и, таким образом, становилось возможным проведение медленного титрования до постоянной конечной точки. При этих условиях для содержания воды в образцах (при параллельных анализах) было получено значение в $0,013 \pm 0,002\%$ [8]. Наилучшие результаты были достигнуты при анализе этого эфира с помощью прибора, применяемого для определения содержания воды в газах (см. рис. 30). Этим способом [8] удавалось определить содержание воды в $0,012 \pm 0,002\%$. При титровании этилового эфира, равно как и всех других исследованных эфиров, получались правильные значения конечной точки. В образце безводного эфира, содержавшего, согласно анализу, $0,007 \pm 0,000\%$ воды, было найдено $0,192\%$ после добавления дополнительного количества воды в $0,189\%$. В обоих случаях эфир, растворенный в сухом метаноле, при ком-

натной температуре оттитровывался быстро до постоянной точки [8]. Беркенгейм [31] определяла растворимость воды в изо-пропиловом эфире ($d_4^{20} = 0,7398$) в широком интервале температур:

Температура, °C	Найдено воды, вес. %	Температура, °C	Найдено воды, вес. %
— 20	0,64	+ 10	0,80
— 13	0,70	+ 20	0,87
0	0,75	+ 40	0,91

Сравнительные опыты с диоксаном описаны на стр. 80. При многократно повторенных анализах тетраметилдиоксана Леви с сотрудниками [6] получил среднее значение в 0,79% воды при среднем отклонении 0,01% для десяти определений. Содержание воды, определенное при анализе окиси бутадиена, проведенного для трех параллельных образцов, составляло $0,23 \pm 0,01\%$ [8]. Как правило, эфиры, как и углеводороды, плохо растворяют конечные продукты реакций с участием реактива Фишера, и обычно необходимо разбавлять раствор метанолом или другим подобным растворителем.

Гестер [39] извлекал воду из углеводорода перегнанным этиленгликолем. Ввиду того что гликоль обычно не смешивается с углеводородами, он оказался пригодным для определения очень малых количеств воды, содержащихся в больших объемах образца. Так, например, 250 мл гликоля было использовано для экстрагирования воды из 3,78 л гексана. Гестер [39] применил метод Фишера с экстрагированием воды гликолем для определения растворимости воды в гексане при температурах 10—88°, а также для определения равновесного содержания воды в гексане при 25° после высушивания его различными твердыми осушителями:

Высушивающее вещество	Равновесное содержание воды в гексане, %	Высушивающее вещество	Равновесное содержание воды в гексане, %
CaCl ₂ (плавленный) . .	0,197	Al ₂ O ₃	0,002
CaCl ₂ (гранулированный)	0,08	KOH (плавленный) . . .	0,001
CaO	0,11	P ₂ O ₅	0,00001
NaOH (плавленный) . .	0,087		

Беркенгейм [31] изучала растворимость воды в указанных ниже углеводородах:

Углеводород	Температура, °C	Найденное количество воды, вес. %
Изооктан ($d_4^{20} = 0,6947$)	— 1,5	0,001
	+ 10	0,004
	+ 30	0,0055
	+ 40	0,008
Циклогексан (т. кип. 81°)	+ 20	0,009
	+ 50	0,015
Бензол (т. кип. 80,4°)	+ 10	0,040
	+ 20	0,053
	+ 30	0,066
	+ 40	0,084
	+ 50	0,114

Фишер [1] отметил применимость его реактива для определения воды в бензоле. В образце бензола, содержащем 0,034 % воды, количество воды, определенное по методу Фишера, было равно 0,031 %. В другом образце бензола значение, определенное методом титрования, было равно 0,043 %, а методом с применением гидрида кальция — 0,046 %. При анализе третьего образца методом титрования было обнаружено 0,016 % воды, а при анализе с гидридом кальция минимальное значение составляло 0,009 %. Применительно к последнему случаю Фишер отметил, что слишком высокие значения получались, когда гидрид кальция реагировал в течение долгого времени при энергичном перемешивании, однако в подтверждение этого он не привел соответствующих аналитических данных. Типичный диен, 1,3-пентадиен, был подвергнут прямому титрованию: 25 мл образца (два параллельных опыта) были растворены в 50 мл сухого метанола; при анализе было обнаружено $0,090 \pm 0,005$ %. К третьему образцу был добавлен реактив Фишера в избытке, приблизительно равном 15 мл, и через 30 мин. раствор был подвергнут обратному титрованию стандартным раствором воды в метаноле; количество воды, эквивалентное вошедшему в реакцию иоду, составляло 0,092 %, что находилось в хорошем согласии с результатом, полученным при прямом титровании реактивом Фишера, и свидетельствовало о том, что в данном случае не происходило присоединения иода к диену по месту двойной связи [8].

Изучая растворимость компонентов в системе стирол—вода, Лейн [40] нашел, что результаты титрования реактивом Фишера отличаются большой точностью; разница между повторными определениями никогда не превышала 3 % от среднего значения. На рис. 26 представлены данные о растворимости воды в стироле

при температурах от 6 до 51°, полученные по методу Фишера; там же приведены менее точные данные, полученные по методу точки помутнения.

Соединения, содержащие ацетиленовые связи, повидимому, не мешают проведению титрования, как это было показано на примере титрования двух спиртов, бутиндиола и винилэтинилдиметанола (см. стр. 119).

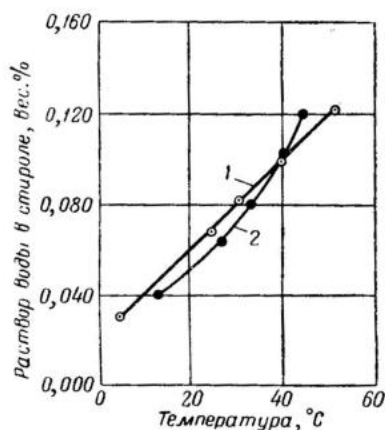


Рис. 26. Растворимость воды в стиrole [40].

1 — по методу Фишера; 2 — по точке помутнения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В АНГИДРИДАХ И ГАЛОИДАНГИДРИДАХ КИСЛОТ

В отсутствие катализатора или акцептора кислоты скорость гидролиза ангидридов и галоидангидридов кислот обычно относительно невелика. Это было показано на нескольких опытах определения воды или спиртового гидроксила, при которых избыток реактива подвергался гидролизу лишь после усиленного нагревания с избытком воды [41—43].

Интересны некоторые опыты по обезвоживанию ледяной уксусной кислоты при помощи уксусного ангидрида. Кислоту, содержащую около 0,5% воды, смешивали с уксусным ангидридом, взятым в небольшом избытке по сравнению с теоретически необходимым для получения безводной кислоты. Смесь оставляли на некоторое время при комнатной температуре и титровали реактивом Фишера через известные промежутки времени. При этом были получены следующие результаты [44]:

Время стояния при комнатной температуре	Вода, вес. %	Время стояния при комнатной температуре	Вода, вес. %
0	0,54	4,5 часа	0,36
4 мин.	0,52	21 час	0,08
1,5 часа	0,47	48 час.	0,015

Реакция протекала медленно, но доходила до конца без катализатора.

Многие ангидриды и хлорангидриды были подвергнуты титрованию реактивом Фишера. Так как во всех случаях материалы оказались безводными, то последующие анализы были сделаны после добавления заранее известных количеств воды. К образцам

каждого из соединений, весившим около 5 г, добавляли порции по 25 мл уксусной кислоты, содержащей 95 мг воды при комнатной температуре (28°). Растворы немедленно оттитровывали реактивом Фишера. Результаты приведены в табл. 30. Два низших ангидрида в некоторой степени подвергались гидролизу. При подобных же титрованиях, проведенных при 15°, в уксусном и пропионовом ангидридах было обнаружено соответственно 94,5 и 94,7 мг воды [8]. При 0° вода в этих ангидридах оттитровывалась уже количественно.

Таблица 30

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ, ДОБАВЛЕННОЙ К БЕЗВОДНЫМ АНГИДРИДАМ КИСЛОТ И ХЛОРАНГИДРИДАМ КИСЛОТ [8]

Соединение	Найденное количество воды, мг ^а	Соединение	Найденное количество воды, мг ^а
Уксусный ангидрид	92,8	Бензойный ангидрид . . .	95,0
Пропионовый ангидрид . .	93,7	Хлористый бензоил	94,7
Фталевый ангидрид	94,4	3, 5-Динитробензоилхлорид	95,1

^а Добавлено воды 95,0 мг.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ОСНОВНЫХ, НЕЙТРАЛЬНЫХ И СЛАБО КИСЛЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Азотистые соединения включают амиды, анилиды, амины, алкалоиды, протеины, аминокислоты (рассмотрены вместе с кислотами), карбаматы или уретаны (рассмотрены со сложными эфирами), лактамы, циангидрины, нитрилы, нитро-, нитрозо- и азосоединения, азолы, оксимы, гидразины, гидроксамовые кислоты, аминокислоты, изоцианаты, пурины или диуретиды, амидины и производные циановой кислоты. Число методов, применимых для определения воды в органических азотистых соединениях, весьма ограничено. Иногда применимы химические методы, основанные на гидролизе хлорангидридов или ангидридов кислот. Однако они непригодны для перечисленных веществ (особенно для аминов и амидов), которые вступают в реакцию ацилирования или в присутствии которых ацидиметрическое определение конечной точки затруднено. (Для всех аминов, за исключением низших, может быть применен метод Смита и Брайанта [26] с хлористым ацетилом, характеризующийся сравнительно мягкими условиями.) Для специального случая с анилином описаны методы, основанные на появлении точки помутнения [45—47].

Все перечисленные типы органических азотистых соединений были подвергнуты титрованию реактивом Фишера. Амины, более сильные, чем бензиламин ($K = 2,4 \times 10^{-5}$), были обработаны до титрования избытком ледяной уксусной кислоты или отработанным реактивом Фишера, с которыми амины быстро взаимодействовали. В отсутствие какого-либо из этих кислотных реактивов обычно получались несколько повышенные результаты для сильных аминов, содержавших незначительные количества воды. Так, например, в случае бутиламина, содержавшего 1,8% воды, значение, полученное при анализе, на 0,1—0,3% превышало истинное. В тех случаях, когда в качестве разбавителя применяли метанол, амин энергично реагировал с кислотными компонентами реактива, в результате чего над жидкостью в колбе появлялось облако тумана, которое мешало определению конечной точки. При титровании слабо основных соединений, как, например, *о*-фенилендиамина, *п*-аминоазобензола и диазоаминобензола, растворенных в метаноле, окраска растворов становилась слишком темной (для визуального титрования следует пользоваться более светлыми уксуснокислыми растворами этих аминов). Метанол оказался пригодным растворителем для всех других классов изученных азотистых соединений. За исключением двух протенов [6, 32], все азотистые соединения, указанные в табл. 31, были анализированы в лаборатории авторов. В качестве растворителя для всех аминов применяли уксусную кислоту, которая оказалась вполне пригодной [4].

При анализе ацетамида были получены очень точные результаты ($0,13 \pm 0,01\%$ при 10 определениях), что дало основание ожидать, что при анализе других соединений этого типа будет достигнута такая же точность [8]. При анализе мочевины один образец в метанольном растворе был оттитрован непосредственно, а другой — после добавления известного количества воды. Содержание воды, определенное при анализе первого образца (величина навесок варьировала в широких пределах), составляло $0,04 \pm 0,01\%$, а при анализе второго образца $6,85 \pm 0,02\%$ [8]. Действительное содержание воды во втором образце составляло 6,87%, с учетом воды, обнаруженной в исходном образце. В этиленмочевине при титровании 4 параллельных навесок реактивом Фишера было найдено $0,075 \pm 0,004\%$ воды. В водном растворе триэтиламина было найдено по Фишеру $70,5 \pm 0,2\%$ воды и $29,4 \pm 0,1\%$ амина путем титрования стандартным раствором кислоты с бромфеноловым синим в качестве индикатора, в то время как в растворе этилендиамина было найдено $39,6 \pm 0,1\%$ воды и $60,4 \pm 0,1\%$ амина [8]. Потеря веса гексаметилентетрамина после высушивания в течение 21 часа над концентрированной серной кислотой составляла 0,05%, а при 6 определениях по методу Фишера содержание воды оказалось равным $0,22 \pm 0,01\%$. В высушенном

Таблица 31

АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, АНАЛИЗИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ ФИШЕРА

Амиды, амидиды	Амины	Нитрилы
Формамид Ацетамид Малонамид Диметилформамид Глутарамид Адипамид Мочевина Этиленмочевина Биурет Ацетилмочевина Аллоксан Бензамид Салициламид Фурунамид Ацетанилид Пропионанилид	Этиламин ^а Этилендиамин ^а Триметиламин ^а Пропиламин ^а Пропилендиамин ^а Бромистый тетраметил- аммоний Диэтиламин ^а Бутиламин ^а Диэтилентриамин Гексаметилендиамин Триэтиламин ^а Диизобутиламин ^а Ди- <i>втор</i> -бутиламин ^а Циклогексиламин <i>о</i> -Аминодициклогексил Анилин Бензиламин Метиланилин Диметиланилин <i>п</i> -Броманилин Толуидин Карбазол <i>о</i> -Фенилсдиамин ^а Дифениламин <i>о</i> -Аминодифенил <i>α</i> -Нафтиламин <i>β</i> -Нафтиламин Пиррол Пиридин 2-Аминопиридин Хинолин Пиперидин ^а Пиперазин ^а Морфолин Гексаметилентетрамин	Ацетонитрил Аминоацетонитрил Акрилонитрил 1, 4-Дициано-2-бутен Метилсенаминоацето- нитрил Адипонитрил <i>ε</i> -Аминокaproнитрил Себацонитрил
Пурины (диуреиды), протеины		Лактамы, имины
Мочевая кислота Барбитуровая кислота Диметилгидантоин Трипсин Протеин (не идентифи- цирован)		<i>ε</i> -Капролактam Бензаль- <i>н</i> -бутилимин Салицилальэтилен- динмин
Аминоспирты		Циангидрины
Этианоламин ^а Диэтианоламин ^а 2-Амино-2-метилпропа- нол 2-Амино-2-метил-1, 3- пропандиол Три-(оксиметиламино- метан) Триэтианоламин ^а Диизопропаноламин Триизопропаноламин ^а <i>о</i> -Аминофенол <i>м</i> -Аминофенол ¹ Этилфенилэтианоламин 2-Этанолпиридин 4-Этанолпиридин		Циангидрин формальде- гида Циангидрин ацетона Циангидрин акролеина
		Азосоединения и азолы
		<i>п</i> -Аминоазобензол ^а Диазоаминобензол ^а Бензотриазол
		Алкалоиды
	Изоцианаты нитрозосоединения	
	Фенилизотианат <i>α</i> -Нафтилизотианат Дифенилнитрозоамин ^а	Бруцин Стрихнин Алоин Сульфат берберина Бетанинхлорохлорид

^а Титрование в присутствии уксусной кислоты; во всех прочих случаях в качестве раство-
 рителя применялся метанол.

Продолжение табл. 31

Нитросоединения	Оксимы, гидроксамавая кислота	Производные циановой кислоты
Нитрометан 2-Нитропропан Нитроглицерин м-Динитробензол 3, 5-Динитробензойная кислота	Ацетоноксим Диметилглиоксим Бутиральдоксим Гептальдоксим Циклогексаноноксим Салицилальдоксим Ацетгидроксамавая кислота	Цианамид Дициандиамид Циануровая кислота Аммелид Аммелин Мсламин
		Соли амидина
		Нитрат гуанидина

материале при титровании было найдено дополнительно 0,17% воды. В образце безводного гексаметилентетрамина при анализе методом Фишера воды обнаружено не было [8]. При анализе параллельных образцов моноэтаноламина первоначально было обнаружено $1,3 \pm 0,0\%$ воды, а после добавления 3,3% воды было получено значение, равное $4,7 \pm 0,1\%$. При аналогичных анализах м-аминофенола было найдено $0,10 \pm 0,01\%$ и соответственно $1,3 \pm 0,1\%$ воды; теоретически вычисленное значение составило 1,4%.

Образец ϵ -капролактама содержал $0,37 \pm 0,00\%$ воды, а салицилэтилендинимин — $0,46 \pm 0,01\%$. При анализе ацетонитрила было обнаружено $1,66 \pm 0,03\%$ воды при 4 параллельных определениях. После добавления заранее известного количества воды было найдено $4,78 \pm 0,02\%$ воды, вместо 4,76% (по вычислению). В двух ненасыщенных соединениях 1,4-дициано-2-бутена и метиленаминоацетонитрила было найдено $0,08 \pm 0,00\%$ и соответственно $0,00 \pm 0,00\%$ воды при титровании двух образцов каждого соединения реактивом Фишера.

При анализе циангидрина формальдегида было найдено сначала $0,88 \pm 0,03\%$ воды и соответственно 1,42% после прибавления воды в количестве 0,51%. Для оксимов ацетона, диметилглиоксаля и салицилового альдегида были получены при 2 параллельных титрованиях следующие значения: $0,93 \pm 0,02$, $0,00 \pm 0,00$ и $0,20 \pm 0,01$.

Нитрат гуанидина $\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{HN}_2 \cdot \text{HNO}_3$ подвергался титрованию без всяких осложнений (было найдено 0,00% воды). Однако при титровании карбоната гуанидина $[\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$ и карбоната аминогуанидина $\text{NH}_2 \cdot \text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$ реактивом Фишера, помимо воды, количественно взаимодействовали карбонатные группы в соответствии с неорганической реакцией, которая будет описана в гл. VIII. Молярные отношения

найденной воды к взятому карбонату амидина были равны соответственно 1,00 и 1,04 для карбоната гуанидина и для карбоната аминогуанидина [8]. Так как реакция, мешающая определению, протекает количественно, то содержание воды в этих двух соединениях может быть вычислено при условии, что общее количество карбоната определено другим методом.

В результате 10 определений было найдено $8,09 \pm 0,04\%$ воды в протеине — трипсине [6]. Содержание воды в неидентифицированном протеине по данным Мак-Кинни и Холла [32] составляло $11,1 \pm 0,00\%$; значение, найденное методом перегонки с хлороформом, было равно $10,95 \pm 0,15\%$, а методом высушивания в сушильном шкафу — $10,9 \pm 0,00\%$. Было установлено, что образец цианамиды содержал $0,02 \pm 0,00\%$ воды, а меламина — $0,05 \pm 0,00\%$ [8]. В нафтилизотиоцианате и дифенилнитрозамине было обнаружено при первоначальном анализе $0,007 \pm 0,001\%$ и соответственно $0,086 \pm 0,003\%$ воды, а после добавления 0,82 и 1,51 % воды [8] — $0,83 \pm 0,01\%$ и соответственно $1,62 \pm 0,02\%$. При анализе нитрометана были получены следующие значения: $0,94 \pm 0,02\%$ воды при прямом титровании и $2,05 \pm 0,03\%$ после добавления воды; общая концентрация воды во втором случае, согласно вычислению, была равна 2,03% [8].

Данные Фезерера [48] по анализу нитробензола представлены в табл. 32. Фезерер сравнивал значения содержания воды, полученные при титровании реактивом Фишера, со значениями, полученными при перегонке с толуолом для двух образцов сырого нитробензола (№ 1 и 2 в табл. 32). В другой серии опытов он добавлял заранее известные количества воды (раствор воды в метаноле) к очищенному нитробензолу (полученному путем двойной перегонки над карбидом кальция) и затем титровал растворы реактивом Фишера (№ 3 и 6 в табл. 32). (Нитроглицерин и

Таблица 32

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ ПРИ ТИТРОВАНИИ РЕАКТИВОМ
ФИШЕРА И ПРИ ПЕРЕГОНКЕ С ТОЛУОЛОМ

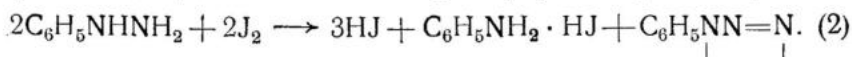
№ образца	Добавленное количество воды, в с. %	Найденное количество воды, в с. %	
		перегонка с толуолом	титрование реактивом Фишера
1	0,0	0,13	$0,19 \pm 0,01$
2	0,0	0,24	$0,28 \pm 0,00$
3	0,04		$0,065 \pm 0,005$
4	0,09		$0,115 \pm 0,005$
5	0,21		$0,235 \pm 0,005$
6	0,43		$0,47 \pm 0,01$

тринитротолуол будут рассмотрены в гл. VI вместе со взрывчатыми веществами.)

При анализе алкалоидов стрихнина и сульфата берберина не было обнаружено воды при прямом титровании, а после добавления воды в количестве 0,28% к первому и 0,41% ко второму алкалоиду было найдено $0,27 \pm 0,02\%$ и соответственно $0,43 \pm 0,01\%$.

Определение воды в производных гидразина

Серноокислый гидразоний $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, повидимому не вступает во взаимодействие с реактивом Фишера. При анализе параллельных образцов весом в 2 г, диспергированных в метаноле, первоначально было обнаружено $0,51 \pm 0,01\%$ воды и $1,32 \pm 0,00\%$ после добавления к ним воды, причем вычисленное количество в последнем случае составляло 1,32% (с учетом той воды, которая была в них обнаружена первоначально). Однако все изученные хлористые соли гидразония и его производных, которые были диспергированы в метаноле, при титровании реагировали с иодом реактива Фишера в отношении моль на моль, в соответствии с реакцией, предложенной Фишером [49] для фенилгидразина:



Данные анализа для немногих производных гидразина приведены в табл. 33. Эта реакция, повидимому, тормозилась в тех

Таблица 33

РЕАКЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗНА С РЕАКТИВОМ ФИШЕРА [8]

Соединение	Взятое количество соединения, мМ	Затраченное количество иода, мМ	Отношение
Хлористый гидразоний $(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$. . .	8,97	9,20	1,03
Хлористоводородный семикарбазид $\text{H}_2\text{NCONHNH}_2 \cdot \text{HCl}$	15,00 12,15	16,29 13,54	1,08 1,11
Хлористоводородный фенилгидразин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl}$	14,47 8,39	14,77 8,50	1,02 1,01

случаях, когда соли до титрования были растворены в избытке уксусной кислоты. Образцы, приблизительно по 2 г, растворяли в 25 мл ледяной уксусной кислоты и титровали реактивом Фишера. Данные анализа приведены в табл. 34.

Таблица 34

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА [8]

Соединение	Количество воды в исход- ном образце, вес. %	Количество воды после ее добавления, вес. %	
		вычислен- ное	найденное
Хлористый гидразоний	$0,07 \pm 0,00$	2,17	2,16
Хлористоводородный семикарбазид	$0,39 \pm 0,00$	2,52	2,50
Хлористоводородный фенилгидразин	$0,37 \pm 0,01$	2,50	2,53

а С учетом воды в исходном образце.

В присутствии избытка дихлоруксусной кислоты и раствора трехфтористого бора в уксусной кислоте были получены результаты, сходные с приведенными в табл. 34.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ И В СОЕДИНЕНИЯХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРУ

Галоидопроизводные наряду с углеводородами были широко использованы при определении воды в других веществах методом перегонки. Все они ограниченно растворяют воду и образуют с ней гетерогенные азеотропные смеси. Хотя эти соединения вполне пригодны для образования азеотропных смесей при определении воды в ряде веществ по методу перегонки, тем не менее небольшие количества воды в самих галоидированных соединениях не могут быть легко определены методом перегонки. (Это, конечно, относится также и к углеводородам.) Химические методы, применяемые к углеводородам (см. стр. 121), обычно могут быть использованы также для галоидопроизводных и для нейтральных соединений, содержащих серу.

Все типы нейтральных галоидопроизводных и многие соединения серы, включая сульфиды (тиоэфиры), дисульфиды, тиоцианаты, изотиоцианаты и сложные тиоэфиры, можно без всяких затруднений титровать реактивом Фишера для определения свободной воды. Однако галоидопроизводные и некоторые соединения, содержащие серу, подобно углеводородам являются плохими растворителями для конечных продуктов реакций с участием реактива Фишера, и их можно титровать только в присутствии метанола или другого инертного растворителя. Некоторые из соединений, которые были анализированы в лаборатории авторов по методу Фишера, приведены в табл. 35 [8].

Таблица 35

ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫЕ, СУЛЬФИДЫ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ,
АНАЛИЗИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ ФИШЕРА

Галоидопроизводные		Сульфиды, дисульфиды	Тиоцианаты и т. д.
Хлористый метил	Хлоропрен	Сероуглерод	Этилтиоцианат
„ метилен	1, 4-Дихлор-2-	Аллилсульфид	Этилентиоцианат
Иодистый метилен	бутен	<i>n</i> -Бутилсульфид	<i>n</i> -Бутилтиоцианат
Хлороформ	Бромбензол	<i>n</i> -Бутилдисульфид	Этилизотиоцианат
Четыреххлористый	Иодбензол	Тиофен	α -Нафталинизотио-
углерод	Бензилиденхлорид	Метиленовый си-	цианат
Иодоформ	Дихлордифенил-	ний	Этилтиоацетат
Иодистый этил	-тетрахлорэтан		Бензотиазол
Бромистый этилен	(ДДТ)		Ацетилтиомоче-
„ этилиден	Хлорнафталин		вина
	бромнафталин		Метилизотиомоче-
			вина

Определение воды в галоидопроизводных

Для определения воды в хлористом метиле (т. кип. —23°) при температурах от —30 до —40° применяют видоизмененный метод Фишера. При описанных ниже условиях получают гомогенные растворы и устанавливаются устойчивые конечные точки.

Для опытов применяют коническую колбу емкостью 500 мл, снабженную стандартным сферическим шлифом и боковым тубусом (рис. 27). Боковой отросток закрывают пробкой и вводят в колбу 100 мл сухого метанола (содержащего меньше 0,05% воды). Горло колбы закрывают резиновой пробкой, снабженной хлоркальцевой трубкой, и колбу взвешивают. Затем ее помещают в баню, где охлаждают смесью сухого льда с метанолом. Через боковой отросток колбы пропускают трубку, соединенную со стальным цилиндром, наполненным хлористым метилом. В охлажденную колбу конденсируется приблизительно 150 г галоидопроизводного. Боковой отросток закрывают пробкой, и колбу взвешивают (в холодном состоянии). Через боковую трубку вставляют спиртовой термометр, колбу соединяют с бюреткой, содержащей реактив Фишера (см. рис. 6), и когда температура поднимется примерно до —30°, добавляют реактив Фишера к анализируемому веществу до тех пор, пока не будет достигнута устойчивая конечная точка. (Вследствие того, что реакция сильно замедляется при пониженной температуре, титрование продолжают до тех пор, пока конечная точка будет оставаться устойчивой в течение по крайней мере 3 мин.) Данные анализа хлористого метила, к которому были добавлены различные известные количества воды, представлены в табл. 36.

С образцами меньшего веса систематически получались повышенные результаты в пределах от 0,0079 до 0,0098% при навесках 69—75 г хлористого метила. Поскольку при условиях проведения опыта наблюдалась тенденция к небольшому перетитрованию, то меньшие значения, полученные для образцов большего веса, можно считать более правильными.

При определении содержания воды в хлористом метиле пользовались также прибором, применяемым для анализа газов (см. рис. 30). При анализе образца хлористого метила было найдено 0,0015, 0,0018 и 0,0013% воды (среднее $0,0015 \pm 0,0003\%$). В образцах, к которым добавляли заранее известные количества воды, было найдено 0,1101 и 0,1140% воды (ошибка около $\pm 0,0003\%$), при вычисленных значениях 0,1104 и соответственно 0,1138% (с учетом содержания воды в исходных образцах) [8]. Реактив Фишера был применен для анализа мономера хлоропрена $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})\text{CH} = \text{CH}_2$, весьма активного ненасыщенного соединения.

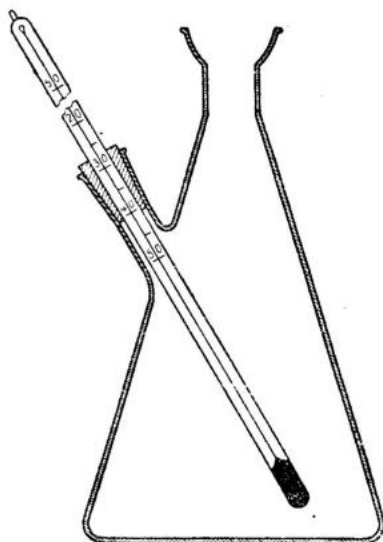


Рис. 27. Сосуд для визуального титрования по Фишеру при пониженных температурах [2].

Таблица 36

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ХЛОРИСТОМ МЕТИЛЕ [8]

Вес образца, г	Количество воды, мг		Содержание воды, а вес. %
	добавленное	найденное	
145	0,0	9,3	0,0064
131	33,4	41,6	0,0063
134	122,4	130,7	0,0062
135	119,9	128,9	0,0067
160	0,0	9,3	0,0058
94	90,2	97,0	0,0072
168	123,8	134,7	0,0065
94	121,0	128,2	0,0077
Среднее . . .		$0,0066 \pm 0,0005$	

а) В исходном хлористом метиле.

При анализе свежеперегнанного с паром хлоропрена было обнаружено $0,041 \pm 0,00\%$ воды; при повторном анализе после добавления заранее вычисленного количества было найдено $0,276\%$ воды при вычисленном значении $0,280\%$ (с учетом содержания воды в исходном образце).

Из числа перечисленных в табл. 35 галоидопроизводных ни одно не создавало каких-либо затруднений при титровании, если только было применено достаточное количество инертного растворителя. По данным других исследователей, сложные эфиры, углеводороды и хлорированные углеводороды плохо растворимы в реактиве, однако и для них можно получить удовлетворительные результаты, если предварительно смешать эти вещества с сухим метанолом [29].

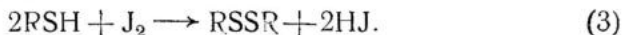
Определение воды в соединениях, содержащих серу

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Все приведенные в табл. 35 органические соединения, содержащие серу, подвергались прямому титрованию с применением метанола в качестве разбавителя. Содержание воды, определенное при анализе четырех параллельных образцов этилтиоацетата $\text{CH}_3\text{COSC}_2\text{H}_5$, составляло $0,39 \pm 0,03\%$; в этилизотиоцианате $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS}$ при анализе было найдено $0,15 \pm 0,01\%$ до добавления воды и $5,32 \pm 0,03\%$ после добавления при вычисленном значении $5,28\%$ (с учетом содержания воды в исходном образце). В аллилсульфиде $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ и бутилдисульфиде $\text{C}_4\text{H}_9\text{SSC}_4\text{H}_9$ при анализе было найдено $0,09 \pm 0,00\%$ и соответственно $0,03 \pm 0,005\%$ воды, а после добавления воды — $5,21 \pm 0,02\%$ и соответственно $5,20 \pm 0,02\%$ при вычисленных значениях соответственно $5,22$ и $5,20\%$. При анализе сероуглерода и тиофена первоначально вода не была обнаружена, а затем было найдено $0,36 \pm 0,02\%$ и соответственно $0,34 \pm 0,02\%$ после добавления воды в количестве $0,35\%$ к каждому образцу.

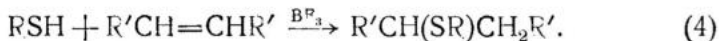
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАКТИВА ФИШЕРА С МЕРКАПТАНАМИ

Вследствие легкости окисления меркаптанов в дисульфиды эта реакция легла в основу иодометрического метода определения меркаптанов [50, 51]:



Меркаптаны окисляются иодом реактива Фишера. Мильбергер с сотрудниками [52] нашел, что при реакции этил- и метилмеркаптана с реактивом Фишера на 2 молекулы меркаптана приходится 1 молекула иода, как этого и следовало ожидать на

основании уравнения (3). При более подробном исследовании, проведенном в лаборатории авторов [8], была изучена стехиометрия этой реакции для меркаптанов (см. гл. XV) и разработан метод, при помощи которого можно определять свободную воду в присутствии меркаптанов. При этом новом методе предварительно проводят реакцию присоединения меркаптана к активному ненасыщенному соединению:



Продукт присоединения инертен по отношению к реактиву Фишера.

Разработка нового метода определения воды в присутствии меркаптанов. Познер [53] нашел, что тиофенол может взаимодействовать с изопентеном с образованием продукта присоединения в присутствии уксусной и серной кислот в качестве катализаторов. Несмотря на то, что в его работе не указаны условия проведения опытов, было сделано предположение, что эту реакцию можно использовать и в других случаях для устранения затруднений, вызываемых присутствием меркаптанов. В первоначальных опытах порции по 1 мл (7,2 мМ) нормального гексилмеркаптана обрабатывали различными ненасыщенными соединениями в условиях, указанных в табл. 37.

Октены были применены в условиях опытов № 12—17, и минимальное значение содержания воды, полученное при анализах, оказалось равным $0,72 \pm 0,02\%$. Для того чтобы определить, выражают ли эти значения фактическое содержание воды, гексилмеркаптан подвергали фракционированной перегонке при атмосферном давлении и порции объемом 1 мл (7,2 мМ) от фракции, кипевшей при $150,0^\circ$, затем анализировали после прибавления к ним по 6 мл (38,5 мМ) изооктена. При титровании катализаторов, применявшихся в опытах № 12 и 17, а также смеси из 10 мл уксусной кислоты и 10 мл раствора фтористого бора в уксусной кислоте после 30-минутного стояния при комнатной температуре было найдено соответственно $0,15 \pm 0,03$, $0,14 \pm 0,02$ и $0,15 \pm 0,04\%$ воды. Эти результаты кажутся довольно правдоподобными, так как в опытах не была обеспечена защита от попадания воды из воздуха во время перегонки.

Попытки проверить эти величины путем азеотропной перегонки с бензолом и путем проведения гидролиза при действии хлористого ацетила [26] оказались безуспешными. Не было получено надежных данных даже после добавления воды в количестве 0,2%.

Реактивы. В качестве катализаторов можно применять либо раствор трехфтористого бора в этиловом эфире, содержащий 45% трехфтористого бора, либо раствор, содержащий 100 г трех-

РЕАКЦИЯ ГЕКСИЛМЕРКАПТАНА (1 мл, 7,2 мм) С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

№ опыта	Соединение		Катализатор	Условия проведения опыта, б мин.	Найденное количество воды		
	название	к-чество			мм	вес. %	
		мл					мм
1	Каприлен	6,5	41,6	Нет	10	2,82	6,0
2	"	6,5	41,6	25 мл CH_3COOH	10	2,58	5,5
3	"	6,5	41,6	25 мл $\text{CH}_3\text{COOH} + 10 \text{ мл } \text{BF}_3$ в CH_3COOH^a	10	0,90	1,9
4	Дипентен	6,0		Тот же	10	1,53	3,2
5	Циклогексен	3,5		25 мл CH_3COOH	10	3,23	6,8
6	"	3,5		25 мл $(\text{H}_3\text{COOH} + 5 \text{ мл } \text{BF}_3$ в CH_3COOH^a	10	2,74	6,2
7	"	3,5		25 мл $\text{CH}_3\text{COOH} + 10 \text{ мл } \text{BF}_3$ в CH_3COOH	10	2,75	5,8
8	Изооктен	6	38,5	10 мл BF_3 в CH_3COOH	10	2,45	3,4
9	"	6	38,5	25 мл $\text{CH}_3\text{COOH} + 10 \text{ мл } \text{BF}_3$ в CH_3COOH^a	10	0,78	1,6
10	Смешанные октены	6	38,5	5 мл $\text{CH}_3\text{COOH} + 10 \text{ мл } \text{BF}_3$ в CH_3COOH^a	10	0,39	0,83
11	То же	6	38,5	Тот же	20	0,36	0,77
12	"	6	38,5	" "	30	0,33	0,71
13	"	6	38,5	" "	30	0,34	0,73 ^a
14	"	6	38,5	" "	30	0,34	0,72 ^г
15	"	6	38,5	" "	30	0,33	0,71
16	Изооктен	6	38,5	10 мл $\text{CH}_3\text{COOH} + 3 \text{ мл } \text{BF}_3$ в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^a$	60	0,33	0,71
17	"	6	38,5	5 мл $\text{CH}_3\text{COOH} + 3 \text{ мл } \text{BF}_3$ в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	30	0,35	0,75
					30	0,33	0,71

^а 100 г BF_3 на 1 л.^б Все опыты проведены при температуре $26 \pm 2^\circ$, кроме опытов № 13, 14 и 15. в С поправкой на добавление 33,1 мг воды.^г С поправкой на добавление 33,7 мг воды.^д Продажный препарат (приблизительно 45% BF_3).

фтористого бора на 1 л уксусной кислоты, изготовленный в соответствии с указаниями, данными в гл. IX. В качестве олефинов могут быть применены изооктен или смесь октенов. Химически чистые ледяная уксусная кислота и пиридин обычно применяются без дальнейшей очистки.

Метод анализа. В мерную колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл, в которой находится 5—10 мл уксусной кислоты, вводят образец, содержащий до 15 мМ меркаптана, затем добавляют 10 мл раствора трехфтористого бора в уксусной кислоте или 3 мл раствора трехфтористого бора в этиловом эфире и 6 мл октена. Эту колбу, а также другую колбу, которая содержит смесь для контрольного опыта, состоящую из таких же объемов кислоты, катализатора и олефина, закрывают пробками и оставляют стоять в течение 30 мин. при комнатной температуре. По истечении этого времени в обе колбы осторожно добавляют по 5 мл пиридина и полученные растворы титруют реактивом Фишера. На основании результатов титрования в присутствии и в отсутствие образца определяют содержание в нем воды.

Данные анализа некоторых меркаптанов и других тиозамещенных соединений представлены в табл. 38.

Таблица 38

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В МЕРКАПТАНАХ [8]

Соединение	Количество воды в исход- ном образце, вс. %	Количество воды после ее добавления, вс. %			
		вычислен- ное а	найденное	вычислен- ное а	найденное
Этилмеркаптан	$0,70 \pm 0,00$	6,30	6,35	18,60	18,55
Изопропилмеркаптан	$0,90 \pm 0,00$	6,30	6,25	18,35	18,35
Бутилмеркаптан	$0,85 \pm 0,00$	3,05	3,05	17,70	17,60
Изоамилмеркаптан	$0,40 \pm 0,00$	2,85	2,90	16,35	16,30
Гексилмеркаптан	$0,15 \pm 0,05^b$	1,85	1,85	6,30	6,25
Гептилмеркаптан	$0,70 \pm 0,00$	4,60	4,60		
Бензилмеркаптан	$0,25 \pm 0,00$	2,80	2,80		
Тиофенол	$0,25 \pm 0,00$				
Тио- β -нафтол	$0,05 \pm 0,00$	1,35	1,35		
Тиогликолевая кислота	$3,85 \pm 0,00$	6,95	7,00		
Этилтиогликолат	$0,50 \pm 0,05$				

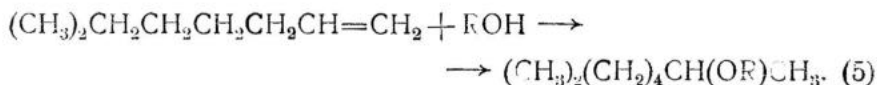
а Общее количество с учетом воды в исходном образце.

б Перегнанный; все остальные вещества подвергнуты анализу в том виде, в каком они были получены.

Новый метод, как можно судить на основании экспериментальных данных табл. 38, повидимому, является достаточно точным, так как результаты воспроизводятся в пределах $\pm 0,02\%$. Абсолютная точность не могла быть определена на основании

описанных опытов, поскольку не было найдено другого метода для проверки полученных результатов. Однако тот факт, что после добавления известного количества воды полученные значения подтверждают вычисленные значения содержания воды, указывает на то, что метод является надежным. Для образцов в 15 мМ можно обнаружить воду даже в количестве 0,05% (при применении больших образцов и при соответствующем увеличении количества реактивов можно обнаружить даже еще меньшие количества воды).

Мешающие вещества. Два низших спирта — метанол и этанол — мешают определению воды этим методом (Спирты этерифицируются в присутствии катализатора, состоящего из трехфтористого бора и уксусной кислоты, даже при комнатной температуре, см. гл. IX. Поэтому для образцов, содержащих спиртовый гидроксил, должен быть применен катализатор из трехфтористого бора и этилового эфира.) Это было впервые установлено при попытке применить метанол, содержащий трехфтористый бор (100 г/л) в качестве катализатора для реакции изоктена с *n*-бутилмеркаптаном. Возможно, что метанол присоединяется предпочтительно по месту двойной связи, так как количество реактива Фишера, пошедшее на титрование, было во всех случаях приблизительно эквивалентно общему количеству меркаптана (реакции присоединения акрилонитрила к алифатическим спиртам в присутствии щелочных катализаторов [54] и в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$ [55] описаны в литературе):



Можно предположить, что в присутствии в пробах спиртов достаточного количества олефина реакции (4) и (5) могут доходить до конца. Опыты, приведенные в табл. 39, были выполнены с образцами 0,85 г (7,2 мМ) бутилмеркаптана, содержащими по 0,95% воды.

На основании табл. 39 можно заключить, что только метанол и этанол мешают определениям при указанных концентрациях. Третичные спирты мешают в значительной степени в присутствии трехфтористого бора, повидимому, по причине их дегидратации. Так, например, в присутствии 2 мл *трет*-бутанола после получасового стояния при комнатной температуре титр реактива Фишера был эквивалентен почти 50% воды в 1 мл образца. Группы OH, повидимому, могут также мешать в тех случаях, когда они присутствуют вместе с тиольной группой в одной и той же молекуле. Например, в образце β -меркаптоэтанола было най-

Таблица 39

ВЛИЯНИЕ СПИРТОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В РАСТВОРЕ БУТИЛМЕРКАПТАНА,
НА РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

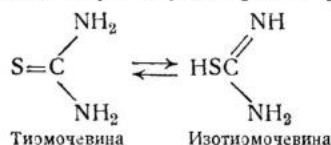
№ опыта	Спирт, мм	Катализатор В ²⁺ ₃ (C ₂ H ₅) ₂ O, мм	Непредельное соединение, мм	Условия опыта, а час.	Найденное количество воды, вес. %
1	Метанол 50,0	3	Изооктен 38,5	0,5	6,3
2	" 50,0	3	" 38,5	1	6,3
3	" 50,0	3	" 38,5	0,5 (60°)	3,7
4	" 50,0	3	" 38,5	1 (60°)	3,5
5	" 50,0	3	" 77	1	6,3
6	" 50,0	3	" 77	0,5 (60°)	3,9
7	Этанол 34,8	3	" 38,5	0,5	4,2
8	n-Пропанол 26,0	3	" 38,5	0,5	0,95
9	n-Бутанол 21,0	3	" 38,5	0,5	0,95
10	" 21,0	3	" 38,5	0,5 (60°)	0,95
11	Изобутанол 21,0	3	" 38,5	0,5	0,95
12	" 21,0	3	" 38,5	0,5 (60°)	1,0
13	Метанол 50,0	3	Акрилонитрил 117	0,5	5,0
14	" 50,0	3	" 117	0,5 (60°)	5,6
15	" 50,0	5	" 488	0,5	4,7
16	" 50,0	10	" 488	0,5	4,3
17	" 50,0	3	Каприлен 51,5	0,5	5,1
18	" 25,0	5	Изооктен 77	0,5	1,4
19	" 50,0	5	" 128	0,5	6,0

^a Опыты проводились при комнатной температуре, за исключением опытов № 3, 4, 6, 10, 12, 14.

дено 18,2% воды. Основываясь на опыте с пропиловыми и высшими спиртами, можно ожидать, что такие соединения, как, например, δ-меркаптобутанол, не будут мешать при анализе.

ВЛИЯНИЕ ТИОМОЧЕВИНЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

При титровании тиомочевина в метанольном растворе реактивом Фишера окраска, характерная для конечной точки, медленно исчезает, что указывает на протекающую реакцию окисления. Допуская существование двух таутомерных форм [56]

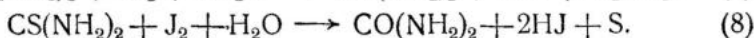


можно предположить, что «изо» или «псевдо» тиомочевина взаимодействует с иодом подобно меркаптану:



Этой реакцией, повидимому, можно объяснить получение неправильных результатов при титровании реактивом Фишера в присутствии тиомочевины.

В щелочном растворе тиомочевина окисляется до мочевины [57]:



Реакции (7) и (8), однако, протекают в присутствии заметного количества воды. Кроме того, для реакции (7) требуется сильно щелочная среда. Скрамовский [57] предложил количественный метод определения тиомочевины, основанный на ее взаимодействии с иодом в присутствии 10%-ного раствора едкого кали. Реакция (8) приводит к образованию высокодисперсной серы, вследствие чего раствор остается прозрачным на протяжении всего титрования реактивом Фишера.

Реакция (6) подтверждается тем фактом, что содержание воды в метилизотиомочевине $\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{SCH}_3$, в которой метильная группа связана с серой, может быть определено титрованием без осложнений. При титровании реактивом Фишера трех параллельных навесок по 2 г химически чистого соединения, диспергированных в 25 мл метанола, получались постоянные конечные точки, и в результате анализа было найдено $0,16 \pm 0,01\%$ воды. После добавления воды количество, определенное при анализе, было равно 4,28%, а вычисленное количество составляло 4,32% (с учетом первоначального содержания воды) [8].

Образец тонкоизмельченной тиомочевины был подвергнут сушке в эксикаторе над фосфорным ангидридом в течение многих недель. В безводном материале при титровании до первого установления конечной точки содержание воды было найдено равным 2,6 вес. %, что эквивалентно 0,11 моля воды на 1 моль соединения.

Фенилтиомочевина $\text{H}_2\text{NCSNHC}_6\text{H}_5$ и дифенилтиомочевина (тиокарбанилид) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNHC}_6\text{H}_5$ вели себя аналогично. Тиобензанилид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNHC}_6\text{H}_5$, повидимому, реагировал таким же образом. При титровании реактивом Фишера образца в метанольном растворе было обнаружено приблизительно 16% воды. Ацетилтиомочевина $\text{CH}_3\text{CONHCSNH}_2$, повидимому, не вступала в реакцию с реактивом Фишера; в ее присутствии содержание воды было найдено равным $0,09 \pm 0,00\%$.

Как было установлено, тиомочевина вступает в реакцию с реактивом, состоящим из трехфтористого бора и олефина, применяемого для того, чтобы связать меркаптаны. Этот факт указывает на то, что соединение с меркаптаном протекает через стадию образования «изотиомочевинной» структуры. Параллельные навески тиомочевины по 1 г, высушенные над фосфорным ангидридом, были обработаны 6 мл изооктена и 10 мл реактива, состоя-

шего из трехфтористого бора и уксусной кислоты, в соответствии с методом, предложенным для меркаптанов (стр. 139). При анализе было найдено $0,02 \pm 0,01\%$ воды. Другой образец был подвергнут анализу без предварительной сушки, причем первоначально было найдено $0,23 \pm 0,02\%$ воды, а после ее добавления было найдено $2,61\%$; вычисленное значение с учетом воды, первоначально найденной в образце, составляло $2,63\%$.

Эта обработка оказалась также действительной и для устранения мешающего действия тиобензанилида. Содержание воды в этом случае оказалось равным $0,073 \pm 0,003\%$.

ВЛИЯНИЕ ТИОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Тиоуксусная кислота CH_3COSH при прямом титровании, по видимому, реагирует количественно с реактивом Фишера, причем на 1 моль соединения расходуется 1 моль иода. Так, например, при титровании двух образцов, каждый из которых согласно вычислению содержал $14,10 \text{ мМ}$ тиокислоты, расходовалось $14,11$ и соответственно $14,12 \text{ мМ}$ иода [8].

Хотя дитиокислоты и не были изучены, все же можно было предположить, что они будут реагировать количественно вследствие той легкости, с которой они окисляются до устойчивых дисульфидов (см. [56] стр. 320):



Предварительная обработка тиоуксусной кислоты реактивом, состоявшим из олефина и трехфтористого бора, не привела к лучшим результатам. Однако в тех случаях, когда был добавлен точный эквивалент *n*-бутанола, реактивы, применяемые в случае присутствия меркаптанов, стабилизировали систему и делали возможным титрование свободной воды в тиоуксусной кислоте.

Предполагают, что реакция протекает следующим образом:



Эта реакция аналогична гидролизу тиокислот:



Образующийся в соответствии с уравнением (10) бутилмеркаптан соединяется затем с олефином [уравнение (4)].

К двум образцам тиоуксусной кислоты по $14,1 \text{ мМ}$ добавляли по 5 мл диоксанового раствора, содержавшего $14,1 \text{ мМ}$ *n*-бутанола. Затем добавляли по 6 мл изооктена и по 3 мл трехфтористого бора с эфиром (очень важно добавлять точный эквивалент *n*-бутилового спирта, так как его избыточное количество реагирует с выделяющейся кислотой, с образованием воды). После

того как смесь сохранялась при комнатной температуре в течение 30 мин., добавляли 5 мл пиридина, и раствор титровали реактивом Фишера. Содержание воды после внесения поправок на количество воды, определенное в контрольном опыте, составляло $2,25 \pm 0,05\%$. В другом образце, к которому была добавлена вода, количество ее, определенное при анализе, составляло $5,54\%$ [8]; вычисленное количество было равно $5,62\%$, с учетом воды в исходном образце.

Дитиокислоты, вероятно, могут быть обработаны аналогичным образом, так как они также должны вступать в обменную реакцию по уравнению



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЯХ. ДЕЙСТВИЕ ПЕРЕКИСЕЙ НА РЕАКТИВ ФИШЕРА

Гидроперекиси

Гидроперекиси и продукты присоединения гидроперекисей избирательно взаимодействуют с сернистым ангидридом реактива Фишера таким же образом, как взаимодействует перекись водорода (см. гл. VIII):



Гидроперекись *трет*-бутила $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ реагирует экзотермически, повидимому, соответственно уравнению (12). В этой реакции не участвуют ни вода, ни иод, и поэтому при титровании на содержание воды в данном случае не встречается никаких затруднений. При непосредственном титровании реактивом Фишера образца гидроперекиси *трет*-бутила было обнаружено $3,60 \pm 0,07\%$ воды, а после прибавления вычисленного количества воды было найдено $8,95 \pm 0,10\%$ воды [8]; вычисленное значение составляло $9,00\%$ (с учетом первоначально присутствовавшей воды). При титровании перекиси мочевины $\text{H}_2\text{NCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, содержавшей незначительные количества воды, реактивом Фишера было получено неверное значение конечной точки даже в присутствии метанола.

Установление неверной конечной точки в этом случае, равно как и при применении трехфтористого бора (см. гл. IX и X), повидимому, нельзя объяснить плохой растворимостью конечных продуктов, образующихся при взаимодействии с реактивом Фишера, ибо добавление метанола не оказывает никакого влияния. Следует, однако, заметить, что для некоторых органических веществ получение неправильных результатов объясняется нерастворимостью продуктов реакции в применяемой среде.

Однако в тех случаях, когда дополнительно прибавлялась вода, титрование проводилось непосредственно до постоянной

конечной точки. В навесках перекиси мочевины приблизительно в 1 г, к которым было добавлено по 73,3 мг раствора воды в метаноле, было найдено $1,85 \pm 0,08\%$ воды при трехкратном повторенных определениях. Перекись мочевины, равно как и перекись *трет*-бутила, повидимому, взаимодействует с иодистоводородной кислотой реактива Фишера. При титровании этих соединений наблюдалась сильно экзотермическая реакция. Однако после достижения конечной точки свободный иод уже не образовывался даже при стоянии раствора в течение 1 часа при комнатной температуре.

Предварительная обработка перекиси мочевины раствором пиридина и сернистого ангидрида предотвращала установление неверной конечной точки. Навески по 2 г обрабатывали 30 мл 1 М раствора $C_5H_5N \cdot SO_2$ в метаноле, причем колба со смесью охлаждалась сухим льдом с метанолом в продолжение всего времени прибавления раствора. В результате титрования реактивом Фишера было найдено $1,82 \pm 0,07\%$ воды (после внесения поправки на воду, определенную в контрольном опыте) [8]; значение же, полученное путем титрования после добавления заранее известного количества воды, было равно $1,85 \pm 0,08\%$.

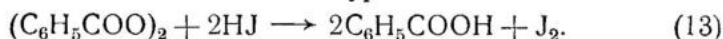
Диалкилперекиси

Диалкилперекиси являются более устойчивыми, чем перекиси других типов. В отсутствие катализаторов они не окисляют иодистоводородную кислоту в сколько-нибудь значительной степени (см. гл. XIV). При титровании реактивом Фишера ни диэтилперекись, ни ди-*трет*-бутилперекись не мешают. При прямом титровании реактивом Фишера образца в 2 мл диэтилперекиси $C_2H_5OOC_2H_5$, разбавленного 25 мл сухого метанола, было найдено $1,34 \pm 0,00\%$ воды. После помещения его на 24 и 48 час. в эксикатор для сушки (драйеритом) при анализе перекиси было обнаружено соответственно 0,19 и 0,16% воды. При добавлении к высушенному материалу воды в таком количестве, чтобы он содержал 1,78% (включая первоначально содержащуюся воду), в перекиси было найдено $1,77 \pm 0,01\%$ воды. В ди-*трет*-бутилперекиси $C_4H_9OOC_4H_9$ при прямом титровании было обнаружено $0,040 \pm 0,002\%$ воды; после добавления воды с таким расчетом, чтобы содержание ее составляло 0,585 и 1,03%, при анализе было обнаружено соответственно 0,584 и 1,06% воды [8].

Диацилперекиси

Диацилперекиси мешают определениям воды по методу Фишера. По данным Циммермана [3], перекись бензоила, в отличие от перекиси водорода, реагирует с иодистым водородом, содержа-

щимся в реактиве Фишера, с образованием свободного иода и бензойной кислоты в соответствии с уравнением



Однако Циммерман не сообщает данных относительно скорости реакции или влияния этой реакции на результаты, полученные при определении свободной воды титрованием. Очевидно, что реакция этого типа должна привести к слишком низким значениям содержания воды. Практически для большинства целей влиянием перекиси бензоила можно пренебречь. К образцам по 2,5 г чистой безводной перекиси бензоила, в которой было найдено 0,00% воды при анализе по Фишеру и 99,9% перекиси при проведении реакции с иодистоводородной кислотой (см. стр. 147), добавляли порции в 80,0, 90,0, 160,0 и 307,5 мг воды. Затем к этим растворам добавляли по 50 мл сухого метанола и быстро оттитровывали их реактивом Фишера. В результате было найдено соответственно 79,8; 89,6; 159,4 и 306,3 мг воды. Подобные же результаты наблюдались в присутствии перекиси лаурила $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$, в которой при первоначальном анализе воды обнаружено не было. После добавления воды в количестве 90 мг было найдено в результате анализа 90,3 мг [8].

Влияние более активных низших диалцилперекисей на результаты титрования выражено заметнее. Образцы приблизительно по 1 г 30%-ной перекиси ацетила $(\text{CH}_3\text{COO})_2$, растворенные

Таблица 40 [8]
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В РАСТВОРАХ ПЕРЕКИСИ АЦЕТИЛА
В ДИМЕТИЛФТАЛАТЕ ^а

Температура, °C	Количество воды, мг			Содержание воды, вес. %
	прибавленное	найденное	разность	
26	0,0	11,7	11,7	0,95
28	0,0	10,1	10,1	0,85
28	16,6	21,0	4,4	0,35
0	0,0	11,6	11,6	0,95
0	16,6	25,6	9,0	0,95
0	79,8	88,2	8,4	0,90
—20	4,4	20,1	15,7	1,20
—20	79,8	95,8	16,0	1,15
—20	154,8	164,2	9,4	0,85
—40	4,4	18,7	14,3	1,40
—40	79,8	93,5	13,7	1,20
—40	154,8	165,8	11,0	1,00

^а Образцы содержали около 3Ю мг перекиси.

в диметилфталате, были протитрованы реактивом Фишера. О влиянии температуры на титрование можно судить на основании табл. 40. Данные этой таблицы указывают на то, что окисление иодистоводородной кислоты перекисью происходило медленно, ибо кажущееся содержание воды уменьшалось по мере добавления все больших количеств воды к смеси. Максимальное значение (1,42% воды) было получено при -40° , но даже при этой температуре найденное содержание воды зависело от общего количества присутствовавшей воды. Перекись сукцинила $O_2(COCH_2CH_2COOH)_2$ обнаружила примерно такие же свойства.

Приблизительное содержание воды в этих активных перекисях может быть определено косвенным путем. Повидимому, перекиси восстанавливаются полностью в среде реактива Фишера при стоянии в течение 30 мин. при комнатной температуре (см. гл. XIV). Поэтому предварительно оттитрованный реактив Фишера* добавляли к образцу перекиси, и раствор оставляли стоять на 30 мин. при комнатной температуре. Число миллимолей образовавшегося иода определялось путем титрования стандартным раствором воды в метаноле. Вычитая число миллимолей образовавшегося иода из общего числа миллимолей добавленной перекиси, определенных в отдельном опыте, узнавали содержание воды в образце. 1,1855 г 29,8%-ного раствора перекиси ацетила (2,99 мМ) в диметилфталате** вносили в мерную колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл, содержащую отработанный реактив Фишера; этот реактив был получен титрованием до конечной точки 10 мл метанольного раствора, содержавшего около 150 мг воды. Колбу закрывали пробкой и оставляли на 30 мин. при комнатной температуре. Общее количество образовавшегося иода определяли путем титрования стандартным

* Эти опыты были выполнены с применением реактива Фишера, изготовленного предварительно за 1 месяц до проведения опытов. В этом «состарившемся» растворе скорость побочных реакций была минимальна (см. гл. III).

** Действительное содержание перекиси определялось методом, разработанным в лаборатории авторов для анализов перекисных соединений [8]. Согласно этому методу, 1 г гранулированного иодистого калия вводят в двухгорлую грушевидную колбу со шлифами емкостью 150 мл. К колбе присоединяют небольшой прямой холодильник (с боковой трубкой в верхней части) и промывают всю систему через боковую трубку колбы свободным от кислорода газообразным азотом. Затем в колбу вводят образец, содержащий около 2 мМ перекиси, 20 мл ледяной уксусной кислоты и 15 мл хлороформа или четыреххлористого углерода. Струя азота вводится через боковую трубку холодильника с целью сохранения инертной атмосферы. Одновременно содержимое колбы подвергают медленному кипячению с обратным холодильником в течение 30 мин. К концу этого времени добавляют 100 мл воды и иод, содержащийся в смеси, титруют 0,1 н. раствором тиосульфата с крахмалом в качестве индикатора.

раствором воды в метаноле (2,8 мг воды на 1 мл) до исчезновения цвета иода. Было обнаружено только 1,52 мМ иода.

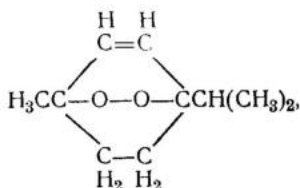
Количество воды в исходном образце, вычисленное по разности между числом миллимолей взятой перекиси и числом миллимолей обнаруженного иода ($2,99 - 1,52 = 1,47$), было равно 2,2%; количество же воды, найденное путем прямого титрования, было равно 1,42% [8]. Перекись сукцинила обрабатывали таким же способом. Для анализа брали образец 95,9%-ной перекиси (0,0929 г, 0,38 мМ); количество выделенного иода составляло 0,28 мМ; количество иода, пошедшего на реакцию с водой ($0,38 - 0,28 = 0,10$), было эквивалентно 1,9% воды [8].

Относительно органических надкислот сведений в литературе не имеется, однако можно ожидать, что и они будут вести себя подобно активным диацилперекисям.

Другие перекиси

Перекисное соединение $[(\text{CH}_3)_2\text{COO}]_2$ при титровании взаимодействовало сильно экзотермически с реактивом Фишера, однако иод не восстанавливался при стоянии. При анализе вышеуказанного методом в образце было обнаружено $3,64 \pm 0,04\%$ воды [8].

Аскаридол — перекись терпена:



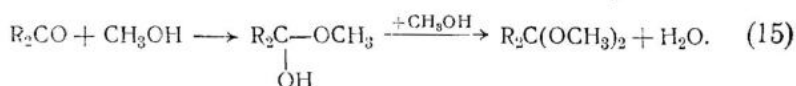
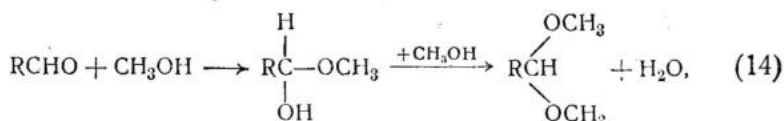
повидимому, не взаимодействует с реактивом Фишера. При анализе этого соединения было найдено 0,00% воды; при повторном анализе после добавления 0,86% воды было обнаружено $0,86 \pm 0,01$ воды [8]. Эта перекись чрезвычайно устойчива, и обычные методы анализа перекисей для нее непригодны.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Хотя соответствующим изменением состава реактива Фишера или применением специальных растворителей можно устранить побочные реакции для многих кетонов, все же циангидриновый метод в настоящее время является единственным общим методом для определения воды в присутствии карбонильных соединений.

Предварительные сведения

Карбонильные соединения представляют собой один из немногих классов органических соединений, которые мешают проведению титрования реактивом Фишера. Это объясняется их свойством при взаимодействии с метанолом, входящим в состав стандартного реактива, образовывать наряду с ацеталами или кеталами также и воду:



Присутствие карбонильных соединений характеризуется быстрым исчезновением окраски в конечной точке и слишком высоким значением содержания воды. Особенно мешают альдегиды и низшие кетоны, в присутствии которых окраска, соответствующая конечной точке, исчезает так быстро, что, в лучшем случае, при прямом титровании удается лишь приблизительно установить содержание воды.

Пять карбонильных соединений были подвергнуты титрованию обыкновенным реактивом Фишера до появления устойчивой конечной точки. После стояния в течение 41 часа при комнатной температуре и 3,5 часа при температуре 60° ацетон, бутиральдегид, циклогексанон и бензальдегид прореагировали почти количественно, а метилизопропилкетон — приблизительно на 70%.

Карбонильные соединения, которые не взаимодействуют со стандартным реактивом Фишера, перечислены ниже:

Альдегид	Кетон	
Формальдегид	Диизопропилкетон	Бензоин
Хлораль	Камфора	Ализарин
Сахара	Бензофенон	Хинализарин
	Дезоксибензоин	Дибензальацетон
	Бензил	Трикетогидринденгидрат

Путем значительного уменьшения количества метанола и увеличения количества пиридина в обыкновенном реактиве Фишера был получен видоизмененный реактив, с помощью которого можно определять воду в присутствии кетонов, при условии, что в растворе отсутствуют значительные количества низших спиртов [4].

При титровании воды в циклогексаноне с помощью реактива, содержащего 84,7 г иода в 920 мл пиридина, 30 мл метанола и 45 мл жидкого сернистого ангидрида*, получалась устойчивая конечная точка ($0,02 \pm 0,00\%$ воды обнаружено при прямом титровании и соответственно $1,09 \pm 0,02\%$ после добавления $1,06\%$ воды); это наблюдалось также в случае ацетона и метил-изобутилкетона.

Столь же удовлетворительные результаты получались в тех случаях, когда были применены следующие количества пиридина и метанола:

Пиридин, мл	Метанол, мл
892	60
876	75
860	90

Реакции с образованием кеталей происходили в присутствии в образце заметных количеств низших спиртов; применяемый реактив содержал 30 мл метанола на 1 л.

В табл. 41 приведены данные, свидетельствующие о побочных реакциях в растворах метанола в ацетоне и об отсутствии побочных реакций в растворах циклогексанола в циклогексаноне.

Таблица 41

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА
В АЦЕТОНЕ И В РАСТВОРАХ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА
В ЦИКЛОГЕКСАНОНЕ

Кетон	Количество кетона, мл	Количество спирта, мл	Найденное количество воды, вес. %
Ацетон	5	0,0	0,71
	5	1,0	0,78
	5	2,0	0,81
	5	5,0	0,91
	5	10,0	1,06
Циклогексанон . . .	5	0,0	0,23
	5	1,0	0,25
	5	5,0	0,24
	5	10,0	0,24
	5	25,0	0,23

* 1 л стандартного реактива Фишера содержит 84,7 г иода, 269 мл пиридина, 667 мл метанола и 45 мл сернистого ангидрида.

Однако в случае альдегидов систематически получались слишком низкие результаты при применении реактива с небольшим содержанием метанола и большим содержанием пиридина. Данные, полученные при этих опытах, приведены в табл. 42.

Таблица 42
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В АЛЬДЕГИДАХ

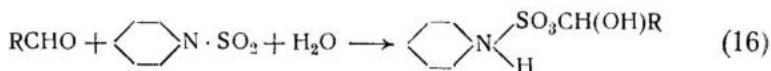
Альдегид ^а	Количество альдегида, мм	Количество воды, мг	
		добавленное ^б	найденное (общее)
н-Бутиральдегид . .	10	0,0	21
	25	0,0	19
	50	0,0	17
	5	50,0	55
	10	100,0	83,6
	15	150,0	93,4
Изовалерсальдегид . .	10	0,0	44
	10	92,7	111,7

^а К которому было добавлено известное количество воды.

^б Без учета воды, найденной в исходном образце.

Более высокие значения были получены при относительно малом содержании воды или альдегида.

Реакция, протекающая при титровании раствора, содержащего альдегид, вероятно, аналогична реакции альдегида с бисульфитом натрия:



Видоизмененный реактив, содержащий избыток пиридина, по-видимому, полезен только для прямого титрования растворов, содержащих кетоны. Фишер в своей работе [1] отметил, что ацетон не мешает при титровании его реактивом. Указанная им высокая точность (найденное значение 0,250%, вычисленное значение 0,249) трудно объяснима; возможно, что в качестве растворителя он применял вместо метанола бензол. Авторы нашли, что замена метанола диоксаном или бензолом приводила к устойчивой конечной точке в присутствии карбонильных соединений. Однако такой реактив (как было указано в гл. IV) был худшего качества по сравнению со спиртовым реактивом. Замена метанола этанолом, по-видимому, понижает скорость побочных реакций, мешающих определениям [8].

Вернимонт и Гопкинсон [29], применив реактив с высоким содержанием пиридина (84,7 г иода, 288 мл пиридина, 33 мл метанола и 64 г сернистого ангидрида), получили удовлетворительные результаты при определении различных количеств воды в 10 мл ацетона; они титровали избыток видоизмененного реактива Фишера стандартным раствором воды; полученные ими данные приведены в табл. 43. Как видно из таблицы, точность полученных результатов не зависела от содержания воды в образцах.

Таблица 43

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В 10 МЛ АЦЕТОНА [29]

№ образца	Добавленное количество, мл		Количество стандартного раствора воды, мл ^а	Количество воды, мг		
	реактива Фишера	стандартного раствора воды при обратном титровании		найденное	вычисленное ^б	разность
1	5,00	5,00	1,65	8,8	8,6	+0,2
2	5,00	5,10	1,55	8,3	8,6	-0,3
3	5,00	3,00	3,65	19,5	21,7	-2,2
4	5,00	2,90	3,75	20,0	21,4	-1,4
5	10,00	6,10	7,20	38,4	38,1	+0,3
6	10,00	5,50	7,80	41,7	42,2	-0,5
7	15,00	9,55	10,40	55,5	54,2	+1,3
8	15,00	9,05	10,90	58,2	57,0	+1,2
9	15,00	6,45	13,50	72,1	72,1	0,0
10	15,00	6,05	13,90	74,2	77,7	-3,5
11	20,00	7,40	19,20	102,5	106,2	-3,7
12	20,00	4,50	22,10	118,0	117,1	+0,9
13	25,06	5,80	27,45	146,6	148,9	-2,3
14	30,00	8,20	31,70	169,3	168,7	+0,6

^а (Число миллилитров реактива Фишера $\times R$) — (число миллилитров стандартного раствора воды, затраченное при обратном титровании); $R = 1,330$ мл стандартного раствора воды на 1 мл реактива Фишера. Стандартный раствор воды содержал 5,34 мг воды на 1 мл.

^б Сумма добавленной воды и воды, содержащейся в 10 мл ацетона.

Те же исследователи рекомендуют реактив этого типа и для анализа смесей спиртов, содержащих до 15% ацетона. Для более высоких концентраций ацетона они рекомендуют метод Смита и Брайанта [26] с применением хлористого ацетила. Этот метод, как и другие методы, основанные на использовании реакции гидролиза, применимы в случае высоких концентраций кетонов; в присутствии же альдегидов происходят побочные реакции, в результате которых окраска, характерная для конечной точки, быстро исчезает [26].

Успешное применение реактива Фишера с высоким содержанием пиридина для анализа кетонов навело на мысль о целе-

сообразности применения пиридина вместо метанола в качестве растворителя для образцов. Это было проверено на образцах различных карбонильных соединений (объемом по 5 мл). Сравнительные результаты, полученные при применении порций по 25 мл метанола или пиридина, представлены в табл. 44.

Таблица 44

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ
В ПРИСУТСТВИИ МЕТАНОЛА И ПИРИДИНА (С ПРИМЕНЕ-
НИЕМ СТАНДАРТНОГО РЕАКТИВА) [8]

Соединение	Растворитель	Найденное количество воды, вес. %
Ацетон	Метанол (М)	0,65
$\text{CH}_3\text{COCCH}_3$	Пиридин (П)	0,55
<i>n</i> -Масляный альдегид	М	0,40
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	П	0,10
Кротоновый альдегид	М	1,20
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	П	0,85
Метилпропилакетон	М	1,15
$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	П	1,10
Циклопентанон	М	0,45
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$	П	0,40
Циклогексанон	М	0,20
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}$	П	0,10
Пировиноградная ки- слота ^а	М	2,20
CH_3COSOON	П	1,45
Левулиновая кислота	М	0,55
$\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{CH}_2\text{COON}$	П	0,15
Хлораль	М	0,05
CCl_3CHO	М + П ^б	0,05

^а Найдено 98,7% кислоты путем титрования стандартным раствором щелочи.

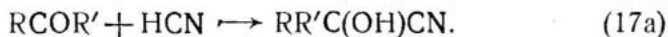
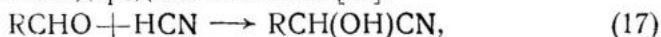
^б В тех случаях, когда применялся один пиридин, получалось неправильное значение конечной точки, что было устранено при применении раствора метанола с пиридином в отношении 1:1.

Во всех случаях, когда был применен метанол, за исключением опытов с хлоралем, окраска в конечных точках исчезала быстро, в то время как при опытах с применением пиридина окраска в конечных точках исчезала значительно медленнее. Титрование проводили до первого изменения окраски. Данные, представленные в табл. 44 и 46, указывают на возможность приближенного определения небольших количеств воды в карбонильных соединениях при применении пиридина в качестве растворителя.

Определение воды в карбонильных соединениях

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Для того чтобы предотвратить реакцию карбонильных соединений с компонентами реактива Фишера, их предварительно обрабатывают цианистоводородной кислотой [58]:



Образующийся циангидрин не мешает проведению титрования по Фишеру. В присутствии основных катализаторов равновесие в приведенных выше реакциях обыкновенно смещено в сторону образования циангидринов. Те альдегиды и кетоны, которые менее активны по отношению к цианистому водороду, обнаруживали лишь слабую тенденцию к соединению с метанолом реактива Фишера. В соответствии с этим неспособность некоторых карбонильных соединений образовывать заметные количества циангидринов не имела особого значения, так как эти вещества не мешали при нормальном титровании.

Реактив, состоящий из раствора цианистого водорода в диоксане (или пиридине) и цианистого калия или натрия в качестве катализатора, оказался применимым ко всем типам альдегидов и кетонов. Карбонильные соединения, перечисленные в табл. 45, реагировали с реактивом, содержащим цианистый водород; после окончания реакции раствор титровали реактивом Фишера для точного определения первоначального содержания воды. Вслед за этим к отдельным порциям карбонильных соединений добавляли довольно значительные известные количества воды и растворы титровали (после обработки цианистоводородной кислотой). Содержание воды в исходном карбонильном соединении учитывалось при расчетах. Точность данных, представленных в табл. 45, превышала точность (от $\pm 0,1$ до $0,2\%$), достигаемую при обычных условиях.

В опытах [58], часть результатов которых представлена в табл. 45, в качестве реактива применяли 2%-ный раствор цианистого водорода в пиридине. Этот реактив, однако, оказался относительно неустойчивым: при стоянии он темнел. (Анализируемые образцы содержали не более 15 мМ карбонила; избыток цианистого водорода был равен 25% ; минимальное количество воды, определенное в этих опытах, составляло $0,05\%$.)

В настоящее время предпочитают пользоваться более устойчивым 5%-ным раствором цианистого водорода в чистом диоксане и не добавлять пиридин до тех пор, пока не будет выполнен анализ.

РЕАКТИВЫ

5%-ный раствор (по весу) цианистого водорода в диоксане готовят путем добавления приблизительно 70 мл жидкого цианистого водорода (сконденсированного в охлаждаемой

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ [58]

Соединение	Количество воды в исход- ном образце, вес. %	Количество воды после ее добавления, вес. %					
		вычислен- ное	найденное	вычислен- ное ^б	найденное	вычислен- ное ^б	найденное
<i>Альдегиды</i>							
Ацетальдегид	0,12±0,02	4,25	4,25	13,05	13,00		
Хлораль	0,03±0,00	1,35	1,35				
n-Масляный альдегид .	0,20±0,02	4,10	4,10	13,05	13,05	21,85	21,85
Изомасляный альдегид .	0,17±0,02	4,30	4,30	13,06	13,05		
Кротоновый альдегид .	0,44±0,04	4,25	4,30	13,05	13,00		
2-Этил-1-гексаналь . .	0,06±0,03	4,10	4,10	13,00	13,00	21,80	21,85
Цитраль ^а	0,08±0,00	1,35	1,35				
Бензальдегид	0,15±0,04	4,15	4,00	13,00	13,00	21,80	21,70
Ванилин ^а	0,05±0,00	3,00	2,95				
Салициловый альдегид .	0,20±0,01	4,25	4,25	13,05	13,05		
o-Нитробензальдегид . .	0,00±0,03	4,25	4,25	13,05	13,00		
<i>Кетоны</i>							
Ацетон	0,39±0,02	4,10	4,05	13,05	13,05	21,85	21,90
Этилизопропилкетон . .	0,30±0,06	4,10	4,05	13,00	13,05	21,75	21,85
Диизопропилкетон . . .	0,10±0,02	4,10	4,05	13,00	13,05	21,75	21,80
Окись мезитила ^а	1,32±0,04	4,35	4,30				
Ацетонилацетон ^а	0,38±0,02	2,05	2,10				
Форон ^а	0,98±0,02	3,95	3,95				
Циклогексанон	0,24±0,01	4,15	4,15	13,00	13,00		
Ацетофенон	0,23±0,00	4,25	4,25	13,00	13,00	21,75	21,75
Пировиноградная ки- слота ^а	1,42±0,02	2,85	2,85				
Левулиновая кислота ^а .	0,16±0,02	1,95	1,95				
Диацетоновый спирт ^а .	0,98±0,03	3,85	3,90				

^а Дополнительные данные, ранее не опубликованные.^б Отдельные опыты.

ловушке при 0—5°) к 1 л очищенного безводного диоксана*, охлажденного в бане со льдом в вытяжном шкафу с хорошей тягой. После основательного перемешивания сосуд с раствором вынимают из бани и оставляют нагреваться до комнатной температуры. Этот раствор устойчив и относительно безопасен в качестве аналитического реактива.

Раствор удобно готовить и хранить в литровой склянке из стекла пирекс с притертой пробкой. Его необходимо хранить и разливать в вытяжном шкафу с хорошей тягой, где следует производить и последующее титрование реактива Фишера.

Однопроцентный раствор цианистого натрия в метаноле готовят путем растворения 1 г химически чистого цианистого натрия в 100 мл сухого метанола. (Раствор цианистого натрия может при стоянии сделаться немного мутным, однако это не оказывает влияния на его активность.)

МЕТОД АНАЛИЗА

10 мл 1%-ного раствора цианистого натрия в метаноле и 20 мл 5%-ного раствора цианистого водорода в диоксане вносят в мерную колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл. В ту же колбу вносят образец, содержащий не более 30 мМ карбонильного соединения, и затем добавляют 20 мл химически чистого сухого пиридина.

Смесь встряхивают и оставляют стоять в течение 30 мин. при комнатной температуре, после чего ее титруют реактивом Фишера. Зная разность между числом миллилитров реактива Фишера, затраченных при этом титровании и при титровании в контрольном опыте, вычисляют содержание свободной воды в образце.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ

Этот метод позволяет определять воду в карбонильных соединениях в количестве до 0,02% (см. табл. 45). В тех случаях, когда не требуется высокая точность определения малых количеств воды в альдегидах, и при условии быстрого титрования до

* Для очистки технического 1,4-диоксана удобен способ Эйгенбергера [59]. 1 л диоксана и 100 мл 1 н. раствора соляной кислоты кипятят 7 час. с обратным холодильником в атмосфере азота. Затем раствор взбалтывают с 115 г едкого кали в палочках и после отстаивания сливают верхний диоксанный слой в склянку, затем добавляют 115 г едкого кали и смесь оставляют стоять на ночь после основательного встряхивания. К диоксану, слитому в колбу для перегонки, добавляют 15 г металлического натрия и смесь кипятят с обратным холодильником в течение 3 час. и затем перегоняют. Очищенный диоксан (т. кип. от 101,2 до 101,4°; т. пл. 11,7°) должен содержать не более чем 0,003% воды и быть свободным от примеси ацеталей и перекисей.

первой конечной точки достаточно применения одного пиридина (в избытке). Сравнительные данные анализов, проведенных при предварительном добавлении избытка пиридина (30 мл на 2 г образца) и добавлении цианистого водорода соответственно описанному методу, представлены в табл. 46 (см. также табл. 44).

Таблица 46.

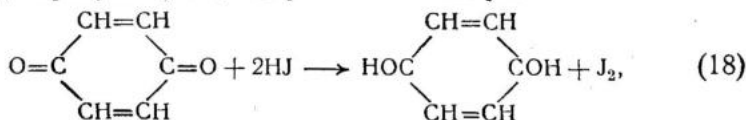
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В РАСТВОРАХ АЛЬДЕГИДОВ ПРИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОМ ДОБАВЛЕНИИ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА ИЛИ ПИРИДИНА [8]

Соединение	Реактив	Найденное количество воды, вес. %
Ацетальдегид	Пиридин	0,24 $\pm$ 0,02
	Цианистый водород . .	0,41 $\pm$ 0,01
Изобутиральдегид	Пиридин	0,20 $\pm$ 0,03
	Цианистый водород . .	0,36 $\pm$ 0,01
Кроноальдегид	Пиридин	0,51 $\pm$ 0,03
	Цианистый водород . .	0,40 $\pm$ 0,00
Салициловый альдегид	Пиридин	0,22 $\pm$ 0,01
	Цианистый водород . .	0,20 $\pm$ 0,01
o-Нитробензальдегид	Пиридин	0,03 $\pm$ 0,03
	Цианистый водород . .	0,025 $\pm$ 0,005

Влияние реакции альдегида с пиридином и сернистым ангидридом [уравнение (16)] на результаты определений было заметно при анализе двух первых альдегидов, так как содержание воды, найденное при применении одного пиридина, оказалось меньшим истинного содержания воды, определенного циангидриновым методом. Несколько неожиданно крононовый альдегид оказался менее активным по сравнению с насыщенным изобутиральдегидом, о чем можно судить на основании данных анализа: при применении одного пиридина в первом из них было обнаружено большее количество воды. Это указывает на то, что в случае крононового альдегида создаются более благоприятные условия для образования ацетала. При анализе обоих ароматических альдегидов в присутствии пиридина были получены точные значения содержания воды.

МЕШАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Вероятно, хинон восстанавливается иодистоводородной кислотой, всегда присутствующей в реактиве Фишера:



и выделяется иод в количестве 1 моля на 1 моль прореагировавшего хинона. При анализе образцов весом по 2 г, растворенных в 25 мл метанола, к которому было прибавлено по 75 мг воды, получались слишком низкие результаты: было обнаружено только 60 мг воды. При обработке цианистым водородом в соответствии с методом анализа карбонильных соединений (стр. 156) раствор становился слишком темным для визуального титрования.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ДИОКСИМЕТИЛМОЧЕВИНЕ

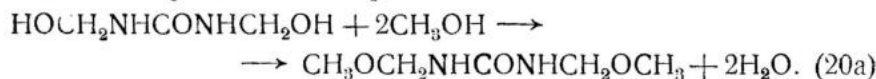
Диоксиметилмочевина (диметилтолмочевина) образуется при реакции между формалином и мочевиной, вероятно, в соответствии с уравнением



При титровании растворов, содержащих диоксиметилмочевину, реактивом Фишера при комнатной температуре наблюдалось исключительно быстрое исчезновение окраски, характерной для конечной точки. В образце, содержавшем 91% диоксиметилмочевины, при анализе было обнаружено 29,9—30,9% воды и такое же количество было найдено в присутствии метанола после обработки цианистым водородом по методу, разработанному для карбонильных соединений (стр. 156). Возможно, что эти неправильные результаты объясняются протеканием реакции конденсации, в результате которой выделяется вода, непрерывно поглощаемая реактивом Фишера:



Возможно, что в реакцию конденсации вступает метанол, содержащийся в реактиве Фишера:



Побочная реакция, мешающая определениям, протекала так быстро, что при обычном способе титрования фактическое содержание воды не удавалось установить.

Было замечено, что при понижении температуры скорость побочной реакции непрерывно уменьшалась и, наконец, при температуре —40° или еще ниже устанавливалась постоянная конечная точка; таким образом, оказалось возможным разработать количественный метод определения воды в диоксиметилмочевине [8]. Согласно этому методу, образец весом 1 г переносят в колбу

[колба сходна с применяемой для анализа хлористого метила (рис. 27)], содержащую 25 мл сухого диметилформамида, после чего ее закрывают пробкой и взбалтывают до тех пор, пока вещество не растворится (при необходимости подогревают). Затем колбу соединяют с бюреткой, содержащей раствор Фишера (рис. 6), и вводят спиртовой термометр через боковой отросток. Содержимое колбы охлаждают до температуры около -40° смесью сухого льда с метанолом, и при низкой температуре раствор медленно титруют до постоянной конечной точки. Поправку на содержание воды в диметилформамиде определяют при помощи отдельного титрования равного объема при тех же условиях. Влияние добавленной воды показано в табл. 47.

Таблица 47

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В РАСТВОРАХ ДИОКСИМЕТИЛМОЧЕВИНЫ
В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ ПРИ -40° [8]

№ образца	Количество воды в исходном образце, вес. % ^a	Количество воды после ее добавления, вес. % ^a			
		вычисленное ^b	найденное	вычисленное ^b	найденное
1	$8,30 \pm 0,10$	12,3	12,2	14,6	14,7
2	$11,90 \pm 0,05$			15,8	15,5
3	$11,35 \pm 0,05$			15,2	15,5
4	$9,10 \pm 0,10$	13,0	12,8		

^a Общее количество воды с учетом содержащейся в исходном образце диоксиметилмочевины.

^b Отдельные опыты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАТАЦИОННОЙ ВОДЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Применение реактива Фишера для прямого титрования гидратационной воды было подробно рассмотрено только для немногих органических соединений, тем не менее опыты, проведенные в лаборатории авторов, показали общую применимость реактива Фишера для точных и воспроизводимых определений воды в гидратах органических соединений при титровании в присутствии метанола; результаты опытов представлены в табл. 48.

Циммерман [3], применяя метод Фишера для анализа щавелевой кислоты, сначала воспользовался старым образцом, содержание воды в котором оказалось равным 32,35%; это значение больше теоретической величины для дигидрата (28,59%). При ацидиметрическом титровании было найдено только 67,68% щавелевой кислоты. Другая навеска кислоты была тонко измельчена и помещена в эксикатор над фосфорным ангидридом.

Таблица 48

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ГИДРАТАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение ^a	Найденное количество воды, вес. %	Число молей воды на 1 моль соединения	Ссылка на литературу
<i>Кислоты</i>			
Щавелевая (COOH) ₂ · 2H ₂ O	28,42±0,04	1,99	3
Пиромеллитовая C ₆ H ₂ (COOH) ₄ · 2H ₂ O	12,71±0,10	2,06	
Лимонная HOCCOON(CH ₂ COOH) ₂ · H ₂ O . .	9,00±0,10	1,05	
<i>l</i> -Аспарагиновая HOCCCH(NH ₂)CH ₂ CONH ₂ · H ₂ O .	10,97±0,10	0,91	
Креатин H ₂ NC(=NH)N(CH ₃)CH ₂ COOH · · H ₂ O	9,43±0,09	0,91	
<i>l</i> -Гистидин NHCH=NCH=CCH ₂ CH(NH ₂ · · HCl)COOH · H ₂ O	8,78±0,02	1,02	
<i>п</i> -Толуолсульфокислота CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H · H ₂ O	9,5 ±0,10	1,00	
<i>п</i> -Ксилолсульфокислота (CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ SO ₃ H · 2H ₂ O	17,31±0,01	2,13	
Нафталин-β-сульфокислота C ₁₀ H ₇ SO ₃ H · H ₂ O	9,39±0,06	1,18	
Сульфосалициловая 2-HC ₆ H ₃ -1-COOH-5- -SO ₃ H · 2H ₂ O	14,33±0,02	2,02	
Сульфаниловая 4-NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H · H ₂ O	9,90±0,02	1,05	3
Циануровая C ₃ N ₃ (OH) ₃ · 2H ₂ O	21,85±0,05	2,00	
<i>Спирты, углеводы</i>			
Терпингидрат C ₁₅ H ₂₆ O ₂ · H ₂ O	9,42±0,01	0,99	6
Флороглюцин C ₆ H ₃ (OH) ₃ · 2H ₂ O	21,70±0,05	1,95	
Декстроза C ₆ H ₁₂ O ₆ · H ₂ O	23,20±0,10	2,08	
	8,96±0,01	0,99	
<i>l</i> -Рамноза C ₆ H ₁₂ O ₅ · H ₂ O	10,03±0,08	1,06	
Раффиноза C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆ · 5H ₂ O	15,49±0,04	5,11	

Продолжение табл. 48

Соединение ^a	Найденное количество воды, вес. %	Число молей воды на 1 моль соединения	Ссылка на литературу
<i>Карбонильные соединения</i>			
Хлораль $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$	$10,85 \pm 0,02$	1,00	
Трикетогидринден $\text{C}_6\text{H}_4-1,2-(\text{CO})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$10,0 \pm 0,15$	0,99	
<i>Нейтральные или основные азотистые соединения</i>			
Аллоксан $\text{CONHCOCOCNH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$11,38 \pm 0,12$	1,01	6
Пиперазин $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. .	$55,3 \pm 0,10$	5,97	
o-Фенантролин $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$9,41 \pm 0,01$	1,04	
Метиленовый синий $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$13,3 \pm 0,2$	2,80	
Бруцин $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$11,87 \pm 0,20$	3,08	
Бруцинсульфат $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. . .	$11,50 \pm 0,10$	6,50	

^a Титровалось приблизительно 10 мМ воды.

Через 36 час. количество воды понизилось до 24,56%. Однако при хранении над расплывающимся хлористым кальцием исследуемый дигидрат стабилизировался и содержание в нем воды составляло 28,42% (1,99 моля воды на 1 моль кислоты).

Данные для лимонной кислоты, приведенные в табл. 48, были получены при анализе вещества, хранившегося в закрытой банке.

Леви с сотрудниками [6] анализировал частично обезвоженный образец лимонной кислоты; данные иллюстрируют точность результатов титрования реактивом Фишера ($5,11 \pm 0,02\%$ воды при 10 определениях).

Как показал Циммерман [3], несколько повышенное значение для дигидрата сульфосалициловой кислоты объясняется присутствием избытка свободной воды. Содержание дигидрата, вычисленное на основании определения углерода, составляло 99,82%, причем 0,18% приходилось на долю свободной воды, что

находится в хорошем соответствии с величиной 0,15%, установленной по методу титрования реактивом Фишера.

Моногидрат сульфаниловой кислоты, повидимому, неустойчив при комнатной температуре. В образце, перекристаллизованном из воды и высушенном на воздухе, при первоначальном анализе было найдено 10,98% воды, что указывает на поглощение воды. После одного дня хранения в открытом стакане при комнатной температуре было обнаружено 9,90% воды (в моногидрате теоретически содержится 9,42% воды). Содержание воды оставалось постоянным в продолжение нескольких дней, а затем стало уменьшаться, и через 45 дней в препарате осталось лишь $7,78 \pm 0,08\%$ воды [8].

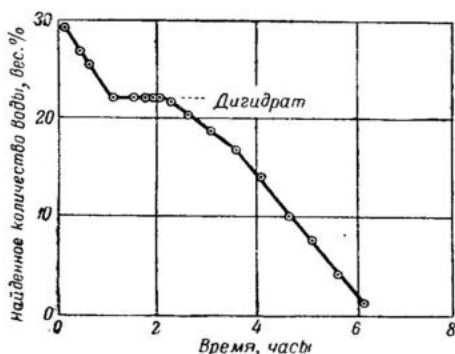
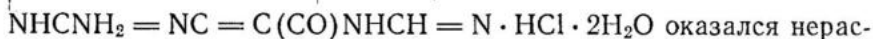


Рис. 28. Титрование циануровой кислоты, перекристаллизованной из водного раствора [8].

Такая неустойчивость была еще более заметна для дигидрата циануровой кислоты, который сделался безводным через несколько часов [8]. Кислота была перекристаллизована из воды, быстро высушена на воздухе и проанализирована на содержание воды. После пребывания этой кислоты (в небольшом стакане) на открытом воздухе при комнатных условиях ($27 \pm 1^\circ$, приблизительно 50% относительной влажности) порции приблизительно по 0,6 г взвешивали в мерных колбах с притертыми пробками емкостью 250 мл; после добавления по 25 мл метанола растворы оттитровывали реактивом Фишера. Результаты представлены на рис. 28.

Возможно, что метод, предложенный для титрования циануровой кислоты, перекристаллизованной из воды, можно успешно применить и для других веществ с целью продемонстрировать образование гидратов.

Было изучено небольшое число гидратов органических соединений. Так называемый дигидрат хлористоводородного гуанина



оказался нерастворимым при прямом титровании реактивом Фишера; общее количество воды, определенное при титровании, составляло 30% ст значения, вычисленного для дигидрата. Дополнительные образцы соли гуанина, к которым был добавлен избыток реактива

Фишера, взбалтывались в течение 0,5, 1 и 2 час. при комнатной температуре. Количество воды, определенное при обратном титровании стандартным раствором воды в метаноле, было равно соответственно 1,00; 1,00 и 0,99 моля воды на 1 моль соли. Постоянство значений указывает на то, что вся вода была оттитрована.

В мелебиозе $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ при анализе методом титрования было найдено $9,85 \pm 0,05\%$ воды (теоретическое значение 5,0%), а методом высушивания при 104° было найдено 9,15%.

При анализе гематоксилина $C_{16}H_{74}O_6 \cdot 3H_2O$ было найдено $5,89 \pm 0,01\%$ воды (теоретическое значение 15,17), что хорошо согласуется с величиной 6,0%, найденной по методу высушивания при 110° .

ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer K., *Angew. Chem.*, **48**, 394 (1937).
2. Toennies G., Elliot M., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 902 (1937).
3. Zimmermann A., *Fette und Seifen*, **46**, 446 (1939).
4. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2407 (1939).
5. Mitchell J., Jr., Hawkins W., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1797 (1944).
6. Levy G. B., Murtaugh J. J., Rosenblatt M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 193 (1945).
7. Rennie R. P., Monkman J. L., *Can. Chem. Process Inds.*, **1945**, 366.
8. Mitchell J., Jr., Smith D. M., неопубликованные данные.
9. Johnson C. M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 312 (1945).
10. Inglis J. K. H., *Org. Syntheses, Coll.*, vol. **1**, 249 (1932).
11. Gyngell E. S., Phillips M. A., Smith E. L., *Industrial Chem.*, **1945**, 526.
12. Hoyt L. F., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 329 (1934).
13. Schmidt M. R., Jones H. C., *Am. Chem. J.*, **42**, 37 (1909).
14. Kamenyama N., Semba T., *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **30**, 10 (1927).
15. Grün A., Wirth T., *Z. angew. Chem.*, **32**, 59 (1919).
16. Crismer L., *Bull. soc. chim. Belg.*, **32**, 641 (1904).
17. Andrews L. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 353 (1908).
18. Osborne N. S., McKelvey E. C., Bearce H. W., *Bull. Bureau of Standards*, **9**, 344 (1913).
19. Robertson G. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 451 (1943).
20. Dean E. W., Stark D. D., *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 486 (1920).
21. Hoyt L. F., Clark P. C., *Oil and Fat Inds.*, **8**, 59 (1931).
22. Spiehl-Striemann, *Z. angew. Chem.*, **40**, 464 (1927).
23. Berth T., *Chem.-Ztg.*, **51**, 975 (1927).
24. Rojahn C. A., *Z. anal. Chem.*, **53**, 433 (1919).
25. Spaeth C. P., Hutchison G. F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 29 (1936).
26. Smith D. M., Bryant W. M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 841 (1935).
27. Gyngell E. S., *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2484.
28. Smith E. L., *J. Chem. Soc.*, **1927**, 1284.
29. Wernimont G., Hopkinson F. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 272 (1943).
30. Scott T. A., Jr., *J. Phys. Chem.*, **50**, 406 (1946).
31. Беркенгейм Т. И., Заводская лаборатория, **10**, 592 (1941).

32. McKinney C. D., Jr., Hall R. T., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15** 460 (1943).
33. Monkman J. L., *Can. Chem. Process Inds.*, **1945**, 654.
34. Kaufmann H. P., Funke S., *Fette und Seifen*, **44**, 345 (1937).
35. Almy E. G., Griffin W. C., Wilcox C. S., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 392 (1940).
36. Pohle W. D., Mehlenbacher V. C., *Oil and Soap*, **23**, 48 (1946).
37. Hafslund E. R., Lovell C. L., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 556 (1946).
38. Fritzsche R. H., Stockton D. L., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 737 (1946).
39. Gester G. C., Jr., *Chem. Eng. Progress, Trans.*, **1**, 117—122 (1947).
40. Lane W. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 295—296 (1946).
41. Ross J., *J. Soc. Chem. Ind.*, **51**, 121—2T (1932).
42. Nieuwenburg C. J., *Chem. Weekblad*, **34**, 217 (1937).
43. Lewkowitsch J., *J. Soc. Chem. Ind.*, **16**, 503 (1897); **9**, 842 (1890).
44. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 608 (1940).
45. Jansen J. D., Schut W., *Chem. Weekblad*, **20**, 657 (1923).
46. Griswold J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 89 (1940).
47. Seaman W., Norton A. R., Hugonet J. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 322 (1943).
48. Featherer R. L., Eastern Laboratory, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., частное сообщение.
49. Fischer E., *Ber.*, **10**, 1331 (1877).
50. Klason P., Carlson T., *Ber.*, **39**, 738 (1906).
51. Kimball J. W., Kramer R. L., Reid E. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1199 (1921).
52. Milberger E. C., Uhrig K., Becker H. C., Levin H., Доклад на секции аналитической химии и микрохимии 110-го съезда Американского химического общества в Чикаго, 10 сентября 1946 г.
53. Posner T., *Ber.*, **38**, 646 (1905).
54. MacGregor J. H., Pugh C., *J. Chem. Soc.*, **1945**, 535.
55. Lien A. P., пат. США 2399126 (1946).
56. Richter V., *Organic Chemistry*, vol. I, Elsevier, New York, **1934**, p. 508.
57. Skramovsky S., *Chem.-Zentr.*, **1941**, II, 379.
58. Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., Smith D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3504 (1940).
59. Eigenberger E., *J. prakt. Chem.*, **130** (2), 75 (1931).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ

В предыдущей главе была показана применимость реактива Фишера к анализу почти всех типов органических соединений, которые в большинстве случаев являются мономерными и способны растворяться в том или ином инертном растворителе. В настоящей главе будет показано, что объемно-аналитический метод применим и для сложных промышленных материалов (газов, жидкостей и твердых тел), растворимых в безводных растворителях, при условии, что функциональные группы, входящие в их состав, известны.

Методы анализа, описанные в гл. V, могут быть успешно применены и к этим веществам.

Перед титрованием по методу Фишера обычно необходимо полностью экстрагировать воду из растворенного образца (содержащего до 200 мг воды) при помощи 10—100 мл сухого метанола; образец и растворитель берут в количестве, устанавливаемом в зависимости от условий проведения данного анализа. Для проверки правильности результатов, полученных по методу Фишера, их часто сопоставляют с результатами анализа, полученными другими методами.

В отношении нерастворимых веществ, в особенности таких, которые способны разлагаться, дело обстоит иначе. При анализах, производимых обычными методами (в том числе методом экстрагирования, азеотропной перегонки и методом высушивания в сушильном шкафу), обычно получаются плохо воспроизводимые результаты, за исключением тех случаев, когда условия анализа удастся тщательно стандартизировать; эти стандартные условия неодинаковы для различных веществ. Образцы требуется тщательно размельчать (обычно путем перемалывания). Однако при этом возникает опасность поглощения образцами влаги из воздуха.

При применении реактива Фишера для определения содержания воды в подобных нерастворимых материалах наибольшие трудности возникают при проведении операции экстрагирования воды. Для анализа одних и тех же веществ, как будет показано ниже, различные исследователи рекомендуют условия, резко отличающиеся друг от друга.

Так как не существовало достаточно надежного метода определения воды в нерастворимых органических материалах, то усилия большинства исследователей были направлены к тому, чтобы установить экспериментальные условия, обеспечивающие воспроизводимые и достаточно точные результаты, подтверждаемые другими методами; следует, однако, отметить, что последние также не всегда давали достоверные результаты. Так, например, анализы, произведенные по методу Фишера, обычно сравнивались с результатами, полученными путем высушивания в сушильном шкафу, хотя результаты, получаемые по последнему методу, различны в зависимости от условий проведения опыта. Часто весьма трудно решить, происходила ли потеря веса образца при высушивании в сушильном шкафу в результате испарения только одной воды или также (хотя бы частично) в результате улетучивания других веществ. (Метод азеотропной перегонки хотя и применяется для контроля, но также не является ни достаточно чувствительным, ни достаточно точным методом определения воды.)

Результаты анализов по Фишеру могут приводить к значительно преуменьшенным значениям содержания воды, в зависимости от условий, в которых производится ее экстрагирование. Однако имеющиеся данные, повидимому, указывают на то, что экстрагирование метанолом при комнатной температуре может быть осуществлено количественно, при условии, что будет обеспечено надлежащее соприкосновение растворителя с образцом. Для этого образцы следует тщательно измельчать и приготавливать суспензию их в метаноле или в другом растворителе. Измельчение осуществляется в некоторых специальных приборах [1, 2], описанных в настоящей главе.

Интересно отметить, что такие вещества, как сахар, хлопок, шерсть, бумага, формовочные земли, взрывчатые вещества и т. п., повидимому, можно количественно проанализировать без значительного измельчения, а процесс экстрагирования — проводить без повышения температуры. Удавалось также, хотя и с большим трудом, количественно экстрагировать воду из многих фруктов, растительных продуктов и крахмала, весьма чувствительных к повышению температуры.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТАХ

Определение воды в жидких углеводородах

Фишер [3] тщательно разработал объемно-аналитический метод определения воды в нефтяных фракциях. Он нашел, что в большинстве случаев вода может быть легко извлечена из темноокрашенных масел путем двукратной обработки безводным метанолом или каким-либо другим растворимым в воде и не сме-

шивающимся с маслом инертным растворителем. Содержание воды в экстракте является в таких случаях мерой первоначального содержания воды в масле.

Прозрачные и слегка окрашенные вещества (например, трансформаторное масло) можно непосредственно титровать с хорошей точностью при помощи визуального метода. Для темно окрашенных масел непосредственное титрование возможно только при условии применения электрометрических методов установления конечной точки.

Результаты Фишера приведены в табл. 49.

Таблица 49

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЯХ ПРИ ТИТРОВАНИИ РЕАКТИВОМ ФИШЕРА (ВИЗУАЛЬНЫЙ МЕТОД) [3]

Продукт	Найденное количество воды, объемн. %		Вычисленное количество воды, объемн. %
	титрование реактивом Фишера	метод с применением гидрида кальция	
Экстракт керосина	0,023	0,009 ^a	
Трансформаторное масло	0,008		
Трансформаторное масло, дважды обработанное безводным метанолом с последующим титрованием метанола	0,006		
Крекинг-бензин ^b (фракция 75—100 C°)	0,019	0,007 ^a	
Крекинг-бензин + бензол с известным содержанием воды	0,035	0,027	0,030

^a В тех случаях, когда гидрид кальция реагировал в течение длительного времени при энергичном размешивании, получались большие значения.

^b Иодное число этой фракции было равно 132.

Точность результатов, полученных по этому методу в лаборатории авторов [2], указана ниже.

Опыты проводили следующим образом. Параллельно анализируемые образцы весом 40—50 г вносили в мерные колбы, содержавшие по 100 мл предварительно оттитрованного метанола. Колбы закрывали, энергично встряхивали в продолжение 30 мин. и титровали реактивом Фишера. Окраска, установившаяся в конечной точке, оставалась неизменной даже при длительном встряхивании смесей, разделявшихся на два слоя. Во всех случаях конец титрования легко удавалось установить. Слой метанола и масла разделялись весьма быстро, позволяя вести наблюдения за слоем метанола, извлекшего из масла воду.

Анализируемая жидкость	Найденное количество воды, части на миллион
Керосин	110±0,0
Минеральное масло	50,5±0,5
Петролейный эфир (35—60°)	122±8,0
Трансформаторное масло (бывшее в употреблении)	141±4,0

Петролейный эфир — единственное соединение, из приведенных выше, полностью смешиваемое с метанолом, для которого при параллельных опытах были получены результаты, значительно отличающиеся друг от друга.

Гестер предложил метод экстрагирования воды гликолем, при помощи которого удастся полностью извлечь даже незначительное количество воды из углеводов (см. стр. 124) [4].

Флауерс [5] предложил метод визуального титрования для определения воды в маслах. При этом методе применяют растворитель, состоящий из 50 мл бензола и 10 мл метанола. Такой растворитель обеспечивает однородность смеси, при условии, что количество анализируемого образца не превышает 30 мл. Титрование производят в широкогорлой конической колбе емкостью 250 мл, закрытой корковой пробкой с тремя отверстиями, через которые проходят мешалка, кончик бюретки с реактивом Фишера и пипетка для введения в колбу образца. Во время титрования смесь непрерывно перемешивают и изменение окраски наблюдают не раздвигая прибора. Содержание воды в растворителе устанавливают в отдельном опыте. В тех случаях, когда количество взятого образца превышает 30 мл (в результате чего образуются две жидкие фазы), изменение окраски в конечной точке делается менее отчетливым в результате образования эмульсии.

Отбор проб анализируемого вещества и титрование необходимо проводить в определенных условиях; в частности, следует пользоваться секундомером, чтобы продолжительность титрования была вполне определенной. Описываемый метод, повидимому, не является вполне удовлетворительным. Уже тот факт, что необходимо тщательно соблюдать и контролировать условия проведения всех операций, свидетельствует либо о том, что экстрагирование воды из образца осуществляется с недостаточной полнотой, либо о том, что при этом методе не удается полностью защитить образец от попадания воды из воздуха. При применении указанного выше растворителя, повидимому, не получается однородного раствора в случае образцов с небольшим содержанием воды. Трудности, связанные с образованием эмульсий, возрастают при применении бензола. Замена последнего декалином приводит к лучшим результатам (см. стр. 177).

В связи с тем, что в случае масел различие в объемах реактива, требуемых для титрования чистого растворителя и для титрования растворителя, содержащего анализируемое вещество, весьма мало желательно применять в качестве растворителя больший объем одного метанола, предварительно оттитрованного. При этих условиях определяемый титр раствора становится непосредственной мерой содержания воды в образце.

Применяя метод электрометрического титрования «до оставки» (см. стр. 87), Эпли и Мак-Картер [6] получили очень

точные результаты при анализе бензина (не содержащего тетраэтилсвинца) и других нефтяных продуктов. Эти авторы не пользовались ни инертным растворителем, ни экстрагирующим веществом, а вводили образец (50—100 мл) непосредственно в защищенную от атмосферной влаги колбу для титрования и затем добавляли 7—9 мл реактива Фишера. Для бензина, керосина и других продуктов с удельным весом, меньшим чем удельный вес реактива Фишера, электроды опускали до дна колбы, а для более тяжелых веществ, не смешивающихся с реактивом Фишера, электроды устанавливали на таком уровне, чтобы они после расслоения жидкости находились в верхнем слое. Смесь перемешивали в течение 15 мин. и затем подвергали обратному титрованию стандартным раствором воды в метаноле. При каждом прибавлении раствора воды смесь в течение короткого времени перемешивали, после чего происходило расслоение смеси. Последняя операция необходима для получения стабильных показаний гальванометра. После завершения анализа образец удаляли из колбы для титрования через снабженную краном трубку, отходящую от дна колбы; поэтому при удалении образца внутренняя поверхность колбы не соприкасалась с влажным воздухом, и колба могла быть сейчас же применена для проведения следующего анализа.

Продолжительность времени, требуемого для полного экстрагирования воды, была определена для трех нефтяных продуктов, которые перед обратным титрованием перемешивали с реактивом Фишера в течение промежутка времени, не большем 120 мин. (рис. 29).

Данные Эпли и Мак-Картера приведены в табл. 50. В разделе А табл. 50 даны результаты, полученные при двух параллельных анализах каждого из трех продуктов, указанных на рис. 29. Для всех этих образцов период экстрагирования был равен 15 мин. Ввиду недостоверности значений концентраций воды, всегда имеющей место при непосредственном приготовлении растворов воды в углеводородах, цитируемые авторы оценили точность своего метода путем применения третьего компонента, растворимого как в воде, так и в углеводородах. Взвешенные количества пиридина, содержавшие известные количества воды, добавляли к полностью высушенному керосину, который затем титровали по описываемому выше методу (см. раздел Б

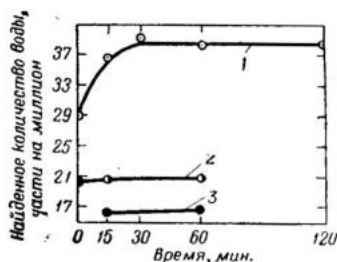


Рис. 29. Влияние времени размешивания на извлечение воды из нефтяных продуктов при избытке реактива Фишера [6].

1 — бензин без соединений свинца; 2 — трансформаторное масло; 3 — керосин.

табл. 50). Результаты параллельных анализов обычно совпадали в пределах 1 части на миллион, причем максимальное отклонение было равно приблизительно 2 частям на миллион. Средняя ошибка не превышала нескольких десятых долей 1 части на миллион. Однако в случае неэтилированного бензина, экстрагированного в течение 15 мин., точность составляла приблизительно 2 части на миллион (см. рис. 29), если не вводились поправки. О точности и воспроизводимости результатов можно судить на основании табл. 50.

Таблица 50

ТОЧНОСТЬ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ „ДО ОСТАНОВКИ“ РЕАКТИВОМ ФИШЕРА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВОДЫ В НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЯХ [6]

А. Воспроизводимость результатов (содержание воды в частях на миллион)

Неэтилированный бензин		Керосин		Трансформаторное масло	
1	2	1	2	1	2
1,8	1,1	0,5	0,4	5,2	5,6
19,9	18,6	9,1	8,5	8,0	7,4
26,2	27,8	26,2	25,0	9,0	9,7
34,9	34,3	35,2	34,0	28,2	27,3
63,5	62,4	61,2	61,5	31,1	30,2

Б. Точность результатов при анализе керосина (содержание воды в частях на миллион)

Количество воды			
вычисленное	найденное (среднее значение)	вычисленное	найденное (среднее значение)
9,3	8,8	33,6	33,3
20,8	20,5	60,7	60,4
30,7	30,2	104,9	104,4

Капел, Амеро и Мур [7] применили титрование по Фишеру при исследовании эффективности технического осушителя «флорит» для жидких углеводородов, например нефтяных фракций от пропана до «горючего № 2», а также хлорированных углеводородов и ароматических соединений. Эти авторы указывают, что точность результатов была равна 4 частям на миллион; вероятно, эти данные были получены путем электрометрического титрования.

Аккер и Фреддани [8] применяли различные смеси в качестве растворятелей, желая образовать гомогенную среду при титровании по Фишеру. В числе изученных ими веществ находятся бензол, петролейный эфир, керосин, этиловый эфир, метанол, изопропанол, четыреххлористый углерод и тетрахлор-

этан. В качестве наиболее пригодного растворителя эти авторы предложили смесь из 4 объемов хлороформа и 1 объема метанола, указывая при этом, что отношение веса хлороформа к весу образца должно быть не меньше 2 : 1. Для того чтобы максимально понизить содержание воды в растворителе, они применяли хлороформ, содержащий воды менее 5 частей на миллион, и метанол, содержащий менее 200 частей воды на миллион. Хлороформ такого качества получался после периодического встряхивания технического хлороформа с активным силикагелем (около 32 г на 1 кг хлороформа) в течение 3—4 дней.

Проводя анализ, Аккер и Фреддани сначала добавляли 15—20 капель реактива Фишера с водяным эквивалентом приблизительно 2 мг/мл к 125 мл раствора, содержащего 4 части хлороформа на 1 часть метанола, затем устанавливали «магический глаз» своей электроизмерительной установки в закрытом положении и добавляли реактив порциями по 0,1 мл до тех пор, пока «глаз» не оставался открытым в течение 30 сек. (Применявшийся этими авторами метод прямого титрования «до остановки» описан на стр. 103).

После этого к раствору добавляли 40—60 г исследуемого образца (масла) и проводили второе титрование, причем реактив добавляли порциями по 0,1 мл до достижения конечной точки, стабильной в течение 30 сек. По результатам этого второго титрования непосредственно определяли содержание воды в образце.

Было проведено 30 опытов для определения воды в легком масле, причем навески брали в количестве 40—70 г. В двенадцати из полученных значений отклонение от среднего значения, равного 44,9 части воды на миллион, не превышало 2 частей на миллион, и лишь в восьми значениях отклонения были больше 10 частей на миллион (максимальное отклонение составляло 25 частей на миллион) [8]. В табл. 51 приведены результаты анализов трансформаторных масел.

Сравнение электрометрического метода прямого титрования Аккера и Фреддани [8] с методом обратного титрования Эпли и Мак-Картера [6], с точки зрения точности результатов и стабильности показаний прибора, показывает, что последний из этих методов в настоящее время является более удовлетворительным (см. также работу Леви с сотрудниками [9]; на стр. 101 настоящей книги дано описание аппаратуры и метода этих авторов).

Неоднократно было показано, что хлороформ может быть оттитрован как непосредственно с визуальным определением конечной точки, так и методом обратного электрометрического титрования; при этом конечная точка является вполне стабильной [2, 3, 7, 10—13]. В частном сообщении Леви указал, что для трансформаторного масла, содержавшего около 100 частей воды на миллион, результаты анализов, полученных микроэлектрометрическим методом, отличались высокой точностью. Таким образом, плохая воспроизводимость и сравнительно малая точность результатов, полученных прямым электрометрическим титрованием по Аккеру—Фреддани, объясняются либо недостаточной защитой титруемых образцов от соприкосновения с влажным воздухом, либо несовершенством электроизмерительной схемы. Несовпадение результатов, полученных этими авторами при трех параллельных анализах, и отбрасывание одного из результатов в тех случаях, когда оно оказывалось ниже или выше остальных, также свидетельствовали о трудностях проведения экспериментов.

Недавно разработанные методы позволяют, повидимому, получать лучшие результаты при прямом электрометрическом титровании (см. стр. 95 и сл.).

Эпли и Мак-Картер [6] показали, что метод Фишера неприемлем к бензину, содержащему тетраэтилсвинец. Так, например, для образца, в котором вода находилась в количестве 19,3 части на миллион, значение кажущегося содержания воды было равно 243—247 частям на миллион, если в 4,5 л этого бензина находи-

Таблица 51

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ [8]

Вес образца, г	Найденное количество воды, части на миллион	Отклонение от сред- него значения, части на миллион
----------------	---	---

Трансформаторное масло, не бывшее в употреблении

77	25	—4
56	34	+5
54	31	+2
44	30	+1
50	29	0
52	28	—1
41	27	—2

Среднее
значение 29

2

Трансформаторное масло, бывшее в употреблении

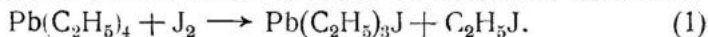
47	123	+16
40	118	+11
51	98	— 9
84	93	—14
79	102	— 5

Среднее
значение 107

11

лось 4 мл этилирующей жидкости. Повидимому, иод поглощается тетраэтилсвинцом.

Соответствующая реакция может протекать по следующему уравнению:



Эта реакция лежит в основе метода количественного анализа тетраэтилсвинца и других тетраалкилов свинца [14, 15].

Определение воды в газообразных углеводородах

При определении содержания воды в конденсируемых и неконденсируемых газообразных углеводородах Левин, Уриг и Робертс [16] применяли ацетон в качестве экстрагирующей жидкости и пользовались несколько видоизмененным методом Смита —

Брайанта [17], основанным на применении реакции гидролиза хлористого ацетила. При замене ацетона метанолом или другим инертным безводным растворителем можно применять обычный метод Фишера. В лаборатории авторов [2] был использован несколько видоизмененный прибор Левина — Урига — Робертса. Применяя этот прибор (см. рис. 30), авторы стремились упростить операцию экстрагирования и устранить некоторые возможные источники ошибок, для чего они уменьшили число необходимых откачиваний и обеспечили возможность введения растворителя без отъединения колбы для титрования от прочей аппаратуры. Во всех других отношениях этот метод полностью сходен с методом, предложенным Левиным с сотрудниками [16].

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В КОНДЕНСИРУЕМЫХ ГАЗАХ

Прибор собирают по схеме, показанной на рис. 30, за исключением того, что вместо трубки 6 с осушающим веществом применяют пришлифованную стеклянную пробку. При открытом кране 4, соединяющем одну из пипеток с остальной частью прибора, и при кране 3 в положении, обеспечивающем сообщение всех трех ведущих к нему трубок, при закрытом кране 5 и при кране 2 в положении, соединяющем установку с манометром, всю систему эвакуируют при давлении в 1 мм Hg в течение 15 мин., в результате чего из прибора удаляется вся имевшаяся в нем влага. После этого при помощи крана 3 отключают трубку, которая ведет к сосуду, содержащему исследуемый газ; поворотом крана 1 систему отъединяют от вакуумного насоса, затем кран 2 ставится в положение, при котором сообщаются все три ведущие к нему трубки, и через кран 5 и трубку 7 с осушителем (драйеритом) в прибор осторожно вводят сухой воздух до установления атмосферного давления, после чего при помощи крана 2 отключают манометр, а при помощи крана 4 отключают пипетки. Затем быстро вводят в эти пипетки точно 25 и 5 мл сухого метанола (с содержанием воды, не большим чем 0,03%), заменяют пробку трубкой с драйеритом и переводят порцию в 25 мл метанола через краны 4 и 3 в коническую колбу 8 емкостью 300 мл.

После того как метанол полностью стечет в нижнюю колбу, кран 4 снова закрывают и под колбу подводят дьюаровский сосуд со смесью сухого льда с метанолом. Когда температура метанола в колбе достаточно понизится (примерно через 10 мин.), кран 5 закрывают, а кран 2, ведущий к манометру, открывают, и систему снова эвакуируют до 1 мм Hg. Кран 1 закрывают, кран 3 открывают и через него в систему вводят исследуемый газ, который конденсируется в колбе. Для анализа берут не больше 50 мл сжиженного образца; поверхность жидкости должна быть ниже кончика опущенной трубки. Затем через краны 3 и 4

дают медленно стечь порции метанола (5 мл) из пипетки в колбу. При этом то небольшое количество воды, которое могло сконденсироваться в трубке, ведущей к колбе, смывается в последнюю. Охлаждающую баню отставляют, и содержимое колбы взбалтывают в продолжение приблизительно 1 мин., для того

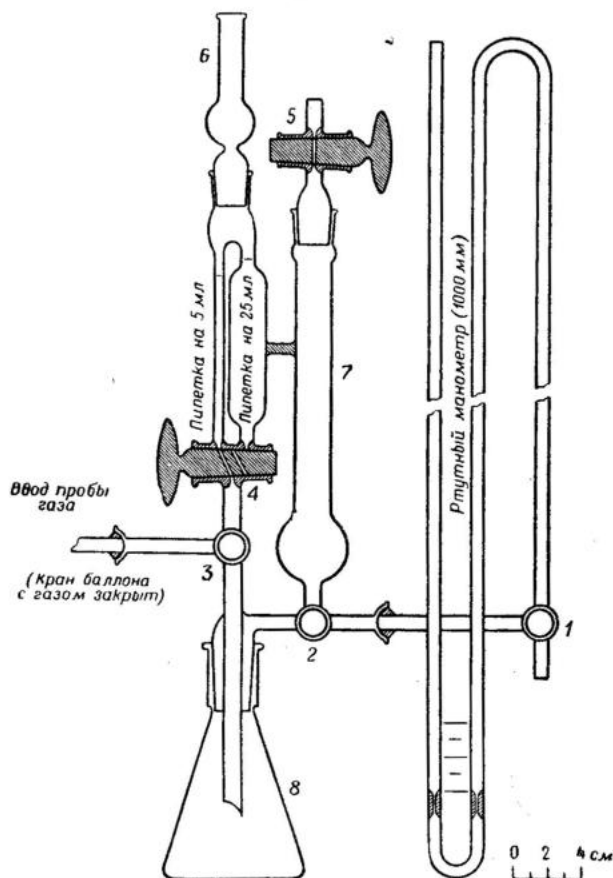


Рис. 30. Прибор для определения содержания воды в газах [2].

чтобы обеспечить полное экстрагирование воды метанолом, после чего охлаждающую баню снова устанавливают в прежнее положение. Приблизительно через 5 мин. дают испаряться сконденсированному газу, находящемуся в колбе. Для этого медленно открывают кран 1, соединяющий установку с вакуумным насосом, в результате чего давление становится ниже атмосферного; баню со льдом отставляют и продолжают откачивание до тех пор, пока

большая часть газа, растворенного в жидкости, не удалится, о чем можно судить по уменьшению объема жидкости и по постепенному повышению вакуума, отмечаемому манометром (измеряемое давление остается приблизительно равным равновесному давлению пара над раствором исследуемого вещества в метаноле, пока из него не испарится приблизительно 90% газа; после этого вакуум постепенно улучшается). Затем кран 1 закрывают и в системе устанавливают давление на 15—25 мм Hg выше атмосферного. Кран 5 открывают, после чего осторожно открывают и кран 2, благодаря чему оставшиеся газы получают возможность выходить через трубку 7. При помощи крана 2 в системе поддерживают некоторое избыточное давление вплоть до полного удаления всего газа, сконденсированного в колбе. Затем содержимое колбы доводят до комнатной температуры, колбу отъединяют от прибора и раствор оттитровывают реактивом Фишера, причем конечную точку определяют визуально (см. стр. 76). Контрольный опыт проводят с применением 25 и 5 мл того же метанола и при тех же условиях, которые соблюдались при анализе образцов.

Количество анализируемого вещества определяется по потере веса тех сосудов, в которых первоначально находился исследуемый газ. Если этот способ практически неудобен, то прибор взвешивают до и после введения образца при отъединенных манометре и трубке для ввода газа.

Левин с сотрудниками [16] указал на возможную ошибку, возникающую в связи с малой растворимостью воды в сжиженном углеводороде и с наличием значительных количеств воды в газовой фазе, находящейся в равновесии с жидкой фазой. Поэтому нельзя отбирать пробы исследуемого сжиженного газа из сосуда, в котором он сохраняется. В тех случаях, когда это возможно, следует перевести в прибор для анализа все количество сжиженного образца, хранящегося в сосуде, после чего этот сосуд следует промыть небольшим количеством экстрагирующей жидкости и прибавить промывную жидкость к содержимому колбы тем же путем, которым в эту колбу было введено исследуемое вещество.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В НЕКОНДЕНСИРУЕМЫХ ГАЗАХ

Для углеводородов, кипящих ниже температуры смеси сухого льда с метанолом (-78°), описанные выше операции проводят до стадии введения в колбу порции метанола в 25 мл. После этого вакуумный насос отъединяют от системы и на его место присоединяют прибор для измерения количества протекшего газа (реометр). Через прибор пропускают достаточное количество исследуемого газа со скоростью, не превышающей 30 л в 1 час. Затем воду, сконденсированную в трубке, через которую газ входил в колбу, смывают в последнюю метанолом из 5-миллилитровой пипетки через краны 3 и 4. Через кран 5 прибор сообщают

с атмосферой; жидкость в колбе тщательно перемешивают и доводят до комнатной температуры, а затем титруют реактивом Фишера, как и в предыдущем случае. Для выполнения анализа требуется около 2 час.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ

Описанный метод был с успехом применен к конденсируемым газам, например к пропану, хлористому метилу, диметиловому эфиру, и к неконденсируемым газам — к воздуху. (Данные для диметилового эфира и для хлористого метила приведены на стр. 122 и 134.) Порции приблизительно в 30 г пропана и 30 л воздуха подвергали анализу как с добавлением воды, так и без добавления. В первом случае взвешенное количество воды вводили при пониженном давлении в трубку, через которую затем в систему вводился анализируемый газ. Эта вода испарялась и смешивалась с поступающим для анализа газом. Результаты анализа приведены в табл. 52.

Таблица 52

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ПРОПАНЕ И ВОЗДУХЕ [2]

Соединение	Количество воды		
	добавленное, мг	найденное	
		мг	вес. H_2O
Пропан	0,0		0,048
	0,0		0,050
	0,0		0,047
	71,8 ^a	71,2	
	36,2 ^a	36,7	
Воздух ^b	0,0	0,8	
	36,7 ^a	36,2	

^a С учетом воды в исходном образце.

^b Предварительно высушенный драйеритом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В МАСЛАХ

Одними из первых веществ, в которых воду определяли методом Фишера, были масла и жиры [18]. Ранее при анализах этих веществ почти всегда отгоняли воду в виде азеотропной смеси с подходящим углеводородом и высушивали анализируемое вещество в сушильном шкафу или с помощью поглощающих воду веществ. Подробное исследование этих методов было проведено

Джойнером и Рини [19]. Они высушивали образцы в вакуумном сушильном шкафу, в обычном сушильном шкафу, на нагреваемой плитке, проводили перегонку с ксилолом или применяли методы, основанные на избирательном поглощении воды. Из этих методов только последние два позволяли определять фактическое содержание воды в маслах и жирах. При остальных методах одновременно с водой удалялись и другие летучие вещества.

На необходимость разработки метода определения небольших количеств воды в жирах указывали Парсонс и Холмберг [20], которые предложили в качестве поглотителя воды применять плавленый хлористый кальций и нагревать образец до 130—140° в атмосфере водорода. Джойнер и Рини [19] применяли в качестве инертного газа азот; в их приборе имелась дополнительная трубка, содержащая активированный уголь, которая была присоединена перед трубкой с поглощающим воду веществом. В этой дополнительной трубке избирательно поглощались другие летучие вещества, кроме воды, чаще всего остатки растворителя, что позволяло определять их отдельно. Для анализа 100 г образца требовалось приблизительно 2 часа; в среднем при этом удавалось извлечь до 96,9% воды, содержащейся в образце.

Рихтер [18] в краткой статье, в которой не дано описания деталей эксперимента, указывает, что при определении воды в масле соевых бобов методом Фишера было получено значение, равное 0,30%, а методом перегонки с применением ксилола — равное 0,29%.

Более полное исследование по разработке метода анализа масел с применением реактива Фишера было проведено Кауфманом и Функе [11, 12]. Для большинства жиров и масел визуальное установление конечной точки несколько затруднено вследствие темного цвета исследуемого вещества, а также вследствие образования осадка иодистоводородного пиридина, выпадающего при прямом титровании. Кауфман и Функе нашли, что если для таких веществ применить метод экстрагирования, то при визуальном титровании получаются точные и воспроизводимые результаты. Эти авторы растворяли 20—50 г образца примерно в 10—25 г декалина (декагидронафталина) и энергично встряхивали этот раствор в течение некоторого времени с 25 мл сухого метанола в делительной воронке. После расслоения жидкости и отделения слоя декалина порцию в 20 мл ($\frac{4}{5}$ первоначального количества) из метанольного слоя переносили в колбу и титровали реактивом Фишера. Для того чтобы получить правильное значение содержания воды в метаноле, Кауфман и Функе проводили опыт с метанолом и декалином без образца способом, описанным выше. Декалин обладает способностью предотвращать образование эмульсии, которая часто мешает полному отделению метаноль-

ного слоя. Результаты, полученные для многих масел с применением однократного экстрагирования метанолом и титрования до визуально определяемой конечной точки, приведены в табл. 53.

Таблица 53

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В МАСЛАХ ТИТРОВАНИЕМ
ЭКСТРАКТОВ В МЕТАНОЛЕ [11]

Масло	Найденное количество воды, вес. %		
	опыт № 1	опыт № 2	опыт № 3
Маковое	0,13	0,135	0,14
Льняное	0,095	0,09	0,10
Рапсовое	0,10	0,095	0,10
Земляного ореха	0,075	0,075	0,075
Трещковый жир	0,165	0,16	0,165
Оливковое	0,095	0,09	0,09
Соевое	0,185	0,185	0,18
Миндальное	0,12	0,125	0,125
Сосновое	0,15	0,16	
Кунжутное	0,055	0,055	
Хлопковое	0,10	0,10	
Подсолнечное	0,03	0,03	
Говяжье сало 1	0,065	0,06	
Говяжье сало 2	0,105	0,11	
Кукурузное	0,17	0,18	
Рыбий жир из сардин	0,11	0,11	
Из семян чая	0,09	0,09	

Кауфман нашел, что во всех случаях при однократном экстрагировании удавалось извлечь всю воду из декалинового раствора масел и жиров. Это было проверено путем проведения второго экстрагирования; причем оказалось, что метанольный слой не содержал большего количества воды, чем метанол, исследованный в контрольном опыте; однако всегда, когда возникает сомнение в полноте извлечения воды при первом экстрагировании, следует провести второе экстрагирование.

Кауфман указывает, что слабо окрашенные масла, растворимые в титрующем растворе (например, касторовое масло), растворимы и в метаноле и могут быть оттитрованы непосредственно. Однако экспериментальных данных он не приводит.

Кауфман и Функе [21], пользуясь методом Фишера для проверки результатов, показали, что для анализа масел применим также метод Смита—Брайанта, основанный на использовании реакции гидролиза хлористого ацетила. В большинстве случаев для лучшего растворения масла Кауфман и Функе пользовались 10 мл 0,2 М раствора хлористого ацетила в четыреххлористом углеороде, в котором они растворяли 20—40 г масла и оставляли смесь на 15—30 мин. при комнатной температуре для завершения полного гидролиза. Затем для разложения избыточного хлористого ацетила добавляли 5 мл анилина и определяли общую кислотность путем титрования 0,25 н. спирто-

вым раствором едкого кали с фенолфталеином в качестве индикатора. Соответствующие данные приведены в табл. 54.

Таблица 54

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В МАСЛАХ ПО МЕТОДУ ФИШЕРА И ПО МЕТОДУ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЛОРИСТОГО АЦЕТИЛА [21]

Масло	Найденное количество воды, вес. % ^а	
	титрование реактивом Фишера	метод с применением хлористого ацетила
Соевое	(2) $0,07 \pm 0,02$	(8) $0,07 \pm 0,03$
Кунжутное	(1) 0,05	(3) $0,05 \pm 0,02$
Подсолнечное	(1) 0,10	(3) $0,10 \pm 0,02$
Земляного ореха	(1) 0,10	(3) $0,10 \pm 0,01$
Рапсовое		(5) $0,09 \pm 0,04$
Тресковый жир		(3) $0,09 \pm 0,03$
Маковое		(3) $0,13 \pm 0,02$
Касторовое		(3) $0,18 \pm 0,02$
Кунжутное		(3) $0,08 \pm 0,01$
Оливковое		(3) $0,08 \pm 0,02$
Говяжье сало		(3) $0,07 \pm 0,01$
Персиковое		(3) $0,10 \pm 0,02$
Хлопковое		(3) $0,04 \pm 0,01$

^а Число отдельных определений указано в скобках.

Применение декалина, рекомендованное Кауфманом и Функе [11, 12], может оказаться весьма полезным при экстрагировании воды из вязких масел, а также из масел, мешающих прямому титрованию методом Фишера (например, миндального масла, в котором содержится свободный альдегид). В последнем случае необходимо отделять метанольный экстракт или добавлять тот или иной реактив, который предотвращает реакцию, мешающую проведению анализа (см. гл. V). В других случаях отделять метанольный слой не требуется. Наибольшая точность достигалась авторами [2] в тех случаях, когда двухфазная смесь метанола и масла подвергалась прямому титрованию; исключение операции разделения слоев снижало до минимума время соприкосновения метанола с воздухом. Пробы по 25 мл при параллельных анализах некоторых масел (в частности, касторового масла) вводили в мерные колбы с притертыми пробками емкостью 250 мл, содержащие по 50 мл сухого метанола (0,03% воды). Колбы закрывали и оставляли на 15 мин. стоять при комнатной температуре при периодическом встряхивании. Затем смесь из двух слоев (в случае касторового масла — один слой, так как это масло растворимо в метаноле) титровали реактивом Фишера до конечной точки, соответствующей первому появле-

нию окраски метанольного слоя от не вошедшего в реакцию иода. Во всех случаях окраска в конечной точке была весьма отчетливой и в дальнейшем не исчезала, что свидетельствовало о достаточно полном экстрагировании воды из масляного слоя. Результаты с поправкой на содержание воды в метаноле приведены в табл. 55.

Таблица 55

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В МАСЛАХ ПРЯМЫМ ТИТРОВАНИЕМ
ДВУХФАЗНОЙ СМЕСИ МЕТАНОЛ—МАСЛО [2]

Масло	Найденное количество воды, вес. %	
	опыт № 1	опыт № 2
Рапсовое	0,039	0,042
Земляного ореха	0,022	0,022
Кунжутное	0,030	0,030
Ржаное	0,029	0,028
Касторовое	0,302	0,298
Льняное	0,125	0,129

Интересное исследование влияния относительной влажности воздуха на степень экстрагирования масла соевых бобов было проведено Кробером и Коллинсом [22]. Невозможность получить воспроизводимые результаты, как это ими было показано, связана с изменением влажности воздуха; роль этого фактора не учтена в стандартном методе экстрагирования масел [23]. Следует отметить, что количество масла, экстрагируемого из муки соответствующего помола, зависит от содержания в нем воды: чем больше количество воды, тем больше может быть экстрагировано масла [24—26]. При своих опытах Кробер и Коллинс [22] перемалывали соевые бобы различного происхождения в мельнице типа «Вили», просеивали помол через сито с отверстиями в 1 мм и доводили влажность муки до значений 4,35—5,00%; 6,40—6,90% и 8,00—8,65%. Для проверки полученных результатов воду до экстрагирования определяли стандартным методом продувания воздуха [27], а также методом Фишера; результаты совпадали с точностью до 0,1%.

Кробер и Коллинс пользовались реактивом Фишера несколько видоизмененного состава, содержавшим 160 г (0,63 моля) иода и 257 мл (3,3 моля) пиридина в 667 мл метанола, к которому было добавлено 126 г (1,97 моля) сернистого ангидрида (общий объем равен 1 л). Водяной эквивалент свежеприготовленного реактива был равен приблизительно 6,2 мг на 1 мл. В реактиве Кробера и Коллинса концентрация иода и сернистого ангидрида была в 2 раза больше, а концентрация пиридина приблизительно та же, что и в реактиве, примененном авторами [10] (0,133 моля иода, 3,3 моля пиридина и 1,0 моль сернистого ангидрида в 667 мл метанола).

Титрование проводили следующим образом. Навеску муки вносили в высушенную в сушильном шкафу закрытую коническую колбу. В ту же колбу добавляли 50 мл сухого метанола, и смесь встряхивали; затем колбу оставляли стоять в течение

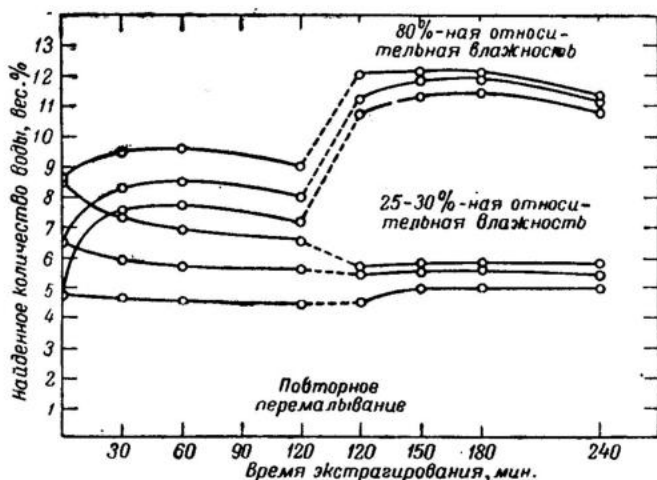


Рис. 31. Влияние относительной влажности воздуха на содержание воды в муке из соевых бобов при экстрагировании масла [22].

1 часа, снова встряхивали в течение 15 мин. в специальном приборе, и смесь непосредственно подвергали титрованию реактивом Фишера до визуально определяемой конечной точки.

Масло экстрагировали петролейным эфиром, обрабатывая им перемолотую муку в течение 2 час. Затем в течение 1 мин. муку снова перемалывали и подвергали вторичному экстрагированию в течение 2 час. Кроберу и Коллинсу удалось проследить влияние относительной влажности воздуха на содержание воды в муке, так как при применении реактива Фишера петролейный эфир не мешал титрованию. Кривые, выражающие зависимость содержания воды в перемолотой муке из соевых бобов от относительной влажности воздуха, представлены на рис. 31. Поскольку количество масла, которое может быть экстрагировано из муки, зависит от содержания воды в образце, то любое изменение влажности образца при экстрагировании или при вторичном перемалывании может влиять на количество экстрагированного масла. Данные на рис. 31 ясно показывают, что относительная влажность воздуха оказывает влияние на концентрацию воды в образцах, в особенности во время перемалывания при высокой влажности воздуха.

При изучении процесса экстрагирования масла из муки, первоначально содержащей 4,73% воды и хранившейся на воздухе с относительной влажностью 25, 50 и 80%, Кробер и Коллинс нашли, что при 80%-ной влажности воздуха количество экстрагированного масла на 1,2% выше, чем при 25%-ной влажности.

При первоначальном содержании воды в образцах муки, равном 1,5—16,8%, и при относительной влажности воздуха в 25% пределы содержания воды в муке суживались после периода вторичного перемола до 4—6%. Для одного из образцов, содержавшего 4,7% воды, значение влажности не изменялось в течение всего анализа; из этого следует, что при таком содержании воды устанавливается равновесие с влагой воздуха. Это наблюдение, как указывают упомянутые авторы, находится в согласии с данными Беккеля и Картера [28].

Количество экстрагируемого масла при (постоянной) низкой относительной влажности воздуха зависит от первоначального содержания воды в муке даже в тех случаях, когда это содержание воды снижается в период вторичного размола. Однако при (постоянной) высокой относительной влажности воздуха первоначальное содержание воды оказывает значительно меньшее влияние и становится заметным только при переходах от одного предельного значения содержания воды (1,5%) к другому предельному значению (16,8%).

В результате своих опытов Кробер и Коллинс пришли к выводу, что при первоначальном содержании воды в муке из соевых бобов в 4,3—16,8% и при 75—80%-ной относительной влажности воздуха количество экстрагируемого масла не зависит от первоначального содержания воды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Давление пара, как уже было указано, заметно изменяется с изменением содержания воды [29, 30], в особенности для пищевых продуктов с высокой влажностью. Однако, чтобы применить измерения давления пара для аналитических целей, необходимо экспериментально установить связь между давлением пара и влажностью, определенной прямыми методами. Можно также применить измерения удельного веса для анализов мясных экстрактов; в этих случаях измерения плотности предварительно проводятся для стандартных разведений этих экстрактов [31].

Методы азеотропной перегонки были успешно применены для определения содержания воды в пищевых продуктах. При этом в некоторых случаях применение ксилола приводило к ошибкам, связанным с разложением исследуемого вещества вследствие высокой температуры кипения ксилола. Поэтому был рекомендован хлороформ, который имеет значительно более низкую точку кипения [32].

Метод, принятый американской Ассоциацией агрохимиков для определения воды в пищевых продуктах, основан на высушивании продуктов в вакуумном шкафу в течение 6 час. при температуре 70° и давлении 100 мм Hg или меньшем [33]. Помимо того, что процесс высушивания протекает медленно, этим методом не удастся получить количественных результатов вследствие непрерывного разложения вещества [29, 34, 35]. Метод подвергался изменениям в связи с применением его для анализа

различных пищевых продуктов. Для определения воды в яичном порошке Линдсей и Мансфилд [34] предложили способ, не требующий большой затраты времени; они высушивали образец при пониженном давлении (0,05 мм Hg), а нагревание производили на водяной бане с кипящей водой для поддержания постоянной температуры. Образцы подвергали сушке в течение 75 мин., после чего в сосуд для высушивания впускали воздух через ловушку, охлаждаемую сухим льдом. При этих условиях влияние термического разложения было, повидимому, минимальным. Маковер с сотрудниками [35] предложил два метода, с помощью которых можно установить соотношение между результатами, получаемыми официально принятым методом (высушивание в вакуумном сушильном шкафу обезвоженных растительных материалов), и истинным содержанием воды [35]. Первый метод основан на высушивании до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре над перхлоратом магния. Этот метод неудобен, так как требует большой затраты времени. При втором методе пищевые продукты полностью обезвоживают (высушивание в течение 100 час.) и затем добавляют к ним определенное количество воды. Для каждого типа пищевых продуктов следует установить условия сушки в вакуумном сушильном шкафу.

Метод Фишера, помимо того, что он является специфичным именно для воды, обладает и многими другими преимуществами по сравнению с методами высушивания в сушильном вакуумном шкафу. Для анализа методом Фишера необходимо время от 10 мин. до 1 часа, а для выполнения тех же анализов по официально принятому методу необходимо затрачивать от 4 до 6 час. Для выполнения анализа по методу Фишера достаточно произвести 1 взвешивание, тогда как по методу высушивания требуется взвешивать не менее 3 раз [36].

Данные, полученные Рихтером [18] при анализе пищевых продуктов с применением реактива Фишера, приведены в табл. 56.

Таблица 56

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ [18]

Продукт	Найденное количество воды, вес. %	
	титрование реактивом Фишера	перегонка с ксилолом
Какао в порошке . . .	6,0	5,9
Пшеничная мука . . .	11,7	11,8
Солодовый экстракт . .	12,3	12,5
Маргарин	13,0	13,2
Мармелад	33,0	32,8
Эдамский сыр	22	29

Трудно судить о достоинствах метода Рихтера на основании приведенных данных, так как автор не дает никаких сведений о деталях эксперимента. Можно, однако, отметить, что неудовлетворительные результаты были получены только при определении воды в эдамском сыре.

Кауфман и Функе [11, 12, 21] рекомендуют при анализе масла и маргарина растворять образец весом в 0,5—1 г в 5—10 мл

Таблица 57

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В МАСЛЕ И МАРГАРИНЕ [21]

Продукт	Найденное количество воды, вес. %		
	титрование реактивом Фишера	перегонка с ксидолом	метод с применением хлористого ацетила
Масло	$14,25 \pm 0,13$	14,3	$14,29 \pm 0,04$
Маргарин . . .	11,83	12,1	$11,94 \pm 0,04$

хлороформа и затем титровать непосредственно реактивом Фишера. Сравнительные данные, полученные тремя методами, представлены в табл. 57.

Фоснот и Гейман [36] применяли метод Фишера для анализа зерна и зерновых продуктов. Исследуемые образцы, содержавшие 50—150 мг воды, взбалтывались в колбе для экстрагирования с 25 мл безводного метанола, высушенного предварительно с помощью драйерита и сохраняемого над ним. Смесь в плотно закрытой колбе доводили до кипения на водяной бане*, затем охлаждали до комнатной температуры и добавляли реактив Фишера с избытком в 1—2 мл. После стояния смеси в течение определенного времени проводили обратное титрование стандартным раствором воды в метаноле по методу титрования «до остановки» (см. стр. 87).

Одним из факторов, наиболее влияющих на результаты анализа, является продолжительность контакта исследуемого объекта с реактивом Фишера. При анализе солода, пшеницы и кукурузной крупы методом Фишера их предварительно размалывали в мельнице типа «Вили» и просеивали через сито с отверстиями 0,5 мм; для сравнения с результатами анализов, проведенных по методу высушивания в сушильном шкафу, принятому Ассоциацией агрохимиков, два первых продукта перемалывали в мельнице типа «Секк», крупу же подвергали анализу без предварительного измельчения (см. работу Кробера и Коллинса по ана-

* Этот прием значительно облегчает диспергирование образца и обеспечивает более полное экстрагирование воды. Небольшая потеря метанола в течение этой обработки, повидимому, не оказывает влияния на определение, так как при этом не наблюдается потери воды (см. стр. 191).

лизу соевых бобов, стр. 180). Кривые, выражающие зависимость количества найденной воды от продолжительности контакта с реактивом Фишера, представлены на рис. 32; эти кривые показывают, что время, необходимое для определения максималь-

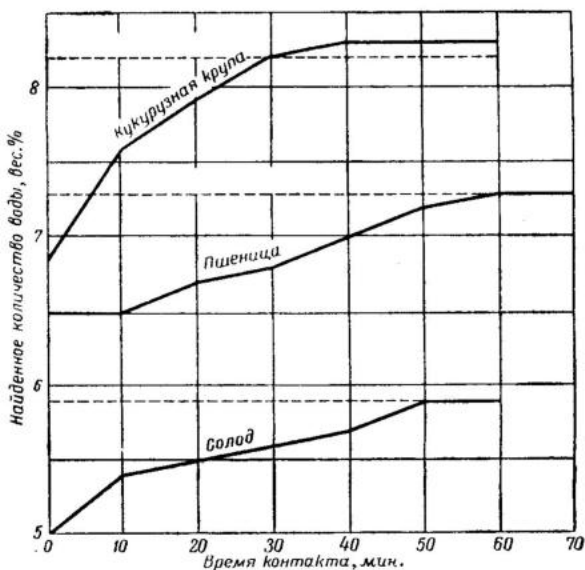


Рис. 32. Влияние времени контакта с реактивом Фишера на результат определения содержания воды [36].

Пунктиром указано содержание воды, определенное по методу высушивания.

ного значения влажности, изменяется в зависимости от анализируемого зернового продукта. Различие в требуемой продолжительности контакта, очевидно, зависит от различной прочности связи воды в образцах.

Другим важным фактором, влияющим на результаты анализа, является размер частиц, что было показано на примере ячменного солода. Результаты этого исследования приведены на рис. 33; данные получены при продолжительности контакта в 30 мин. При кратковременном контакте и прочих равных условиях были получены различные значения содержания воды в зависимости от размера частиц. (Размер частиц также имеет существенное значение при определении содержания воды высушиванием в вакуумном сушильном шкафу, когда водяной пар диффундирует в атмосферу [29, 37].) При указанной продолжительности контакта для определения максимального значения влажности необходимо измельчать частицы до размера, не меньшего 0,5 мм. В случае ячменного солода, измельченного в мельнице типа

«Секк», для определения максимального значения содержания воды время контакта не должно быть меньше 1 часа.

Для проверки точности титрования по Фишеру Фоснот и Гейман [36] провели по 10 опытов с ячменным солодом и кукурузным

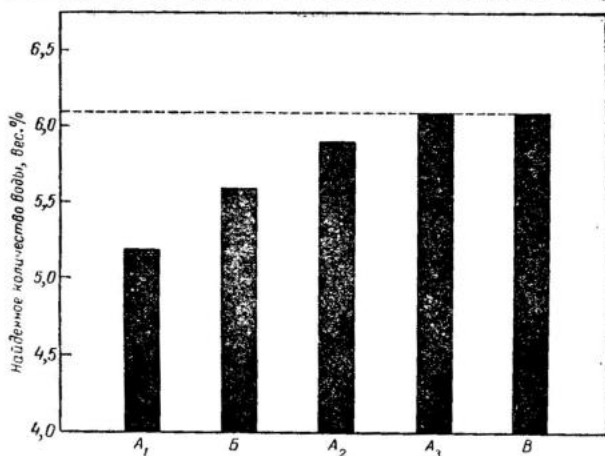


Рис. 33. Влияние размера частиц ячменного солода на результат определения содержания воды при времени контакта 30 мин. [36].

Пунктиром указано содержание воды, определенное по методу высушивания. A₁—мельница «Вили» (2 мм); A₂—мельница «Вили» (1 мм); A₃—мельница «Вили» (0,5 мм); B—мельница «Секк»; B—мельница «Раймонд».

крахмалом, перемолотыми и просеянными через сито с отверстиями 0,5 мм. Результаты этих опытов приведены в табл. 58.

Таблица 58

СТАТИСТИЧЕСКАЯ СВОДКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ
В ЯЧМЕННОМ СОЛОДЕ И ПШЕНИЧНОМ КРАХМАЛЕ [36]

Статистическое значение	Найденное количество воды, вес. %	
	в ячменном солоде	в кукурузном крахмале
Максимальное ^а	6,05	12,32
Минимальное ^а	5,98	12,14
Среднее ^а	5,99	12,22
Среднее при методе высушивания ^б	6,00	11,60
Ошибка (единичного определения) ^в	0,03	0,07

^а Титрование по Фишеру.

^б Среднее для повторных анализов.

^в Разность между значениями, полученными при титровании по Фишеру и при высушивании.

Значения содержания влаги были получены методом высушивания, принятым американской Ассоциацией агрохимиков. При этом соблюдались следующие условия: для ячменного солода — 5 г образца, атмосферное давление, 104° , 3 час.; для кукурузного крахмала — 1 г образца, атмосферное давление, 100° , 5 час. Ошибки (0,03 и 0,07%) определений по методу Фишера выгодно отличают этот метод от других. Повышенные значения, полученные для кукурузного крахмала титрованием по методу Фишера, согласуются с результатами Сайра и Фетцера [38], которые показали, что по методу Ассоциации агрохимиков не удается полностью удалить воду, содержащуюся в образце. По способу этих авторов, а именно при высушивании в вакуумном сушильном шкафу при 100° в течение 20 час., удалось выделить приблизительно на 1% воды больше, чем по стандартному методу.

Для проверки универсальности метода Фишера Фоснот и Гейман [36] провели анализы различных пищевых продуктов, причем вещества были измельчены до частиц размером 0,5 мм; время контакта для твердых образцов было равно 30 мин. Результаты этих анализов приведены в табл. 59.

Как видно из этой таблицы, содержание воды в различных продуктах (1—70%), определенное двумя методами, в большинстве случаев совпадало с точностью до 0,2%. Следует выяснить причины довольно большого расхождения результатов, полученных этими двумя методами для кукурузного крахмала (см. табл. 58) и для пшеничной муки (см. табл. 59). При прямом титровании по Фишеру солодового экстракта, повидимому, возникли значительные затруднения. Фоснот и Гейман [36] пришли к выводу, что при добавлении к образцу воды для получения надлежащей степени дисперсности уменьшение частиц хотя и происходит, однако одновременно точность и воспроизводимость результатов снижаются до такой степени, что метод теряет свои преимущества перед другими методами.

Эту трудность можно обойти применением подходящего растворителя или лучшего диспергирующего агента. Такими веществами могут быть, повидимому, уксусная кислота или гликоль. Диспергирование солодового экстракта с применением специальных приборов [1, 2], возможно, приведет к хорошим результатам.

Хофпайр и Петти [39] определяли воду в перемолотых хлопковых семенах и продуктах их переработки титрованием реактивом Фишера и методом высушивания в сушильном шкафу. При проведении параллельных анализов методом прямого титрования пробы в 1 г помещали в колбы, добавляли 25 мл сухого метанола и смесь оставляли стоять перед титрованием в течение 3 час. при комнатной температуре, периодически встряхивая. Взвешенные образцы по 5 г высушивали в сушильном

Таблица 59

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ [36]

Продукт	Найденное количество воды, вес. %	
	титрование реак- тивом Фишера	высушивание в су- шильном шкафу
Отруби	8,3	8,0
"	2,9	3,0
Кукурузные хлопья	$9,35 \pm 0,05$	$9,65 \pm 0,05$
Пшеничная мука	12,1	11,4 (5 час.)
		11,6 (8 час.)
Овсяная мука	8,1	8,1
Соевая мука	6,0	5,9
Глютенная пшеничная мука	7,6	7,5
Пшеница	7,1	7,0
Ячмень	7,3	7,3
Яблочная пастыла	1,2	1,2
"	1,5	1,5
"	1,7	1,9
"	1,6	1,6
Снятое молоко в порошке	$4,8 \pm 0,0$	$4,9 \pm 0,0$
Яичный порошок	$3,5 \pm 0,0$	$3,7 \pm 0,0$
Какао	2,6	2,7
Молоко солодовое	$4,0 \pm 0,0$	$4,1 \pm 0,0$
Сухой бульон	$2,8 \pm 0,0$	$2,4 \pm 0,0$
Солодовый экстракт	20,0	20,1 ^a
"	19,6	19,5 ^a
"	21,5	21,4 ^a
Сгущенное цельное молоко	62,0	62,3
Сгущенное снятое молоко	73,5	73,3

^a Значение пикнометрического определения.

шкафу (об условиях высушивания см. табл. 60); к высушенным образцам добавляли метанол для экстрагирования оставшейся воды и титровали. Результаты этого исследования представлены в табл. 60.

Хофпайр и Петти пришли к выводу, что высокие значения, полученные при высушивании в сушильном шкафу при 130°, связаны с разложением веществ, а более низкие значения, полученные по методу Фишера, — с неполным экстрагированием воды. Следует отметить, что методы высушивания в сушильном шкафу и методы перегонки носят эмпирический характер, и поэтому цитируемым авторам истинного содержания воды установить не удалось.

Хейнеман [40] применил титрование по методу Фишера для определения воды в молочных продуктах. Он пользовался стеклянноплатиновой системой электродов по Ликкену и Тюмлеру [41] и проводил как прямое, так и обратное потенциометрическое

Таблица 60

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В ХЛОПКОВОМ СЕМЕНИ
ПРИ ТИТРОВАНИИ РЕАКТИВОМ ФИШЕРА И ПРИ ВЫСУШИВАНИИ [39]

Продукт	Найденное количество воды			Количество воды в высушенных про- дуктах, найденное при титровании реактивом Фишера, вес. ‰
	при титро- вании реак- тивом Фи- шера, вес. ‰ а	при высушивании в сушильном шкафу		
		условия проведения опыта б	потеря веса, вес. ‰ в	
Окуренное и пере- молотое хлопко- вое семя	5,54	101°, П. В., 3 часа (1)	5,81	0,45
		101°, П. В., 5 час. (2)	5,99	0,01
		101°, Вак., 3 часа (3)	5,60	0,29
		101°, Вак., 5 час. (4)	5,85	0,02
		130°, П. В., 1,5 часа (5)	6,26	0,19
		130°, П. В., 3 часа (6)	6,40	0,01
Перемолотое хлопковое семя	6,11	(1)	5,99	0,33
		(2)	6,15	0,03
		(3)	5,77	0,13
		(4)	5,96	0,05
		(5)	6,35	0,12
		(6)	6,44	0,03
Мука из семян хлопка	7,27	(1)	7,40	0,41
		(2)	7,52	0,07
		(3)	7,11	0,12
		(4)	7,39	0,04
		(5)	8,00	0,13
		(6)	8,07	0,00

^а Среднее из хорошо согласующихся друг с другом результатов параллельных анализов.^б Буквы П. В. означают, что высушивание производили при продувании воздуха; Вак. (вакуум) — давление 100 мм Нг.

титрование. Образцы, содержавшие около 100 мг воды, взвешивали в стаканах емкостью 100 мл; в эти стаканы прибавляли по 20 мл сухого метанола, после чего полученные растворы немедленно титровали (повидимому, титрование проводили в открытых стаканах, в отличие от опытов предыдущих авторов). В первых опытах воду в сухом молоке (содержащем 3—4% воды) определяли как методом прямого титрования реактивом Фишера, так и методом обратного титрования избытка реактива стандартным раствором воды в метаноле. Данные для сравнения были получены методом перегонки с толуолом. Было найдено, что при прямом и обратном титровании значения содержания воды получаются соответственно на 0,01 и 0,15% большими, чем при перегонке с толуолом.

Как полагает Хейнеман [40], более высокие значения содержания воды, полученные по методу Фишера, объясняются либо неустойчивостью реактива, либо поглощением влаги из воздуха. Последняя причина более вероятна. Побочные реакции за время проведения нескольких последовательных анализов протекали лишь в незначительной степени, если был соблюден рекомендуемый период «старения» реактива (от 24 до 48 час.; см. гл. III). Более высокие

значения содержания воды, полученные при обратном титровании, по сравнению со значениями, полученными при прямом титровании, указывают на то, что происходило поглощение воды из воздуха, так как метод обратного титрования требует большей затраты времени для выполнения анализа, и, следовательно, создаются условия для более длительного соприкосновения реактива Фишера с влажным воздухом.

Для молочного порошка было проведено много сравнительных анализов методом обратного титрования и методом отгонки с толуолом. Было сделано 20 параллельных анализов высушенного порошкообразного, не содержащего жира вещества. Для образцов с количеством воды 2,6—4,1% значения, полученные методом титрования, были на 0,05% меньше значений, полученных по методу отгонки с толуолом; наоборот, в случае содержания воды 0,04—0,26% значения, полученные объемно-аналитическим методом, оказывались более высокими. Результаты были аналогичны при анализе не содержащих жира твердых продуктов, высушенных в сушильном барабане, и порошка из цельного молока.

Сравнительные данные по содержанию твердых веществ в других молочных продуктах, полученные методом Можонье с применением экстрагирования [42] и объемным методом (по разности), представлены в табл. 61. На основании этих данных Хейнеман пришел к выводу, что метод Фишера неудовлетворителен для молочных продуктов, содержащих более чем 20% воды. Это объясняется, по его мнению, малой величиной применяемых образцов, ошибками при определении конечной точки, содержанием в исследуемом продукте веществ, мешающих проведению анализа, например, витамина С, и, наконец, неустойчивостью реактива.

Таблица 61

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ И ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ
В МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ, ВЕС. % [40]

Продукт	Метод Можонье		Метод Фишера	
	найденное количество твердых веществ	найденное количество воды	найденное количество твердых веществ ^a	найденное количество воды
Сгущенное молоко (без сахара)	26,0 ± 0,0	74,0	25,7	74,3 ± 2,7
	25,7 ± 0,5	74,3	27,0	73,0 ± 1,5
Сгущенное снятое молоко . .	30,0 ± 0,1	70,0	27,7	72,3 ± 1,3
Сгущенное молоко с сахаром	29,0 ± 0,1	71,0	18,2	71,8 ± 0,3
Цельное молоко	13,2 ± 0,0	86,8	12,5	87,5 ± 1,2
Масло	83,5 ± 0,0	16,5	83,4	16,6 ± 0,1
	84,1 ± 0,0	15,9	84,1	15,9 ± 0,1
Топленое масло	99,85 ± 0,00	0,15	99,85	0,15 ± 0,005
	99,91 ± 0,00	0,09	99,91	0,09 ± 0,00

^a Найдено вычитанием из 100 %.

Данные Фоснота и Геймана [36] (см. табл. 59) показывают, что при определении содержания воды по Фишеру в сгущенном

цельном и снятом молоке не возникает затруднений. Значения, полученные для цельного молока, оказались на 0,3% ниже, а для снятого молока — на 0,2% выше значений, полученных по методу высушивания в сушильном шкафу. Однако цитируемые авторы привели результаты только единичных анализов. Некоторые сведения относительно точности, которой можно ожидать при определении воды в цельном и сгущенном молоке, были получены в лаборатории авторов [2]. Образцы, содержавшие 200—250 мг воды, взвешивали в мерных колбах с притертыми пробками емкостью 250 мл; в каждую колбу добавляли по 25 мл сухого метанола, и полученные смеси тотчас по приготовлении подвергали титрованию реактивом Фишера до визуальной устанавливаемой конечной точки. Соответственно для цельного и сгущенного молока с сахаром значения, полученные при трех параллельных анализах, были равны $88,2 \pm 0,2$ и $71,0 \pm 0,1\%$.

Опыты, описанные в работе Джонсона [43], были проведены следующим образом: образцы четырех растительных продуктов сохраняли в герметически закрытых сосудах в течение по крайней мере 1 месяца, а затем размалывали в специальной мельнице для пищевых продуктов. Порцию такого продукта помещали в герметически закрываемый сосуд, а остаток быстро разделяли на 3 фракции с различной величиной частиц, просеивая смесь через стандартные сита. Наконец, некоторое количество каждой из этих 4 групп перемалывали в мельнице типа «Вили» и просеивали через сито в 40 меш. Определение влаги производилось следующим образом: отвешенные образцы, содержавшие 30—200 мг воды, вносили в сухие конические колбы с притертыми пробками емкостью 250 мл, в которые затем добавляли по 25 мл сухого метанола. (Применяли также пиридин и смесь пиридина с метанолом, однако было найдено, что эти растворители не имеют преимуществ перед чистым метанолом.) Каждую колбу присоединяли к холодильнику, защищенному от влаги воздуха трубкой с драйеритом, и нагревали до 60° на глицериновой бане. Спирту не давали кипеть во избежание потери образца и спирта в результате толчков при кипении, вызываемых, повидимому, твердыми частицами (см. стр. 184). Затем колбы либо оставляли стоять при 60° на 6 час., либо быстро вынимали из бани, закрывали и помещали в воздушный термостат при $59 \pm 1^\circ$ на 6 час. После этого содержание воды определяли путем титрования реактивом Фишера. Сравнительные результаты, полученные для образцов с различной величиной частиц, представлены в табл. 62. (Скорость извлечения воды при комнатной температуре в присутствии реактива Фишера не увеличивалась по сравнению со скоростью извлечения воды одним метанолом, при стоянии же смеси с реактивом Фишера при 60° были получены ошибочные результаты.) Данные, приведенные в табл. 62, показывают, что,

Таблица 62

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЧАСТИЦ НА КАЖУЩЕЕСЯ СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ
В ОБЕЗВОЖЕННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ ПРИ ТИТРОВАНИИ
РЕАКТИВОМ ФИШЕРА [43]

Продукт	Указания о размерах частиц	Найденное количество воды, вес, %	
		в образцах с размером частиц, указанным в столбце 2	в образцах, перемолотых и просеянных через сито в 40 меш
Картофель (белый)	Из мельницы для пищевых продуктов (1)	4,97	6,74
	4—10 меш ^a (2)	3,42	6,82
	10—18 меш (3)	4,85	6,86
	18—35 меш (4)	6,32	7,00
Морковь	(1)	7,05	7,20
	(2)	7,18	7,30
	(3)	7,05	7,17
	(4)	7,07	7,06
Капуста	(1)	6,47	6,54
	(2)	6,48	6,53
	(3)	6,53	6,49
	(4)	6,61	6,60
Лук	(1)	3,84	3,87
	(2)	3,75	3,71
	(3)	3,70	3,73
	(4)	3,72	3,77

^a Частицы проходят через сито 4 меш, но задерживаются ситом 10 меш.

в отличие от зерновых продуктов (см. стр. 186), степень дисперсности существенно влияет на результаты только в случае белого картофеля.

При применении метода высушивания в сушильном шкафу получались различные значения кажущегося содержания воды в моркови в зависимости от различной величины частиц [29]. Очевидно также, что за исключением таких случаев, когда для полного экстрагирования необходимо тонкое диспергирование, слишком тщательного измельчения следует избегать, так как при этой операции может изменяться содержание воды в образце (см. рис. 31).

Были проведены опыты по изучению влияния температуры и продолжительности экстрагирования метанолом на степень извлечения воды и полученные результаты были сравнены со значениями потери веса, полученными при высушивании в вакуумном сушильном шкафу. Эти данные представлены в табл. 63 и на рис. 34. Обезвоженные растительные продукты перемалывали в мельнице типа «Вили» и просеивали через сито в 40 меш.

Таблица 63

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В ОБЕЗВОЖЕННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ ПРИ ВЫСУШИВАНИИ И ТИТРОВАНИИ [43]

Продукт	Количество воды, найденное при высушивании в вакуумном сушильном шкафу а, вес. %	Количество воды, найденное при титровании реактивом Фишера б, вес. %											
		время экстрагирования метанолом при 22°, часы						время экстрагирования метанолом при 60°, часы					
		0,5	2	16	48	64	88	96	0,5	2	4	6	24
Морковь .	6,62	6,33	7,01	7,12	7,14			7,05	7,30	7,31	7,32	7,34	7,29
Белый кар- тофель .	6,84	2,81	3,90	5,50	6,16			6,47	4,98	6,09	6,63	6,85	7,26
Капуста . .	3,63	3,12	3,15	4,00		4,13	4,20		3,76	3,91	4,00	4,17	4,65
Томатный порошок	5,40		4,07	4,98		5,08	5,17		5,32	5,57	5,70	5,85	6,14

^а Значения получены при высушивании в течение 38 час. при 70°; интерполировано по кривой, представленной на рис. 34.

^б Образцы перемолоты в мельнице типа „Вили“ и просеяны через сито в 40 меш.

Как видно из табл. 63, даже в тех случаях, когда образец просеивался через сито в 40 меш., для всех продуктов, за исключением моркови, были получены различные значения содержания воды в зависимости от времени контакта (4, 6 или 24 часа). Для неразмолотых веществ указанная в табл. 63 последовательность значений не всегда наблюдалась. При всех опытах, данные которых представлены в табл. 62, экстрагирование метанолом продолжалось в течение 6 час.; на результаты опытов величина частиц, повидимому, не влияла. Однако при 4 час. и 24 час. экстрагирования значения содержания воды получались различными для образцов с частицами различной величины. Поскольку истинное содержание воды не было известно, нельзя сделать вывод на основании данных, приведенных в табл. 62, о том, что величина частиц не влияет на результаты определения воды в капусте или луке.

Мы не располагаем в настоящее время методом, который позволил бы вполне надежно определять содержание воды в обезвоженных растительных продуктах. Метод высушивания в вакуумном сушильном шкафу, например, не дает точных результатов в связи с возможной потерей воды из растительных клеток, а также вследствие термического разложения [29, 44].

Джонсон несколько произвольно принял значение потери веса в течение 38 час. (см. табл. 63) для сравнения с результатами, полученными по Фишеру. Из изученных материалов только для гороха за этот период времени удалось достичь неизменного значения веса. В некоторых случаях значения, полученные по методу Фишера, могут считаться достаточно надежными. При изменении времени экстрагирования метанолом (при 60°) вплоть до 24 час. значения кажущегося содержания воды в моркови оставались постоянными.

Интересно отметить, что значение влажности, полученное для моркови, на 0,5% превышало найденное высушиванием в течение

75 час. при 70° (рис. 34). Сухой цельный яичный порошок представлял собой исключение; значение, полученное при экстрагировании его метанолом в течение 30 мин. при 22° , было лишь на 0,1% меньше значения, полученного высушиванием в течение 30 мин. в вакуумном сушильном шкафу при 60° . (Аналогичные

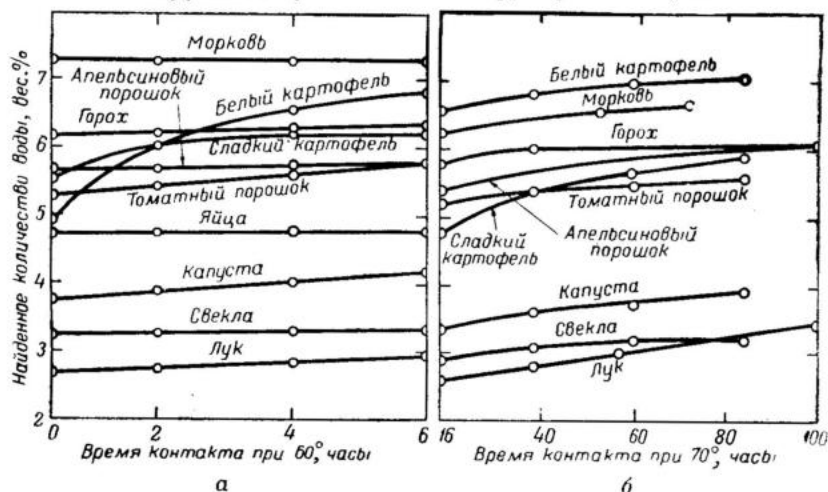


Рис. 31. а — количество воды в обезвоженных пищевых продуктах, найденное по методу Фишера с применением экстрагирования метанолом при 60° [42]; б — количество воды в обезвоженных пищевых продуктах, найденное по методу высушивания при 70° и при давлении, меньшем 100 мм Нг [43].

результаты были получены при высушивании в вакууме в течение 5 час. при 100° .) Для свеклы при титровании по методу Фишера было найдено немного большее значение содержания воды при увеличении времени экстрагирования метанолом: 3,2% воды после 30 мин. экстрагирования при 60° и 3,5% воды после 24 час. Более низкое значение совпадало со значением, полученным при высушивании в вакуумном сушильном шкафу в течение 60 час., которое, повидимому, является наибольшим из полученных этим методом. Для гороха также было получено немного большее значение содержания воды после значительного увеличения периода экстрагирования метанолом при 60° , и, так же как и для моркови, оно на 0,3—0,5% превышало максимальное значение, найденное по методу высушивания в вакуумном сушильном шкафу. Для апельсинового порошка результаты, полученные методом Фишера, различались лишь в пределах ошибок опыта и совпадали с результатами, найденными при высушивании в течение 38 час. Для лука, капусты и томатного порошка было получено немного большее значение содержания воды при значительном увеличении времени экстрагирования метанолом

при 60°. Для сладкого картофеля (батата) требовалось не менее 4 час. экстрагирования для получения предельных значений, а для белого картофеля процесс экстрагирования проходил еще медленнее.

«Термическое разложение» в среде метанола при 60°, повидимому, вызывало небольшое, но непрерывное повышение содержания воды; это наблюдалось при опытах с луком, капустой и томатным порошком. В случае белого картофеля сказывались явления твердения и коагуляции [45], которые, повидимому, в значительной степени понижали скорость диффузии воды в экстрагирующее вещество.

При других опытах Джонсон [43] добавлял известное количество воды к навескам в 1 г высушенных пищевых продуктов (размолотых и просеянных через сито 40 меш), суспендированных в метаноле. Смесь оставляли стоять при 60° на 2 часа и затем определяли воду титрованием. Результаты представлены в табл. 64.

Таблица 64

ТИТРОВАНИЕ ВЫСУШЕННЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ, К КОТОРЫМ
БЫЛА ДОБАВЛЕНА ВОДА [43]

Продукт.	Количество воды в исходном образце ^а , мг	Количество добавленной воды ^б , мг	Общее количество воды, мг	
			вычислен- ное	найденное
Морковь	71,3	84,0	155,3	158,2
	71,3	130,9	202,2	201,0
Апельсиновый поро- шок	53,9	80,3	134,2	131,5
	53,9	135,5	189,4	187,8
Лук	29,6	70,4	100,0	98,4
	29,6	117,5	147,1	146,3
Яйца	47,3	76,9	124,2	125,0
	47,3	115,5	162,8	162,0

^а Среднее значение результатов параллельных анализов по Фишеру.

^б Полученные при контрольных опытах значения извлеченной воды были равны 99,6 и 1 0,8% соответственно при 86,6 и 133,1 мг воды.

Соединения, мешающие проведению анализов, присутствовали в пищевых продуктах этого типа в количествах (в пересчете на воду), не превышающих нескольких сотых долей процента. Так, например, Джонсон показал, что количество *l*-аскорбиновой кислоты, обнаруженной в этих обезвоженных продуктах, было эквивалентно не более чем 0,03% воды (см. выше).

На основании этих наблюдений Джонсон рекомендовал метод для определения содержания воды в некоторых пищевых продуктах. Согласно этому методу образцы, измельченные, как

указано в табл. 65, с содержанием воды 30—200 мг, отвешивали в сухих конических колбах с притертыми пробками емкостью 250 мл, и в каждую колбу добавляли по 25 мл сухого метанола; в зависимости от исследуемого вещества (см. ниже) колбы с полученными суспензиями либо закрывали и оставляли стоять при комнатной температуре, либо соединяли на шлифах с обратным холодильником (защищенным трубкой с драйеритом) и нагревали до 60°, а затем отъединяли от холодильников, быстро закрывали и оставляли в воздушном термостате при $59 \pm 1^\circ$ в течение установленного промежутка времени. После охлаждения до комнатной температуры в колбы добавляли реактив Фишера в избытке, который затем оттитровывали стандартным раствором воды в метаноле методом титрования «до остановки». Условия экстрагирования указаны в табл. 65.

Таблица 65

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПО СПОСОБУ
ДЖОНСОНА [43]

Продукт	Указания о размерах частиц	Условия экстрагирования
Яичный порошок	Не просеян (исходный продукт)	0,5 часа, комнатная температура
Морковь	4—10 меш	0,5 часа, 60°
Свекла	4—10 меш	0,5 часа, 60°
Горох	4—10 меш	2 часа, 60°
Апельсиновый порошок . .	Не просеян	2 часа, 60°
Сладкий картофель (батат)	40 меш	4—6 час., 60°
Белый картофель	40 меш	Не указаны
Лук	4—10 меш	Не указаны
Капуста	4—10 меш	Не указаны
Томатный порошок	Не просеян	4—6 час., 60°

Хотя неизвестно, на какую величину отличались значения, полученные методом Джонсона, от истинного содержания воды, тем не менее результаты, полученные этим способом, были хорошо воспроизводимы при повторных определениях (совпадение с точностью до нескольких сотых долей процента). Следует также отметить, что способ Джонсона требует меньшей затраты времени, чем метод высушивания в вакуумном сушильном шкафу. Не возникает сомнений в надежности этого способа для определения содержания воды в яичном порошке, моркови, свекле, горохе, апельсиновом порошке; возможно, что он пригоден также и для определения воды в сладком картофеле и томатном порошке. Для белого картофеля, капусты и лука предельные значения, повидимому, получались после 24-часового экстрагирования метанолом при 60°.

Тамм [46] нашел, что сухой молочный порошок, а также сухой яичный порошок после диспергирования в метаноле можно непосредственно титровать реактивом Фишера. Результаты анализов обезвоженных фруктов и растений, проведенные Таммом, были сравнены с результатами, полученными по методу, официально принятому Ассоциацией агрохимиков [33], при котором высушивание в сушильном шкафу продолжалось 6 час. при 70° и при давлении 100 мм Hg и меньшем.

По способу Тамма, обезвоженный растительный материал быстро перемалывали в мельнице типа «Вили» и просеивали через сито в 40 меш. Тонкоизмельченный продукт быстро переносили в сосуд, который плотно закрывали, и смесь тщательно перемешивали. Образцы приблизительно по 2 г (точно взвешенные) переносили в конические колбы с притертыми пробками емкостью 125 мл, куда добавляли по 25 мл сухого метанола. Содержимое закрытой колбы перемешивали и оставляли стоять при комнатной температуре, часто встряхивая. Время экстрагирования было различным в зависимости от анализируемого продукта. Такие плотные продукты, как, например, обезвоженный сладкий картофель, морковь, мамалыгу, оставляли стоять в течение 1 часа; менее плотные, например лук, свеклу, капусту, яблочную пастилу и клюкву, — в течение 15—30 мин. Экстрагирование в течение более длительного времени не приводило к ошибке, если сосуды были плотно закрыты. После экстрагирования в течение минимально необходимого времени смесь титровали реактивом Фишера, устанавливая конечную точку либо визуально, либо электрометрически.

Продукты с большим содержанием воды анализировали, титруя только часть объема экстрагирующего метанола, либо применяя меньшие количества образцов.

О влиянии величины частиц на результаты определения влажности по методу высушивания в вакуумном сушильном шкафу и по методу Фишера можно судить на основании данных, представленных в табл. 66. При определении воды в сладком картофеле методом высушивания в вакуумном сушильном шкафу для образцов с частицами меньшего размера всегда получались большие значения (возможно, в связи с термическим разложением); при титровании же реактивом Фишера для образцов с частицами, просеиваемыми через сито в 20 меш, и с более мелкими частицами получались одинаковые значения.

Данные для некоторых других пищевых продуктов, которые подвергались прямому титрованию реактивом Фишера непосредственно после растворения или диспергирования в метаноле, приведены в табл. 67.

Различие в условиях экстрагирования воды из пищевых продуктов, рекомендуемых Джонсоном [43] и Таммом [46], объясняется тем, что результаты,

Таблица 66

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В СЛАДКОМ КАРТОФЕЛЕ [46]

Указания о размерах частиц	Найденное количество воды, вес. %	
	высушивание при 70° в вакуумном сушильном шкафу ^а	титрование реактивом Фишера ^б
Из мельницы „Вили“, не просеяны	4,33	5,68
Просеяны через сито:		
в 20 меш.	4,90	5,97
„ 30 меш.	5,33	6,15
„ 40—60 меш.	5,85	5,92
„ 60 меш.	6,85	5,97

^а Высушивание в течение 6 час. при давлении 100 мм Нг и меньшем.^б После стояния в течение 1 часа с метанолом при комнатной температуре.

Таблица 67

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В РАЗЛИЧНЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ ПРИ ТИТРОВАНИИ РЕАКТИВОМ ФИШЕРА [46]

Продукт	Количество образца, г	Найденное количество воды, вес. %
Апельсиновый порошок . .	1	2,48 ± 0,01
„ „ „ . .		2,74 ± 0,02
„ „ „ . .		2,64 ± 0,05
Кофе растворимое	0,5	2,08 ± 0,08
„ „ „		2,26 ± 0,06
„ „ „		3,17 ± 0,05
„ „ „		2,61 ± 0,03
„ „ „		1,58 ± 0,03
Детская мука	0,5	6,36 ± 0,09
„ „ „		5,52 ± 0,22

которыми они пользовались для сравнения, были получены высушиванием при различных температурах (38 и 6 час.). Эти результаты поэтому не могут быть сравнимы непосредственно; они свидетельствуют о том, что в настоящее время не существует надежного метода определения истинного содержания воды в обезвоженных фруктах и овощах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В УГЛЕВОДАХ

Некоторые указания относительно определения воды в крахмалах даны в предыдущем разделе, где было показано, что метод высушивания в вакуумном сушильном шкафу вследствие зависимости результатов от примененных условий не может дать истинных значений содержания воды (см. стр. 185). Сайр и Фер-

цер [38] подробно исследовали методы высушивания и перегонки для анализа кукурузного крахмала и его модификаций. Они пришли к выводу, что надежные результаты можно получить при медленной (24 часа) перегонке с толуолом и при высушивании в продолжение 5—20 час. в вакуумном сушильном шкафу при 100°, а в некоторых случаях и при быстром высушивании в сушильном шкафу при температурах до 140° (см. стр. 187). Более тщательные исследования определения воды в картофельном крахмале были проведены Портером и Виллитсом [44]; они составили полный обзор опубликованных работ, в которых приведены сравнительные данные, полученные методом высушивания в сушильных шкафах и методом перегонки. Эти авторы сравнили данные, найденные при высушивании в сушильных шкафах с механическим размещиванием воздуха и перемешиванием в результате конвекции, с данными, полученными при высушивании в вакуумном сушильном шкафу, при перегонке и при титровании по Фишеру.

Картофельный крахмал тщательно перемешивали и сохраняли в сосуде Масона, куда не проникала влага. Пробы крахмала в количестве 5 г помещали в прибор Брабендера для определения влажности (шкаф, через который продувают воздух и в который вмонтированы весы); в этом приборе крахмал высушивался в течение 2—60 мин. при температурах 100—170°. Для анализа брали пробы одного образца. При высушивании при 100° в течение 57 мин. получали значение содержания воды, равное 16,00%; такое же значение получали при высушивании в течение 164 мин.

Нелсон и Хьюлет [47] предположили, что скорость разложения зерновых продуктов, нагреваемых при постоянном низком давлении, значительно изменяется в зависимости от температуры (это видно по перелому кривых: содержание воды — температура), но что при низких температурах потеря веса вследствие разложения мала. Исходя из этого предположения, Портер и Виллитс [44] построили график зависимости содержания воды от температуры (рис. 35). Эти авторы предположили, что точка пересечения двух кривых на рис. 35 соответствует содержанию воды в образце крахмала (16,45%). Сравнительные данные, полученные при различных режимах высушивания в сушильном шкафу и при перегонке, представлены в табл. 68. Потеря веса (более чем на

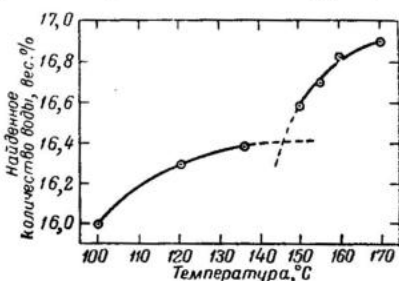


Рис. 35. Количество воды в картофельном крахмале, найденное по методу высушивания при различных температурах в приборе Брабендера [44].

Таблица 68

ОБЩАЯ ПОТЕРЯ ВЕСА В КАРТОФЕЛЬНОМ КРАХМАЛЕ, ВЫСУШЕННОМ ДО ПОСТОЯННОГО ВЕСА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ [44]

Температура, °C	Тип сушильного шкафа					Перегонка ^б
	шкаф Брабендера	шкаф с размешиванием воздуха	шкаф Картера—Симона	шкаф с конвекционным размешиванием	вакуумный сушильный шкаф ^а (5 мм Hg)	
76						15,50 (3—5)
80						
100	16,00 (1) ^в	16,00 (30)		15,61 (24)	16,48 (24) 16,57 (5)	
110						16,20 (3—5)
120	16,30 (0,6)					
135	16,40 (0,5)	16,35 (5)	16,24 (0,5)	16,58 (5)		
137						16,33 (3—5)
146						16,40 (3—5)
150	16,55 (0,3)	16,65 (3)		16,66 (0,5)		
155	16,70 (0,3)		16,52 (0,3)			
160	16,85 (0,4)					
170	16,95 (0,3)					
180		16,68 (0,5)				

^а Высушивание в других сушильных шкафах происходило при атмосферном давлении.

^б Перегонка производилась при применении четыреххлористого углерода (76°), толуола (110—111°), ксилола (137—140°) и тетрахлорэтана (146°).

^в Числа в скобках указывают продолжительность высушивания в часах.

16,45%) при более высоких температурах, согласно Портеру и Виллитсу, объясняется разложением или глубоко протекающим обезвоживанием молекулы крахмала.

Таблица 69
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В КАРТОФЕЛЬНОМ КРАХМАЛЕ ПРИ ТИТРОВАНИИ РЕАКТИВОМ ФИШЕРА [44]

№ пробы образца	Найденное количество воды, вес. %
1	16,14
2	16,01
3	16,17
4	16,04
5	16,00
6	16,08
7	16,00
Среднее	16,06

При анализах картофельного крахмала по методу Фишера Портер и Виллитс [44] обрабатывали пробы в количестве 1 г в течение 8 час. при комнатной температуре с помощью 10 мл сухого метанола; в опытах применяли конические колбы, закрытые резиновыми пробками, емкостью 125 мл. При титровании кончик бюретки был пропущен через отверстие в пробке. Результаты приведены в табл. 69. Среднее значение 16,06%

оказалось на 0,37% ниже полученного по методу Брабендера и на 0,45% выше полученного по методу высушивания в сушиль-

ном шкафу с конвекционным размещиванием воздуха при 100° (15,61%). Хотя в цитируемой работе не было проведено данных о высушивании в вакуумном сушильном шкафу при температурах ниже 80°, можно, однако, допустить, что потеря веса при температуре 70° была меньше 16,48%. (Ср. с данными, полученными Джонсоном [43] для пищевых продуктов, содержащих крахмал, стр. 191, рис. 34 на стр. 194.)

В работе Портера и Виллитса [44] основное внимание было уделено методам высушивания в сушильном шкафу. Полученные результаты при однократном экстрагировании метанолом не могут служить доказательством того, что метод титрования реактивом Фишера всегда дает более низкие значения, даже если считать, что значения, получаемые по методу высушивания (см. рис. 35), действительно соответствуют только содержанию свободной воды. Было бы интересно определить влияние повышения температуры на экстрагирование, пользуясь методом Джонсона [43]. Некоторые заключения об условиях, требуемых для наиболее полного экстрагирования метанолом (при 60°), можно сделать на основании данных Джонсона, который анализировал два образца крахмала методом высушивания в сушильном шкафу и методом Фишера (табл. 70).

Таблица 70

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В КРАХМАЛЕ [43]

Продукт	Найденное количество воды, вес. %				
	высушивание в вакуумном сушильном шкафу ^a		титрование реактивом Фишера ^b		
	16 час.	100 час.	0,5 часа	6 час.	24 часа
Картофельный крахмал	13,55	13,58	13,41	13,46	13,45
	13,60	13,65	13,43	13,42	13,51
Пшеничный крахмал . .	10,15	10,25	10,21	10,12	10,26
	10,15	10,32	10,08	10,22	10,22

^a Температура 70° и давление, не превышающее 100 мм Нг.

^b Титрование проводили после экстрагирования образцов в 1 г метанолом в количестве 25 мл при температуре 60° в течение времени, указанного в таблице.

Вследствие других условий, примененных Портером и Виллитсом для высушивания картофельного крахмала в вакуумном сушильном шкафу, их данные не могут быть непосредственно сравнены с их же данными, полученными по методу Брабендера. (Портер и Виллитс приводят значение 15,48%, полученное при высушивании образцов в вакуумном сушильном шкафу в течение 1,5 часа при 80°, и значение 16,35% — при высушивании в течение 22 час. Значений, соответствующих меньшим проме-

жуткам времени высушивания, повидимому, не было получено.) Как показали опыты Джонсона, экстрагирование метанолом воды из картофельного и пшеничного крахмала при 60° является достаточно полным для практических целей уже через 30 мин.

Интересный способ экстрагирования был предложен Мореллом [1]. Около 10 г продукта, например дрожжей, солодового

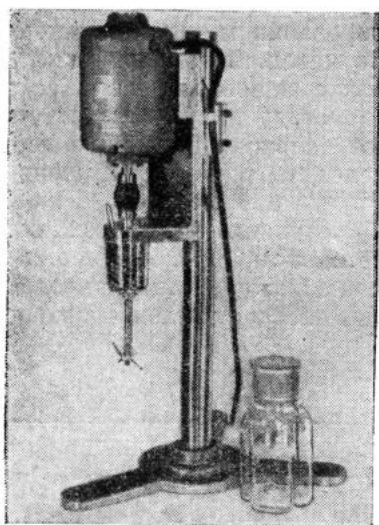


Рис. 36. Прибор для подготовки твердых тел к анализу по Фишеру[2].

экстракта или зеленого солода, добавляли к 200 мл сухого метанола, находящегося в специальном приборе, в котором перемешивание проводилось с большой скоростью в течение примерно 10 мин. При этом продукт основательно измельчался и одновременно происходило экстрагирование воды метанолом. Температура метанола вследствие большой скорости размешивания подымалась до температуры кипения. После этого пробу раствора титровали для определения содержания воды. Морелл не имел возможности установить, насколько широко применим этот чрезвычайно быстрый способ экстрагирования, однако полученные им результаты позволяют рекомендовать такой способ обработки для продуктов, из которых обычными

приемами не удастся быстро извлечь воду метанолом. Способ Морелла, очевидно, найдет широкое применение, так как при надлежащих условиях предохранения от проникновения воды из воздуха он позволяет быстро проводить анализы многих типов углеводов и получать очень точные и хорошо воспроизводимые результаты.

Авторы [2] разработали несколько иной прибор для экстрагирования воды из пористых материалов. Этот прибор показан на рис. 36. Он состоит из стеклянного сосуда специальной формы емкостью 500 мл и высокоскоростной мешалки (15 000—18 000 об/мин), которая проходит через отверстие в пришлифованной к сосуду пробке из нержавеющей стали. В предварительных опытах образцы отвешивали в этом же сосуде и закрывали обычной притертой пробкой. Затем в сосуд добавляли 200 мл сухого метанола, закрывали пробкой с мешалкой, и через трубку

в верхней части стальной пробки пропускали под небольшим избыточным давлением сухой азот для удаления из сосуда воздуха. Содержимое колбы размешивали в течение 10—15 мин. и титровали либо всю смесь в том же сосуде, либо отбирали для титрования надлежащую пробу. Количество этой пробы брали в зависимости от количества воды в образце. Типичные результаты, полученные при этих предварительных исследованиях, приведены в табл. 71. Этот прибор имеет много преимуществ

Таблица 71

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ [2]

Продукт	Найденное количество воды, вес. %	
	высушивание в вакуумном сушильном шкафу ^а	титрование реактивом Фишера
Капуста		85,0 ± 0,2
Морковь		79,6 ± 0,2
Сельдерей ^б	5,29	5,99 ± 0,03
Лук ^б	6,25	6,27 ± 0,00
Горох ^б	8,45	8,64 ± 0,02
Сладкий картофель ^б . .	1,39	3,68 ± 0,01

^а 6 час. при 70° и давлении 5 мм Нг.

^б Обезвоженный продукт.

по сравнению со «смесителем» Морелла. Образец и экстрагирующая жидкость все время защищены от проникновения влаги воздуха; полученная смесь может быть оттитрована непосредственно в сосуде, в котором происходит экстрагирование. Кроме того, перемешивание возможно при пониженной температуре, при которой многие вязкие при обычной температуре материалы становятся твердыми и хрупкими.

Очень удобно снабдить сосуд небольшим боковым отростком с притертой стандартной пробкой для введения жидкости. Этот отросток удобен также для титрования всего содержимого сосуда, так как при малом размере отверстия можно лучше предохранить жидкость при титровании реактивом Фишера от соприкосновения с влажным воздухом.

Часто при повышенных температурах наблюдается термическое разложение продуктов. Экстракционный аппарат описанного типа позволяет быстро превращать образец в чрезвычайно мелкий порошок при комнатной и при более низких температурах.

Фетцер с сотрудниками [48, 49] определяли содержание воды в сахарах, применяя различные способы высушивания и перегонки. На основании данных этих авторов, а также и других данных [50] можно сделать заключение о том, что вследствие терми-

ческой неустойчивости продуктов требуется проводить анализы в строго контролируемых условиях, различных в зависимости от вида сахара. Титрование же реактивом Фишера применимо во всех случаях; это было впервые установлено Циммерманом [51], который показал, что альдосы и кетозы не оказывают влияния на ход реакции при титровании, что видно из табл. 72.

Таблица 72

ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В САХАРАХ ПРИ ТИТРОВАНИИ
РЕАКТИВОМ ФИШЕРА [51]

Продукт	Количество воды, вес. %	
	найденное	вычисленное
Глюкоза безводная	0,2	
Галактоза	$0,018 \pm 0,02$	
Глюкоза, моногидрат	$9,36 \pm 0,03$	9,09
Мальтоза,	$5,66 \pm 0,06$	5,00
Лактоза,	$5,38 \pm 0,01$	5,00
Сорбит	$3,31 \pm 0,06$	

Очищенные гидратированные сахара содержат, кроме определенного количества кристаллизационной воды, еще приблизительно 1% маточного раствора или воды, конденсированной на их поверхности. Несколько большие значения, полученные при титровании, по сравнению со значениями, вычисленными на основании формул соответствующих гидратов, объясняются присутствием этой свободной воды. Полагали, что образец сорбита представляет собой полугидрат. Однако, в связи с тем, что в нем было обнаружено только 75% от теоретически вычисленного количества воды, Циммерман пришел к выводу, что при атмосферном давлении устойчивой формы гидрата сорбита не существует. Некоторые сахара, как, например, лактоза и мальтоза, нерастворимы ни в метаноле, ни в реактиве Фишера. Циммерман нашел, что содержание воды в этих продуктах можно определить после предварительного экстрагирования в том случае, если они тонко измельчены.

В позднейших статьях Олми, Гриффин и Вилкокс [52], Джонсон [43] и Зербан и Саттлер [53] сообщили о результатах анализов сорбита, сахаров и растворов, применяемых при производстве сахара (см. также данные Фоснота и Геймана [36], полученные при анализе солодового экстракта; стр. 188, табл. 59). Олми, Гриффин и Вилкокс успешно анализировали густые сиропы и клен различного состава, содержащие многоосновные спиртовые пластификаторы; до этих работ для таких веществ не существовало удовлетворительных методов определения воды. Исследо-

ванные вышеуказанными авторами вещества содержали воду в пределах от нескольких десятых долей процента до 70%. Типичные результаты представлены в табл. 73.

Таблица 73

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В САХАРАХ И В РАСТВОРАХ СИРОПОВ

Продукт	Найденное количество воды, вес. %		Ссылка на литературу
	титрование по Фишеру	другие методы	
Сахароза	8,31; 8,21 34,53; 34,93; 34,13 24,56; 24,65; 24,73	8,37 ^a 34,59 ^b 24,21 ^b	43 53 53
Глюкоза	3,46; 3,45	3,53 ^a	43
Фруктоза	1,51; 1,52	1,91 ^a	43
Пектин	10,00; 10,02	9,86 ^a ; 10,02 ^b	43
Декстроза	59,13; 58,92 59,72; 59,74	60,11 ^b 59,57 ^b	53 53
Левулоза	19,44; 19,83; 19,51	19,92 ^b	53
Сироп сорбита	19,8; 19,8 19,7; 19,5; 19,7	19,8; 19,9 ^г 19,9; 20,7; 20,7 ^г	52 52
Инвертированный сироп	29,03; 28,99	28,42 ^b	53
Декстрин, высушенный на воздухе	16; 50	16,50; 16,60 ^d	52
Декстрин	30,2; 30,4	30,5 ^e	52

^a Высушивание в вакуумном сушильном шкафу при 70° в течение 16 час.

^b Точные рефрактометрические данные.

^в Высушивание в вакуумном сушильном шкафу при 70° в течение 100 час.

^г Высушивание в вакуумном сушильном шкафу при 65°.

^d Высушивание в сушильном шкафу при 110°.

^e Вычислено на основании содержания воды в компонентах.

Значения содержания воды для сахаров и пектина получены при получасовом стоянии образцов с метанолом при 60°. Более продолжительное время экстрагирования воды (до 24 час.) не оказывало заметного влияния на количество извлеченной воды; найденные при этом значения отличаются от приведенных выше менее чем на 0,1%. Несколько более высокое значение для фруктозы, полученное по методу высушивания в вакуумном сушильном шкафу, вероятно, объясняется разложением, на что указывают потемнение образца и непрерывная потеря веса при продолжительном высушивании. Это явление не наблюдается для других сахаров [43]. При сравнении значений содержания воды, найденных путем титрования, со значениями, полученными методом высушивания в сушильном шкафу, Олми с сотрудниками [52]

установили, что воспроизводимость результатов, полученных объемным методом (при двух- и трехкратных определениях), оказалась лучшей, чем воспроизводимость результатов, полученных методом высушивания. Эти авторы анализировали 20 растворов сорбита, в том числе производственный раствор, и 7 образцов декстрина, содержавших многоосновные спиртовые пластификаторы. При экстрагировании проб сиропов сорбита, к которым были добавлены известные количества воды, удавалось извлечь воду в количествах 169,4—343 мг; эти значения отличались от вычисленных не больше чем на ± 12 мг при среднем отклонении, равном ± 4 мг. Исследуемые образцы декстрина были нерастворимы в метаноле и реактиве Фишера. Олми [52] нашел, что если эти смеси сначала растворить в ледяной уксусной кислоте, то раствор остается однородным в течение всего времени титрования. Образцы были приготвлены следующим образом: декстрин в количестве 0,5—1 г помещали в колбу для экстрагирования с притертой пробкой, прибавляли 5 мл ледяной уксусной кислоты и оставляли стоять на ночь при комнатной температуре. При необходимости смесь слегка нагревали для полного растворения декстрина и затем титровали реактивом Фишера. Чрезмерного нагревания избегали, так как возможно взаимодействие кислоты с многоосновным спиртом пластификатора, что может привести к ошибочным (повышенным) значениям содержания воды (при комнатной температуре этерификация при отсутствии катализатора протекает весьма медленно).

Сырую мелассу удавалось визуально титровать без затруднений. При анализе образцов весом приблизительно 0,8 г, диспергированных в 50 мл метанола, при четырех параллельных опытах было найдено $22,96 \pm 0,01\%$ воды [2].

При определении воды в хлопке обычным методом высушивания в сушильном шкафу получают ошибочные результаты вследствие разложения продукта; кроме того, этот метод требует большой затраты времени. Был описан [54] метод, основанный на избирательном гидролизе уксусного ангидрида; он требует строгого соблюдения точно установленных условий для предотвращения ацетилирования целлюлозы. Легкость, с которой можно установить содержание воды в хлопке при помощи титрования реактивом Фишера, была впервые отмечена Циммерманом [51]. В работе этого автора не дано подробного описания эксперимента, но для содержания воды приведены значения 6,53, 6,65%, найденные по методу титрования, и 5,66, 6,40% — по методу высушивания в сушильном шкафу в течение 5 час. при 105° , 760 мм Hg и соответственно в течение 10 час. при 105° , 5 мм Hg. Для хлопкового линтера при титровании также были получены несколько более высокие результаты ($6,09 \pm 0,04\%$), чем при высушивании в сушильном шкафу при 102° (5,96%) [55].

Опыты проводили следующим образом: образец хлопкового линтера, содержащий 50—250 мг воды, отвешивали в полулитровой конической колбе с притертой пробкой, содержавшей 100 мл сухого метанола. После стояния в течение 30 мин. при комнатной температуре смесь титровали непосредственно реактивом Фишера до постоянной конечной точки. Значение, полученное после внесения поправки на содержание воды в метаноле, установленное при титровании 100 мл метанола, соответствовало полному содержанию свободной воды в образце.

Этот метод экстрагирования на холоду применим также для определения содержания воды в хлопчатобумажных тканях. Кеттинг и Скотт [56] нашли, что 10-минутного экстрагирования метанолом в количестве 100 мл было достаточно для извлечения воды из образцов хлопчатобумажной пряжи или ткани, содержавших 50—250 мг воды. (Период экстрагирования в 10 мин. был установлен в результате опытов с легкими и тяжелыми хлопчатобумажными тканями, при которых время экстрагирования изменялось; максимальное отклонение от значения, полученного при 10-минутном экстрагировании, составляло 0,09 и 0,10% при периоде экстрагирования в 5 и 90 мин. соответственно.) В табл. 74

Таблица 74

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ДЛЯ ОБРАЗЦОВ НЕКОТОРЫХ
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОБЪЕМНО-АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ И СТАНДАРТНЫМ МЕТОДОМ ВЫСУШИВАНИЯ
В СУШИЛЬНОМ ШКАФУ (56)

Образец	Найденное количество воды ^а , вес. %		Разность, вес. %
	высушивание в сушильном шкафу	титрование по Фишеру	
Проклеенная крахмалом отбеленная ткань	6,97	7,32	0,35
Серая ткань, 64 × 67	7,70	7,98	0,28
Отбеленный ситец, 64 × 60	7,56	7,57	0,01
Отбеленный мерсеризованный ситец, 64 × 60	8,91	8,99	0,08
Океанская парусина № 5	6,99	7,10	0,11
Отбеленная необработанная саржа, 96 × 64	6,59	6,93	0,34
Отбеленная необработанная ткань ворсовой отделки 100 × 60	6,46	6,82	0,36
Материал, обработанный „целаном“ Материал, не обработанный „целаном“	7,48	7,56	0,08
Мерсеризованная пряжа	8,03	8,40	0,37
Немерсеризованная пряжа	9,17	9,36	0,19
	7,49	7,76	0,27

^а Вычислено в расчете на сухое вещество.

приведены данные, позволяющие сравнить результаты титрования по Фишеру с результатами, полученными стандартным методом, принятым американским Обществом испытания материалов [57] (высушивание в сушильном шкафу с механическим перемешиванием воздуха при температуре 105—110°).

Следует отметить, что до проведения анализа образцы не выдерживались в условиях постоянной температуры и влажности. Однако во всех случаях образцы, исследуемые методом титрования реактивом Фишера и методом высушивания в сушильном шкафу, были вырезаны из куска ткани одновременно при одних и тех же атмосферных условиях. Объемный метод давал одинаково хорошие результаты, независимо от того, анализировался ли хлопок в виде пряжи или в виде готового изделия, был ли он сырым или отбеленным, мерсеризованным, обработанным крахмалом или пропитанным водонепроницаемым препаратом «целлан». Для анализа по методу титрования требовалось не более 30 мин., в то время как для достижения постоянного веса при высушивании в сушильном шкафу требовалось по меньшей мере 5—7 час. Кроме того, воспроизводимость результатов при трех параллельных анализах оказалась лучшей при применении метода титрования. В случае образцов саржи, а также ткани ворсовой отделки среднее отклонение от среднего значения, полученного при титровании, составляло лишь 0,02% при максимальном отклонении в 0,04%; значения, полученные по методу высушивания в сушильном шкафу, равны соответственно 0,04 и 0,06% [56].

Так как при высушивании в сушильном шкафу были получены значительно более низкие значения содержания воды, чем при применении метода титрования, то были поставлены специальные опыты с целью выяснить, возможно ли методом титрования обнаружить (хотя бы частично) остаточную влажность после высушивания образцов в сушильном шкафу. Три образца тонкой хлопчатобумажной ткани (в которой было при анализе найдено 6,34 и 6,14% воды по методу титрования реактивом Фишера и соответственно по методу высушивания в сушильном шкафу), а также три контрольных образца высушивали до постоянного веса; затем три исследуемых образца переносили, не вынимая из сушильного шкафа, в стандартные растворы метанола для 10-минутного экстрагирования. При последующем титровании реактивом Фишера в образцах, высушенных в сушильном шкафу, было обнаружено 0,34% воды (среднее значение) [56]. Эта величина может служить мерой равновесной влажности образцов в условиях высушивания в сушильном шкафу.

Сразу после перенесения первых трех образцов в раствор метанола три контрольных образца были вынуты из сушильного шкафа, охлаждены в эксика-

торе и взвешены. Средние значения потери веса для них отличались только на 0,06% от средних значений, полученных при сушке в сушильном шкафу, что указывает на то, что при переносе образцов не поглощалось скольконибудь заметных количеств воды.

Аналогичные наблюдения были сделаны с шерстью [2]. К образцам шерстяной пряжи (четырёхнитчатой) весом приблизительно 1 г добавляли 100 мл сухого метанола и после экстрагирования в течение 30 мин. при комнатной температуре растворы титровали. Этим методом в пряже было обнаружено $9,30 \pm 0,01\%$ воды, а методом высушивания в сушильном шкафу при 102° — $9,26 \pm 0,08\%$.

Регенерированная целлюлоза и бумага также могут быть оттитрованы непосредственно реактивом Фишера после короткого периода экстрагирования. Метод в основном остается тем же, что и в случае хлопкового линтера, за исключением того, что в данном случае необходим период экстрагирования в 1 час при комнатной температуре [55] (см. стр. 206). Средние значения, полученные при четырех параллельных анализах методом экстрагирования метанолом при комнатной температуре с последующим титрованием реактивом Фишера, во всех случаях хорошо согласовывались со значениями, полученными по методу высушивания в сушильном шкафу (метод, принятый американским Обществом испытания материалов [58]). Типичные результаты приведены в табл. 75.

Таблица 75

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ [55]

Образец	Найденное количество воды, вес. %	
	титрование реактивом Фишера	высушивание при 102°
α -Целлюлоза, 98%	$5,84 \pm 0,07$	5,80
α -Целлюлоза, 95%	$4,39 \pm 0,06$	4,40
Картон	$4,73 \pm 0,08$	4,67
Газетная бумага	$5,18 \pm 0,06$	5,17
Древесная масса для изготовления целлофана	$4,20 \pm 0,08$	4,18
Древесная масса для изготовления искусственного шелка	$4,47 \pm 0,06$	4,44

В образцах твердой древесной массы, применяемой для изготовления вискозного шелка, и 95%-ной α -целлюлозы после вторичного экстрагирования метанолом воды обнаружено не было, на основании чего можно сделать вывод, что вся вода была извлечена при первом экстрагировании.

Опыты, проведенные в лаборатории авторов, показали [2], что вода из пропитанной конденсаторной бумаги (типа применяемой для электрической изоляции) полностью извлекается метанолом в течение 1 часа. Данные для сравнения были получены методом высушивания в течение 4 час. при 102° . Например, в конденсаторной бумаге методом высушивания было найдено 6,77 и 3,42% воды, а объемным методом соответственно 7,48 и 4,26%. Бумага с более низким содержанием воды была высушена в сушильном шкафу и затем помещена в метанол. После нормального периода экстрагирования в 1 час при титровании было обнаружено [2] дополнительно 0,95% воды (пропитывающее бумагу вещество, согласно Мак-Лину и Коману [59], повидимому, препятствует полному удалению воды из бумаги во время высушивания в сушильном шкафу).

Другие исследователи показали применимость реактива Фишера для определения воды в древесной массе [60] и опилках [61]. В древесной массе методом титрования было найдено 6,5 и 6,6% воды, а методом высушивания в сушильном шкафу до постоянного веса при 102° — 6,3%. При определении воды в опилках оказалось, что достаточно 10 мин. экстрагирования с помощью 50 мл метанола для получения максимального значения содержания воды в образце весом 1 г. При определении воды в опилках значение, найденное объемно-аналитическим методом ($10,4 \pm 0,2\%$), было на 0,2—0,4% меньше найденного методом высушивания в течение 18 час. при 100° , однако при титровании образца, высушенного в сушильном шкафу, было обнаружено дополнительно 0,1% воды [61].

При изменении периодов экстрагирования от 7 до 61 мин. не было замечено разницы в значениях содержания воды, определенных методом титрования ($10,4 \pm 0,2\%$). На основании полученных данных нельзя установить какой-либо закономерности; например, при 7 мин. экстрагирования было найдено значение 10,4%, при 19 мин. — 10,5%, при 21 мин. — 10,2%, при 48 мин. — 10,3% и при 61 мин. — 10,6%.

Было сделано предположение, что установление равновесного распределения воды между регенерированной целлюлозой и метанолом в сравнительно короткое время объясняется низкой вязкостью метанола и его хорошими растворяющими и замещающими свойствами [55]. Метанол был успешно применен также для экстрагирования воды из целлюлозы [55]. Для анализа природной древесины образцы размерами $2,5 \times 1,9 \times 0,3$ см взвешивали в полулитровой конической колбе с притертой пробкой, содержащей 100 мл сухого метанола. После 2-часового стояния при комнатной температуре метанол был декантирован в другую полулитровую склянку с притертой пробкой, а древесину промывали двумя порциями метанола по 10 мл. Затем в колбу с древесиной вводили дополнительно 100 мл метанола. Экстрагирование про-

должалось в течение 18 час. Количество воды, содержащейся в двух метанольных растворах, полученных при последовательных экстрагированиях, равно общему количеству воды, извлеченной из образца. Первый экстракт титровали непосредственно после декантации. Второй экстракт не декантировали, так как древесина инертна по отношению к реактиву Фишера.

Результаты, полученные для высушенного в печи кипарисового дерева, для воздушносухой пихты и для частично высушенного дуба, сопоставлены в табл. 76. Значение содержания воды, определенное по методу титрования реактивом Фишера, в боль-

Таблица 76

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ПРИРОДНОЙ ДРЕВЕСИНЕ [55]

Образец	Найденное количество воды, вес. %				
	при титровании реактивом Фишера				при высушивании в течение 4 час. при 102°
	1-е экстрагирование	2-е экстрагирование	3-е экстрагирование	всего	
Кипарис ^a	7,68	0,28	0,00	7,96	7,69
	7,63	0,31	0,00	7,94	7,68
Кипарис ^b	6,83	0,32	0,00	7,15	6,55
	7,09	0,33	0,00	7,42	6,98
Пихта ^b	25,22	0,55	0,00	25,77	24,49
	24,60	0,70	0,00	25,30	24,01
	25,05	0,52	0,00	25,57	24,98
	21,64	0,48	0,00	22,12	22,38
	21,66	0,45	0,00	22,11	21,98
	22,07	0,52	0,00	22,59	
Дуб ^a	39,00	0,72	0,00	39,72	39,88
	39,60	0,66	0,00	40,26	40,69
Дуб ^b	40,64	0,82	0,00	41,46	41,41
	39,17	0,75	0,00	39,92	40,86

^a Образец вырезан перпендикулярно волокнам (поперечное сечение).

^b Образец вырезан параллельно волокнам (продольное сечение).

шинстве случаев оказывалось несколько большим, чем значение, полученное методом высушивания. Для того чтобы выяснить, можно ли определить дополнительное количество воды в древесине, предварительно высушенной в сушильном шкафу, образцы (было проведено по два параллельных опыта) при 104° высушивали до постоянного веса и однократно обрабатывали метанолом. По отношению к общему количеству воды количество дополнительно извлеченной воды составляло: 5% для кипариса (поперечное сечение), 4% для кипариса (продольное сечение), 2% для древесины пихты (продольное сечение) и 1% для дубо-

вой древесины (оба сечения). Количество воды, остающейся в разных образцах древесины после сушки в сушильном шкафу при 104° , неожиданно оказалось почти одинаковым, несмотря на то, что характер предварительной обработки древесины был различным. Остаточное содержание воды, колебавшееся в пределах 0,3—0,5% (абсолютных) для трех изученных сортов древесины, вероятно, соответствовало равновесному содержанию в условиях высушивания в сушильном шкафу.

Экстрагирование воды из древесины, повидимому, состоит из двух процессов: извлечения воды, поглощенной на поверхности, и извлечения воды из стенок внутренних клеток. Необходимость двойного экстрагирования, повидимому, подтверждает эту теорию. Некоторые доказательства были также получены при дальнейших исследованиях [55].

Образцы пихты величиной приблизительно $2,5 \times 1,9 \times 0,6$ см были вырезаны параллельно волокнам и погружены в сухой метанол. Около 97,5% общего количества воды было извлечено в результате первого экстрагирования в течение 6—80 час. при комнатной температуре ($27 \pm 3^{\circ}$) или в течение 2—4 час. при кипении с обратным холодильником. Дополнительное количество воды в 2% было извлечено при втором экстрагировании, минимальное время которого при комнатной температуре составляло 16 час.; для извлечения же оставшейся воды в количестве 0,5% требовалась третья обработка продолжительностью 16 час. (Более длительное время, требующееся для второго и третьего экстрагирований, свидетельствует о более прочном удерживании последних количеств воды.) При уменьшении вдвое (до 0,3 см) толщины кусков древесины большего количества воды при третьей обработке извлечь не удалось.

По данным анализов образцов трех видов древесины (кипариса, пихты и дуба), было вычислено для каждого образца количество воды, извлеченной при первых экстрагированиях в процентах от общего количества воды, извлеченной в результате нескольких последовательных экстрагирований. На рис. 37 показана зависимость количества воды, извлеченной при первом экстрагировании, от обратной величины продолжительности экстрагирования; кривые, построенные в таких координатах, имеют то преимущество, что они позволяют удобнее сравнивать количества извлеченной воды за начальные, наиболее короткие периоды времени. В течение первого часа было извлечено около 96% общего количества воды, а в течение 3 час. был достигнут максимум извлечения в 98,5%. Приблизительно такие же значения получались для образцов, содержание воды в которых варьировало в широких пределах, однако наблюдалась все же некоторая зависимость хода извлечения воды от ее первоначального содержания. Это подтверждается кривыми, представленными на рис. 37, а также

результатами других опытов. Так, например, кривые для частично высушенных пихты и дуба, содержавших 5—10% воды, приближаются к кривой для кипариса, содержавшего первоначально 8% воды. Для полного извлечения воды, оставшейся после первого экстрагирования в количестве 1,5—3,5%, требовалось около 18 час.

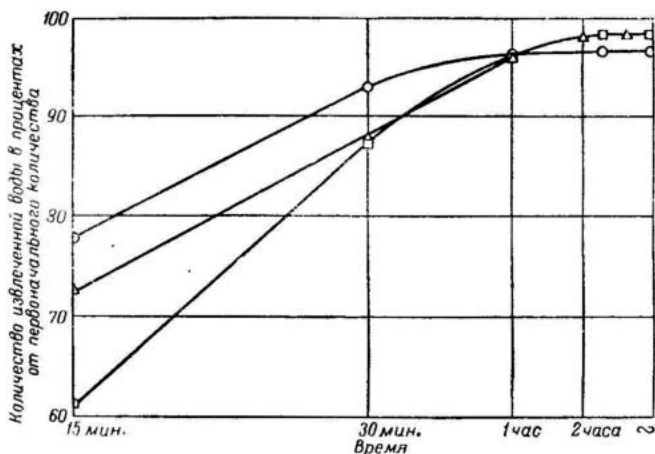


Рис. 37. Извлечение воды при первом экстрагировании метанолом [55].

○ — кипарис, 8% H₂O; △ — пихта, 22% H₂O; □ — дуб, 40% H₂O.

В тех случаях, когда можно удовлетвориться менее точными результатами, достаточно лишь 1-часового экстрагирования метанолом на холоду. При делении полученных при этом значений на 0,96 (среднее значение извлекаемой за 1 час воды) можно определить с достаточной точностью общее содержание воды в данном образце древесины. Таким образом, время, требующееся для проведения анализа методом Фишера, можно сократить в большой степени, незначительно уменьшая при этом точность результатов. Впрочем, и в этом виде объемно-аналитический метод не может конкурировать по своей скорости с методами анализа, основанными на относительных измерениях электропроводности или емкости, которые при определении содержания воды в древесине дают достаточно хорошие результаты в течение нескольких секунд (см. гл. I).

Обыкновенно содержание воды в коже определяется путем высушивания в сушильном шкафу до постоянного веса при 100° [62] или при 165° [63]. Беркенгейм [64] изучала применимость метода титрования реактивом Фишера при анализах кожи и кожных материалов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ПЛАСТМАССАХ, ЛАКАХ, КРАСКАХ И ПОЛИТУРАХ

При определении содержания воды в синтетических пластмассах, как правило, встречаются трудности. Обыкновенно термические методы вызывают реакцию деполимеризации или разложения с образованием низкокипящих продуктов, которые выделяются вместе с водой. Методы, основанные на измерении электрических свойств твердых тел, обычно являются неудовлетворительными, по крайней мере для пресспорошков вследствие неконтролируемого влияния «упаковки». Методы перегонки с применением различных растворителей, подобные тем, которые были предложены Филлипсом и Энасом [65], хотя и требуют значительной затраты времени, все же могут считаться удовлетворительными для материалов, содержащих более 0,5% воды.

Корниш [66] нашел, что реактив Фишера можно с успехом использовать при определении воды в пресспорошках. Анализ по методу этого автора проводили следующим образом: образец, содержащий около 60 мг воды, вносили в колбу, в которой находилось 20 мл предварительно оттитрованного сухого метанола. В связи с тем, что пресспорошки нерастворимы в спирте, смесь

Таблица 77

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В СТАНДАРТНЫХ ПРЕСПОРОШКАХ. ПРИ ТИТРОВАНИИ РЕАКТИВОМ ФИШЕРА [66]

№ образца	Образец	Взятое количество образца, г	Найденное количество воды, вес. %
1	Мочевинно-формальдегидный порошок .	1,000	11,6
		1,000	11,6
		1,000	11,7
2	Фенолформальдегидный порошок . . .	3,00	4,85
		3,00	4,83
3	Высокоацетилованный ацетат целлюлозы (образец А, зеленый)	2,090	1,81
		2,000	1,80
4	Высокоацетилованный ацетат целлюлозы (образец В, красный)	5,00	1,57
		5,00	1,56
5	Высокоацетилованный ацетат целлюлозы (образец С, красный)	5,00	1,56
		5,00	1,58
6	Ацетат целлюлозы, высушенный при 60°	5,00	0,24
		5,00	0,25
		5,00	0,26
7	Порошок „альвар“ из поливинилной смолы	5,00	1,82
		5,00	1,81

кипятили в течение 30 мин. с обратным холодильником, снабженным защитной трубкой с осушающим веществом. (При извлечении воды из порошков желательно применять либо смеситель Морелла [1], либо прибор авторов [2] с мешалкой, делающей 15 000 об/мин., см. стр. 202.) По истечении этого времени извлеченную воду определяли титрованием реактивом Фишера. Влияние содержания воды, первоначально присутствовавшей в метаноле, исключено вследствие предварительного титрования метанола, и потому результат титрования после экстрагирования непосредственно соответствует содержанию воды в образце. Данные анализов пресспорошков по этому методу представлены в табл. 77.

Как было показано выше, метод предварительного титрования требует двух титрований для каждого образца. В тех случаях, когда необходимо проанализировать много образцов, для экономии времени лучше пользоваться сухим метанолом, внося поправку на незначительное содержание в нем воды, определяемой в отдельном опыте.

При параллельных анализах образца № 3 (см. табл. 77) методом азеотропной перегонки было получено среднее значение содержания воды, равное 1,6%, однако расхождения между результатами анализов оказались значительными и достигали 0,5% (абсолютные проценты). Воспроизводимость результатов анализов с применением реактива Фишера составляла $\pm 3\%$ для образца № 6 и $\pm 0,3\%$ для образца № 2 (относительные проценты). Повидимому, эти различия обусловлены различным содержанием воды и различной величиной частиц образца. Данные для сухого ацетата целлюлозы были получены при анализах, для которых требовалось всего 1,5 мл реактива Фишера. Все эти опыты были проведены с применением несколько видоизмененного метода титрования «до остановки», предложенного Корнишем [66] (стр. 94 и 95). Электрометрический метод, повидимому, весьма удобен для окрашенных пресспорошков (если соответствующие красители растворимы в метаноле); однако его применение не обязательно для светло окрашенных материалов.

Картер и Вильямсон [67] показали применимость объемно-аналитического метода Фишера для определения воды в растворах неидентифицированных синтетических смол. Результаты параллельных опытов для 13 образцов, содержавших около 1% воды, сошлись в пределах от $\pm 0,00$ до $\pm 0,01\%$ при среднем отклонении от среднего значения $\pm 0,005\%$.

Метод, примененный в лаборатории авторов, оказавшийся весьма быстрым и точным для анализов многих пластических масс, основан на растворении образца в каком-нибудь растворителе, например в ксилоле, до прибавления метанола (не растворяющего эти пластмассы). Полимер, выпадавший в осадок

при прибавлении метанола, оказался столь высоко диспергированным, что вода из него извлекалась очень легко. Гетерогенная смесь была оттитрована непосредственно реактивом Фишера. Даже при массовых параллельных анализах многих полимеров и сополимеров удавалось получить хорошую воспроизводимость результатов; так, например, содержание воды в различных образцах пслитенов по данным анализов составляло [2]: $0,007 \pm 0,000$; $0,125 \pm 0,015$ и $0,0054 \pm 0,0004\%$.

Мак-Кинни и Холл [60] с успехом применили объемный метод к анализу смолы «Винзол» и смоляной проклейки. Образцы, содержавшие 50—150 мг воды, отвешивали в колбах емкостью 150 мл и добавляли по 50 мл сухого метанола; затем смеси нагревали до кипения, после чего колбы закрывали и охлаждали до комнатной температуры; охлажденные смеси оттитровывали реактивом Фишера. В смоле «Винзол» при таком анализе было найдено 1,2% воды, в то время как по потере веса при высушивании было найдено 1,4% воды; для смоляной проклейки было найдено: объемно-аналитическим методом 30,4 и 30,5% воды; по методу перегонки с четыреххлористым углеродом 30,9%; по методу высушивания в сушильном шкафу 29,3% воды.

Американское Общество испытания материалов предложило метод титрования по Фишеру для определения воды в растворителях и разбавителях лаков [68]. При этом методе применяли реактив, содержавший вдвое меньшую концентрацию иода по сравнению с обычным реактивом Фишера; титрованию подвергали образцы, содержавшие 50—80 мг воды — количество, эквивалентное 40—45 мл реактива. Растворитель выбирали в зависимости от присутствовавших в образце функциональных групп. Обычно применяли метанол в количестве 10—15 мл. Однако в присутствии карбонильных соединений или аминов метанол заменяли пиридином (25 мл) или ледяной уксусной кислотой (10—15 мл). При применении пиридина для понижения скорости реакции между метанолом реактива и карбонильным соединением обычно получались удовлетворительные результаты, при условии, что титрование проводилось достаточно быстро (см. стр. 153).

Ренни и Монкман [61] показали, что этот метод непосредственно применим для титрования спиртовых растворов шеллака. При определении воды в растворе, состоявшем из 4 частей спирта и 1 части шеллака, в результате 10 параллельных анализов было получено значение, равное 6,33% при максимальном отклонении 0,02%; при таком же числе параллельных анализов раствора, состоявшего из 2 частей спирта и 1 части шеллака, для воды было получено значение 5,91% при максимальном отклонении 0,04%. При анализе растворенного в сухом метаноле шеллака после высушивания в течение 24 час. при 50° с целью удаления воды и других летучих составных частей, этими исследовате-

лями было найдено 0,12% воды (среднее значение). Морелл [1] также получил удовлетворительные результаты при анализе шеллака и смесей клея с желатиной.

Сван [69] применил метод титрования реактивом Фишера для определения воды в красках и лаках. Опыты проводили следующим образом. Около 20 г образца отвешивали в колбе емкостью 250 мл с притертой пробкой. 10—25 мл сухого пиридина (0,1% воды или меньше) вводили в колбу, где находился образец, и в другую колбу (контрольный опыт); при этом количество взятого пиридина было различным в зависимости от вязкости образца. Затем смеси взбалтывали и добавляли к ним по 25—50 мл реактива Фишера (с водяным эквивалентом, равным 6 мг/мл), и закрытые колбы помещали в водяную баню при 50° на 45 мин., причем взбалтывание производилось через каждые 10 мин. После охлаждения до комнатной температуры смеси титровали пиридином, содержащим 0,1% воды. Конец титрования определялся потенциометрически (электроды из вольфрама и платины, см. стр. 84).

Для проверки воспроизводимости результатов, получаемых по этому методу, Сван добавлял к образцам безводных красок и алкидных смол типа лаков известные количества 1%-ного раствора воды в пиридине и для обеспечения растворения нагревал смеси при 50° в течение 45 мин. Порции гомогенных растворов подвергали анализу по описанному выше методу. Соответствующие данные были также получены для растворов смол по обычному методу азеотропной перегонки [70]. Результаты представлены в табл. 78.

Сван применил этот метод для анализа различных красок, эмалей и смол. Смолы, не растворимые в пиридине, растворяли

Таблица 78

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В КРАСКАХ И ЛАКАХ [69]

Образец	Взятое количество образца, г	Количество воды, вес. %		
		согласно вычислению	найденное	
			при титровании реактивом Фишера	при перегонке ^a
Краска	6,9320	0,21	0,22	
	8,014	0,24	0,24	
	12,4703	0,51	0,51	
Алкидная смола типа лаков	7,4141	1,65	1,65	1,45
	4,8950	0,82	0,82	0,70
	6,0911	0,44	0,44	0,31

^a Вес образцов, анализированных методом перегонки, был равен 89,8—114,4 г.

в другом растворителе. Было найдено, что окись цинка является единственным порошкообразным пигментом, мешающим титрованию (см. в гл. VIII о реакциях окислов).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИВИЦЫ

Реактив Фишера вполне применим для анализа продуктов переработки живицы. Функциональные группы, обычно встречающиеся в этих соединениях (например, группы с этиленовой ненасыщенной связью, гидроксильные или карбоксильные группы), не мешают проведению анализов по методу Фишера.

Для анализа подобных веществ были предложены методы перегонки [71]; однако часто количество воды, содержащейся в них, столь невелико, что метод перегонки не дает точных результатов. Этот вывод можно сделать на основании данных, полученных Гротлишем и Бурштейнсом [72], которые частично приведены в табл. 79.

Таблица 79

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В СОСНОВОМ МАСЛЕ И ТЕРПЕНОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ [72]

Образец	Найденное количество, вес. %, $^{\circ}$	
	перегонка ^a	титрование реактивом Фишера
Перегонное с паром янтарное сосновое масло	0,45	0,46; 0,46
Синтетическое сосновое масло, А	1,08	0,87; 0,87
Синтетическое сосновое масло, В	0,51	0,50; 0,52
Разложившееся при перегонке сосновое масло	0,44	0,42; 0,41
Продажный терпинеол	0,43	0,42; 0,44
Фенхиловый спирт		0,78; 0,80
Перегонное сосновое масло	0,00	0,13
Перегонный терпинеол	0,00	0,075
Скипидар (свежеотогнанный)		0,012; 0,015
Скипидар (давно полученный)		0,380 ^b
Скипидар, перегонный с паром		0,022; 0,026
Пипан		0,031
α -Пинен		0,081
β -Пинен		0,13
Дипентен (старый)		0,25

^a Для анализа взято 100 мл; все результаты получены при однократных определениях.

^b Реактив разлагается при комнатной температуре; удовлетворительные результаты получены при 5°.

Незначительное число веществ этого типа было исследовано и в других работах. Так, например, для соснового масла методом титрования были получены значения 0,66 и 0,64% воды, а методом перегонки — 0,5% [60].

Видоизмененный метод Гротлиша и Бурштейна для анализа соснового масла, как выяснилось, не обладает какими-либо преимуществами по сравнению с обычным методом. По методу Гротлиша и Бурштейна, известное количество (10 мл) реактива Фишера помещали в коническую колбу со стеклянной притертой пробкой и титровали сосновым маслом до момента исчезновения красно-бурого цвета иода. Вес затраченного на титрование соснового масла определяли или на основании его плотности, или путем взвешивания закрытой колбы до и после титрования.

При этом способе анализа чувствительный реактив Фишера поглощает влагу из воздуха, так как он недостаточно хорошо защищен от соприкосновения с воздухом. Сосновое масло растворимо в метаноле, и потому удобнее растворять сосновое масло в заранее известном количестве сухого метанола и непосредственно титровать его реактивом Фишера.

При прямом титровании пинена и родственных ему углеводородов (без добавления растворителей) продукты, образующиеся при титровании реактивом Фишера, выпадают в осадок, что мешает установить конец титрования. При растворении подобных веществ в пиридине Гротлишу и Бурштейну [72] удалось сохранить раствор гомогенным в течение всего периода титрования. Скипидар растворим в пиридине, но так как скипидар и метанол, содержащийся в реактиве, не смешиваются друг с другом, то во время титрования образуется два слоя. Вода из терпенов переходит в нижний слой, состоящий из метанола с некоторым количеством пиридина и с неорганическими соединениями. В конечной точке нижний слой окрашивается избытком иода в красно-бурый цвет, в то время как верхний слой остается почти бесцветным.

Гротлиш и Бурштейн предварительно оттитровывали пиридин, отвешенный в колбе с притертой пробкой, затем добавляли скипидар и смесь взвешивали. При этих условиях образец сильно окисленного скипидара (возможно, содержащий перекиси) реагировал с иодистоводородной кислотой, имевшейся в отработанном реактиве Фишера, с выделением свободного иода. Эти реакции можно свести к минимуму, если медленно добавлять образец к пиридину, охлажденному в ледяной ванне (см. табл. 79).

Поскольку при этих опытах исходные растворы взвешивают, то проще и целесообразнее не производить предварительного титрования пиридина, в результате чего скипидар не будет соприкасаться с иодистоводородной кислотой до титрования содержащейся в нем воды. При этом можно или непосредственно титровать двухфазную смесь (в случае необходимости, при пониженной температуре), или же после соответствующего периода экстрагирования с перемешиванием, отделить и оттитровать метанольный слой, а затем внести поправку на количество воды, содержащейся в метаноле (эту поправку можно установить в контрольном опыте). Продолжительность экстрагирования воды может быть определена путем вторичного экстрагирования и устано-

вления времени, по истечении которого в полученном растворе (после вторичной обработки) не будет содержаться большего количества воды, чем в исходном метаноле.

Точность результатов, получаемых по этому методу, была проверена при анализах терпентиновой смолы, к которой после высушивания (путем кипячения с обратным холодильником над окисью кальция и перегонкой) добавляли заранее известные количества воды. В образцах, в которых, согласно вычислению, содержалось 0,020; 0,034; 0,062 и 0,089% воды, при анализе было найдено соответственно 0,020; 0,034; 0,062 и 0,090%.

В тех случаях, когда пиридин действует только как растворитель, его применение является желательным. В случае скипидара, вероятно, можно применять один метанол в качестве экстрагирующего вещества и титровать воду в метанольном слое, как указано выше. В обоих случаях следует энергично встряхивать смесь до и во время титрования. Установление постоянной конечной точки является достаточным доказательством того, что вся вода извлечена из терпенового слоя.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ ВО ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Низкотемпературная азеотропная перегонка, высушивание специальными осушителями или высушивание в сушильном шкафу, а также титрование реактивом Фишера являются, по-видимому, единственными методами, применяемыми для определения воды во взрывчатых веществах и в сходных с ними соединениях. Мак-Кинни и Холл [60] применяли объемно-аналитический метод для исследования нитроглицерина и нитроцеллюлозы. При анализе нитроглицерина было найдено 0,28 и 0,29% воды (методом азеотропной перегонки — 0,29%); в нитроцеллюлозе было найдено при повторных опытах 2,8% воды (методом перегонки — 2,9%). Джонсон и Хатчисон [73] провели тщательное исследование применимости метода титрования реактивом Фишера для определения воды в нитроглицерине. Типичные результаты, полученные при прямом титровании образцов весом 8—27 г, а также результаты анализов, полученные стандартным методом высушивания, приведены в следующей таблице.

Найденное количество воды, вес %	
высушивание	титрование реактивом Фишера
0,08	0,08; 0,08
0,18	0,16; 0,15
0,19	0,20; 0,20
0,29	0,28; 0,28

Тщательное исследование применимости метода Фишера для анализа бездымного ружейного пороха было выполнено Ренни и

Монкманом [61]. Для полного извлечения воды из образцов весом 1,5 г при обработке их 10 мл метанола при комнатной температуре требовалось 35 мин. (При экстрагировании в течение различных промежутков времени до 30 мин. были получены различные значения; максимальное значение содержания воды было найдено при 34-минутном экстрагировании и не изменялось при увеличении времени обработки до 1 часа.) При анализе этим методом шести отдельных образцов пороха, обработанных в течение 34 мин., было найдено $0,945 \pm 0,005\%$ воды, в то время как потеря веса их (за 2 часа при 100°) составляла в среднем 1,03%. Это существенное различие между результатами обоих методов, возможно, связано с улетучиванием во время высушивания других летучих составных частей. Такое объяснение подтверждается, в частности, тем, что в ружейном порохе, высушенном в течение 18 час. при 100° , удалось найти по методу Фишера некоторое остаточное содержание воды (в одном образце 0,18% и в двух образцах по 0,020%).

Применяя объемно-аналитический метод для определения воды в иницирующих смесях, содержащих хлорат калия и гремучую ртуть. Бредфорд, Штауфер и Саммерс [74] нашли, что способ непосредственного титрования суспензий этих смесей в экстрагирующем растворителе не может быть использован вследствие мешающего действия сильных окислителей и восстановителей. Цитируемые авторы применили способ экстрагирования; после экстрагирования частицам давали осесть, и порцию находящейся над осадком прозрачной жидкости отбирали для титрования. Некоторые из компонентов анализируемой смеси растворимы в метаноле, и поэтому метанол для экстрагирования непригоден. Были испытаны три других спирта и диоксан, причем экстрагирование проводили следующим образом.

Образцы, содержавшие 100—200 мг воды, взвешивали с точностью до 1 мг в закрытом стеклянной пробкой высоком стакане для взвешивания. Затем туда добавляли по 50 мг сухого растворителя, после чего стакан закрывали, а его содержимое перемешивали путем осторожного вращения стакана в течение нескольких минут, пока твердое вещество основательно не диспергировалось.

Процесс перемешивания является опасной операцией. Следует применять меры для того, чтобы предотвратить возможность проникновения частичек взрывчатого вещества между притертыми поверхностями стакана. Можно, по-видимому, пользоваться смазкой, образующей как бы прокладку между этими поверхностями.

После того как твердое вещество полностью оседало (на что требовалось 2 час.), из стакана осторожно отбирали 25 мл прозрачной жидкости и титровали реактивом Фишера. Данные, представленные в табл. 80, были получены при определении

Таблица 80

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СМЕСИ ПРИ ТИТРОВАНИИ
РЕАКТИВОМ ФИШЕРА [74]

Вес сухого образца, г	Растворитель	Количество воды, г		Относительная ошибка, %
		добавленное	найденное	
3,682	Этанол	0,211	0,210	-0,5
2,594	"	0,213	0,212	-0,5
3,667	"	0,213	0,213	0,0
4,069	n-Пропанол	0,214	0,212	-1,0
2,815	"	0,207	0,204	-1,5
3,675	"	0,210	0,206	-2,0
3,272	трет-Бутанол	0,213	0,210	-1,5
2,928	"	0,207	0,205	-1,0
3,646	"	0,215	0,215	0,0
3,110	Диоксан	0,202	0,200	-1,0
3,760	"	0,206	0,202	-2,0
3,459	"	0,206	0,202	-2,0

Таблица 81

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ ВО ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВАХ [74]

Образец	Количество воды, вес. %		
	добавленное	найденное	
		при высушивании	при титровании реактивом Фишера
Иницирующая смесь № 1	0,0	$11,9 \pm 0,1^a, ^b$	$12,4 \pm 0,1^b$
Иницирующая смесь № 1, предвари- тельно высушенная над хло- ристым кальцием	0,0		0,12
	0,95 ^в		0,85
	0,80 ^в		0,70
	0,70 ^в		0,60
Иницирующая смесь № 2	0,0	$8,8 \pm 0,1^a, ^b$	$8,9 \pm 0,2^b$
ТНПЭ ^д , влажный	0,0	$39,5 \pm 0,6^b, ^r$	$41,8 \pm 0,7^b$
Тетразен, влажный	0,0	$38,6 \pm 0,1^a, ^b$	$40,2 \pm 0,9^b$
Стифнат свинца	0,0		$25,2 \pm 0,2^b$

^а Высушивание над хлористым кальцием при комнатной температуре.^б Среднее из трех независимых определений.^в Со исключением воды, присутствовавшей в исходном веществе.^г Высушивание в вакууме при 110°.^д Тетранитрат пентаэритрита.

заранее известных количеств воды, введенных в образцы безводной иницирующей смеси. Повидимому, этанол является наилучшим из исследованных растворителей с точки зрения эффективности экстрагирования и легкости титрования. Многие иницирующие смеси и другие взрывчатые вещества были подвергнуты анализу методом Фишера с применением этанола в качестве экстрагирующего вещества; применялись также методы высушивания. Типичные результаты приведены в табл. 81.

В одном из образцов иницирующего взрывчатого вещества при титровании реактивом Фишера после предварительного экстрагирования диоксаном было найдено $11,3 \pm 0,1\%$ воды, а при высушивании над хлористым кальцием было найдено $11,0 \pm 0,1\%$ воды. При экстрагировании воды из влажного тетразена применяли метанол; относительная воспроизводимость результатов при трехкратных параллельных определениях была равна 0,2%.

При определении содержания воды в иницирующих смесях из «нитрамона» Фезерер [75] взвешивал образцы в 10 г в закрытых конических колбах. Затем он добавлял туда 100 мл метанола и непосредственно титровал смесь реактивом Фишера. Данные этих анализов приведены в табл. 82; для сравнения приведены также результаты, полученные при перегонке с четыреххлористым углеродом. Некоторые из исследованных образцов высушивали в течение 6 час. при 70° и затем добавляли к ним различные количества воды.

В большинстве случаев при титровании реактивом Фишера получались несколько повышенные результаты.

Немногочисленные опыты были проведены с бездымным порохом. Образцы весом по 5 г взвешивали в склянках, применяемых для хранения иода, емкостью по 250 мл, и к ним добавляли по 100 мл сухого метанола. После стояния при комнатной температуре в течение различных промежутков времени — от 10 мин. до 24 час. — из каждой склянки отбирали порции метанола по 50 мл и титровали реактивом Фишера. Во всех случаях, когда время экстрагирования превышало 1 час, были получены совпа-

Таблица 82
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ИНИЦИРУЮЩИХ
СМЕСЯХ ИЗ „НИТРАМОНА“

добавлен- ное	Количество воды, вес. %	
	найденное	
	при титровании реактивом Фишера	при перегонке с четырёххлористым углеродом
0,00	0,02	0,06; 0,07
0,00	0,00	0,06; 0,07
0,37	0,30	
0,34	0,29	
0,18	0,15	
0,07	0,06	
0,09	0,07	
0,94	0,94	
1,01	1,01	

дающие значения. Сравнение данных, полученных при титровании, с предварительным экстрагированием приблизительно в течение 1 часа с данными, полученными при высушивании в течение 2 час. при 100° , показывает, что абсолютные значения последних на 0,13—0,16% выше для образцов с содержанием воды приблизительно 0,5%. Эту разницу, по крайней мере частично, можно объяснить потерей других летучих веществ, кроме воды [56].

Гарди, Боннер и Нойес [76] сравнили четыре разных метода определения воды в не содержащих растворителей нитроглицериновых порохах (т. е. в смесях нитроцеллюлозы с нитроглицерином, к которым добавлены небольшие количества стабилизаторов, пластификаторов и неорганических солей). По первому методу 10 г образца толщиной 1—2 мм помещали в эксикатор над концентрированной серной кислотой; эти образцы выдерживали в эксикаторе до постоянного веса. Для анализа требовалось по меньшей мере 4 дня, однако время фактической занятости лица, проводящего анализ этим методом, было меньше, чем в случае применения любого из других изученных методов. По второму методу 10 г образца (такой же толщины) помещали на алюминиевую пластинку, плотно прикрываемую стеклянной воронкой, и переносили в баню, нагреваемую паром при атмосферном давлении (баня закрытая). Через 2 часа образец вынимали из бани и охлаждали в течение ночи в эксикаторе [77]. Третий метод был основан на азеотропной перегонке с четыреххлористым углеродом; для анализа брали 100 г образца. При четвертом методе применяли титрование реактивом Фишера; образцы весом по 5 г, толщиной приблизительно 1 мм, вносили в колбу для электрометрического титрования (см. стр. 81), содержащую 60 мл предварительно оттитрованной смеси из 1 части эфира и 1 части метанола или из 1 части пиридина и 1 части этилацетата. Смесь перемешивали в течение 30—60 мин., затем добавляли определенный избыток реактива Фишера и после 1 мин. перемешивания электрометрически оттитровывали стандартным раствором воды в метаноле. Результаты, полученные тремя из этих четырех методов, приведены в табл. 83; истинное содержание воды в образцах было неизвестно. В этой же таблице приведены дополнительные данные, полученные при исследовании образцов, предварительно высушенных до постоянного веса, к которым затем были прибавлены известные количества воды. Гарди с сотрудниками [76] пришли к выводу, что метод высушивания и метод титрования реактивом Фишера являются наилучшими.

Нитрованную этиленмочевину также удалось успешно проанализировать по методу Фишера [2]. Образцы весом по 2 г или меньше, в зависимости от содержания в них воды, взвешивали в колбах, снабженных притертыми пробками; затем к ним

Таблица 83

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В БЕЗДЫМНОМ ПОРОХЕ [76]

Образец	Увеличение веса при увлажнении	Найденное количество воды, вес. %		
		высушивание	метод «диска воронки» ^a	титрование реактивом Фишера ^a
№ 1	Среднее	0,275		0,29
№ 2		0,265		0,29
№ 3		0,260		0,27
№ 4		0,260		0,28
№ 5		0,285		0,29
№ 6		0,285		0,29; 0,29
Высушенный образец		0,270		0,29
Образец, увлажненный после высушивания	0,205	0,220	0,080	0,020
Тот же	0,325	0,320	0,235	0,235
„	0,500	0,495	0,315	0,340
Образец, повторно вы- сушенный			0,480	0,495
				0,010

^a При экстрагировании воды из образцов № 1—5 была применена смесь эфира с метанолом; для образца № 6—смесь пиридина с этилацетатом.

прибавляли по 50 мл сухого метанола и через 10 мин. (при легком взбалтывании содержимого колбы) титровали реактивом Фишера. В результате двух параллельных анализов было найдено $14,5 \pm 0,2\%$ воды в анализируемых образцах. В этих образцах первоначально содержалось $0,15 \pm 0,01\%$ воды, а после добавления воды общая влажность составляла $14,5\%$ (согласно вычислению).

Попытка определить воду в тринитротолуоле методом визуального титрования оказалась неудачной [73]. Образцы, диспергированные в метаноле, при титровании реактивом Фишера давали темнокрасное окрашивание, что мешало определить конечную точку.

Это окрашивание не обязательно связано с протеканием мешающих побочных реакций. Было бы интересно проверить справедливость этого утверждения электрометрическим титрованием тринитротолуола.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ МАТЕРИАЛАХ

Объемно-аналитический метод был применен также для определения содержания воды в мыле. Мыльную стружку (3 г) диспергировали в 50 мл метанола и оттитровывали непосредственно реактивом Фишера; при двух параллельных анализах было найдено этим методом $3,02 \pm 0,02\%$ воды, а методом азеотропной

перегонки с ксилолом — 2,99% [2]. При титровании веществ этого типа может мешать свободная щелочь. Каждый моль присутствующей щелочи требует такого же количества реактива Фишера, как и 1 моль воды. В тех случаях, когда процентное содержание свободного основания известно, могут быть введены соответствующие поправки (см. гл. VIII).

При первоначальных опытах по определению воды в пылевидном угле не удалось получить надежных данных [2]. При нагревании двух образцов при 105° в продолжение 1 часа в сушильном шкафу (с конвекционным размешиванием воздуха) было обнаружено в каждом образце 4% воды. В тех же образцах при титровании реактивом Фишера было найдено 6% воды. При определении методом Фишера образцы весом 1 г диспергировали в 30 мл сухого метанола, прибавляли к ним реактив Фишера в избытке и смесь титровали электрометрически стандартным раствором воды в метаноле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morell S. A., частное сообщение.
2. Mitchell J., Jr., Smith D. E., неопубликованные данные.
3. Fischer K., *Angew. Chem.*, **48**, 394 (1935).
4. Gester G. C., *Chem. Eng. Progress*, **43**, 17 (1947).
5. Flowers A. E., работа, представленная американскому Обществу испытания материалов, 23 марта 1945 г.
6. Aeppli O. T., McCarter W. S. W. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 316 (1945).
7. Capell R. C., Amero R. C., Moore J. W., *Chem. and Met. Eng.*, **50**, 107 (1943).
8. Acker M. M., Frediani H. A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 793 (1945).
9. Levy G. B., Murtaugh J. J., Rosenblatt M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 193 (1945).
10. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2407 (1939).
11. Kaufmann H. P., Funke S., *Fette und Seifen*, **44**, 345 (1937).
12. Kaufmann H. P., *Oilii mineralii, oilii e grassi, colori e vernici*, **18**, 126, 145 (1938).
13. Wernimont G., Hopkinson F. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 272 (1943).
14. Hein F., Klein A., Mesée H. J., *Z. anal. chem.*, **115**, 177 (1939).
15. Gunnar K., *Svenk Kem. Tid.*, **57**, 80 (1945); *C. A.*, **40**, 2965 (1945).
16. Levin, H. L., Uhrig K., Roberts F. M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 212 (1945).
17. Smith D. M., Bryant W. M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 841 (1935).
18. Richter, *Angew. Chem.*, **48**, 776 (1935).
19. Joyner N. T., Rini S. J., *Oil and Soap*, **16**, 233 (1939).
20. Parsons L. B., Holmberg C. D., *Oil and Soap*, **14**, 239 (1937).
21. Kaufmann H. P., Funke S., *Fette und Seifen*, **44**, 386 (1937).
22. Krober O. A., Collins F. I. *Oil Soap*, **21**, 1 (1944).
23. American Oil Chemists' Society, *Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society* (1937).
24. Bull W. C., *Oil and Soap*, **20**, 94 (1943).
25. Milner R. T., *Oil and Soap*, **16**, 129 (1939).

26. Taylor J. J., J. Assoc. Official Agr. Chemists, **26**, 74 (1943).
27. United States Department of Agriculture, Agricultural Marketing Service, Service and Regulatory Announcements, No **147** (1942).
28. Beckel A. C., Cariter J. L., Cereal Chemistry, **22**, 362 (1943).
29. Makower B., Myers S., Proc. Inst. Food Tech., **1943**, 156.
30. Fischbach H. J., Assoc. Official Agr. Chem., **28**, 186 (1945).
31. Riddle A. R., J. Council Sci. Ind. Research, **18**, 153 (1945).
32. Johnston F. B., Can. Chem. Process Inds., **1943**, 100, 102.
33. Assoc. Official Agr. Chem., Official and Tentative Methods of Analysis, 5th Ed., 308, 309, 335 (1940).
34. Lindsay W. N., Mansfield T., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 628 (1944).
35. Makower B., Chastain S. M., Nielson E., Ind. Eng. Chem., **38**, 725 (1946).
36. Fosnot R. H., Haman R. W., Cereal Chemistry, **22**, 41 (1945).
37. Fischbach H., J. Assoc. Official Agr. Chem., **28**, 194 (1945).
38. Sair L., Fetzer W. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 843 (1942).
39. Hoffpauir C. L., Petty O. H., Oil and Soap, **23**, 285 (1946).
40. Heinemann B., J. Dairy Sci., **28**, 845 (1945).
41. Lykken L., Tuemmler F. D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 67 (1942).
42. Mojonner T., Troy H. C., Technical Control of Dairy Products. Mojonner Brothers, Chicago, 1945.
43. Johnson C. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 312 (1945).
44. Porter W. L., Willits C. D., J. Assoc. Official Agr. Chem., **27**, 179 (1944).
45. Reeve R. M., Food Research, **8**, 128 (1943).
46. Tamm R. F., частное сообщение.
47. Nelson D. A., Hulett G. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 40 (1940).
48. Evans J. W., Fetzer W. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 855 (1941).
49. Cleland J. E., Fetzer W. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 858 (1941); **14**, 27 (1942); **14**, 124 (1942).
50. Smart S. G., Mitchell T. J., Intern. Sugar J., **48**, 68 (1945).
51. Zimmermann A., Fette und Seifen, **46**, 446 (1939).
52. Almy E. G., Griffin W. C., Wilcox C. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 392 (1940).
53. Zernan F. W., Sattler L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 138 (1946).
54. Mitra N. C., Venkataraman K., J. Soc. Chem. Ind., **57**, 306 (1938).
55. Mitchell J., Jr., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 390 (1940).
56. Keating J. F., Scott W. M., Am. Dyestuff Repr., Proc. Am. Assoc. Textile Chem. Colorists, **31**, No 13, 308 (1942).
57. Am. Soc. Testing Materials, Standards on Textile Materials, October, 1941, p. 27.
58. Proc. Am. Soc. Testing Materials, **38**, I, 1015 (1938).
59. McLean D. A., Kohman G. T., J. Franklin Inst., **229**, 223 (1940).
60. McKinney C. D., Jr., Hall R. T., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 460 (1943).
61. Rennie R. P., Monkman J. L., Can. Chem. Process Inds., **1945**, 366.
62. Wallace E. L., J. Am. Leather Chem. Assoc., **36**, 7 (1941).
63. Гордонова Р. Д., Бюллетень, Главкожзаменитель, № 4, 33 (1939).
64. Беркенгейм Т. И., Труды Московского Технологического института легкой промышленности им. Л. М. Кагановича, **1941**, № 3, 3.
65. Phillips E., Enas J. D., J. Assoc. Official Agr. Chemists, **27**, 442 (1944).
66. Cornish G. R., Plastics (London), **1946**, 99.
67. Carter R. J., Williamson L., Analyst, **70**, 369 (1945).
68. Am. Soc. Testing Materials, Standards, II, 1535 (1944).

69. Swan M. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 799 (1946).
70. Federal Specification TT-P-141a, Method 408 (June 16, 1944).
71. Am. Soc. Testing Materials, Standards, **III**, 230 (1939).
72. Grotlisch V. E., Burstein H. N., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 382 (1945).
73. Johnson C. L., Hutchison G. F., частное сообщение.
74. Bradford C. I., Stauffer W. O., Summers L., неопубликованные данные
75. Featherer R. L., частное сообщение.
76. Hardy J., Bonner W. D., Jr., Noyes R. M., Ind. Eng. Chem., **18**, 751 (1946).
77. Picatinny Arsenal, Tentative Specification PXS — 633 (Rev. 5), December 16 (1941).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЯХ

Применение реактива Фишера для количественного определения воды в органических соединениях было рассмотрено в предыдущих главах. В области неорганических соединений этот реактив успешно используют для определения воды, присутствующей в гидратированных солях, поглощенной на поверхности твердых тел или содержащейся в растворах неорганических соединений. Предварительные данные были получены Фишером [1]. Более подробные сведения собраны авторами с сотрудниками [2]. Некоторые неорганические соединения вступают в реакцию с реактивом Фишера, однако при анализе таких соединений в значении, полученные для содержания воды, могут быть введены соответствующие поправки (см. гл. VIII).

Метод титрования реактивом Фишера требует меньше времени, чем обычно применяемый метод высушивания при нагревании. Следует отметить, что при методе высушивания приходится встречаться с трудностью подбора такой температуры, при которой вода удалялась бы полностью, но без примесей других летучих компонентов. Реактив Фишера при комнатной температуре обладает способностью количественно реагировать даже с водой, очень прочно связанной с неорганическими соединениями. Это обстоятельство частично можно объяснить способностью метанола замещать воду в этих соединениях. Таким образом, выделение воды из гидратированных солей и подобных им веществ в значительной степени облегчается при большом избытке метанола; последний присутствует в реактиве, а также часто применяется в качестве растворителя или дисперсионной среды. Даже в случае прочных координационных связей или значительной свободной энергии адсорбции для воды метанол, повидимому, способен в заметной степени уменьшить силы, препятствующие удалению воды. Так, например (см. стр. 211), при экстрагировании метанолом удавалось удалить большее количество воды из природной и из обработанной целлюлозы, чем при высушивании в стандартных условиях при 102°.

Распределение воды, устанавливающееся между растворителем и твердым веществом, было настолько благоприятным, что образец целлюлозы мог не присутствовать в метанольном

экстракте при титровании реактивом Фишера. В то же время в отсутствие метанола при прочих равных условиях даже при избытке реактива Фишера удалось извлечь в результате первого экстрагирования только 96,5% воды.

Неорганические соединения, которые можно титровать непосредственно реактивом Фишера для определения гидратационной воды или абсорбированной воды, представлены в табл. 84.

Таблица 84

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, В КОТОРЫХ СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ
МОЖЕТ БЫТЬ ОПРЕДЕЛЕНО МЕТОДОМ ФИШЕРА [2, 3]

Класс соединения	Примеры анализируемых соединений
Соли органических кислот	$\text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$, CH_3COONa , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{UO}_2(\text{OOCCH}_3)_2$ $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COONa}$
Соли неорганических кислот	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CdCl_2 , Na_2SO_4 , KF , NH_4NO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, KSCN , FeSO_4 , CaHPO_4 , NaJ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, KMnO_4 , CaCO_3 , CaCl_2 , FeF_3
Осушающие вещества	
Кислотные окислы . . .	SiO_2 , Al_2O_3
Смеси окислов	Глина, фуллерова земля
Неорганические кислоты и ангидриды	SO_2 , HJ , HCl , HF , HNO_3 , HCN , H_2SO_4 , HSO_3NH_2

Метод анализа для твердых тел. Навеску растертого в порошок соединения, в которой содержится 5—10 мМ (90—180 мг) воды, растворяют или суспендируют в 25 мл сухого метанола (меньше 0,1% воды) в мерной колбе с притертой пробкой емкостью 250 мл, и смесь титруют стандартным раствором Фишера до установления конечной точки. Содержание воды в растворе (метаноле) определяют в отдельном опыте титрованием равного объема и, учитывая эту воду, вычисляют содержание воды в образце.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В СОЛЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Соли органических кислот легко титруются реактивом Фишера. Они обыкновенно растворяются в метаноле и реактиве Фишера, и их можно непосредственно титровать до постоянной конечной точки. Результаты, полученные для некоторых почти нейтральных соединений, представлены в табл. 85.

Некоторые из этих солей дегидратируются при сравнительно низких температурах, и, соответственно с этим, образцы часто

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАТАЦИОННОЙ ВОДЫ В СОЛЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Соединение	Число молей воды на 1 моль соли		Температура дегидратации (по литературным данным ^б)
	титрование п/з Фишера	высушивание при 110°	
Ацетат бария Ba (OOCCH ₃) ₂ · H ₂ O	0,27±0,00 ^а	0,24±0,00	Безводный при 41°
Ацетат кадмия Cd (OOCCH ₃) ₂ · 2H ₂ O	1,99±0,01		
Ацетат кобальта Co (OOCCH ₃) ₂ · 4H ₂ O	3,98±0,02		Безводный при 75°
Ацетат свинца Pb (OOCCH ₃) ₂ · 3H ₂ O	3,01±0,01 ^а		
Ацетат магния Mg (OOCCH ₃) ₂ · 4H ₂ O	4,08±0,01		
Ацетат никеля Ni (OOCCH ₃) ₂ · 4H ₂ O	3,97±0,01		Безводный при 110°
Ацетат натрия NaOOCCH ₃ · 3H ₂ O	2,99±0,00 ^а	3,00±0,01	
Ацетат цинка Zn (OOCCH ₃) ₂ · 2H ₂ O	2,00±0,00		
Ацетат уранила UO ₂ (OOCCH ₃) ₂ · 2H ₂ O	2,00±0,02 ^а		
Цитрат натрия Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O	1,98±0,02		Отделение 3H ₂ O при 100°
Лактат кальция Ca (C ₃ H ₅ O ₃) ₂ · 5H ₂ O	4,97±0,02		
Малонат кальция CH ₂ (COO) ₂ Ca · 4H ₂ O	2,38±0,03	2,14±0,12	
Нафтионат натрия 1-NH ₂ C ₁₀ H ₆ -4-SO ₃ Na · 0,5H ₂ O	0,50±0,03	0,32	
м-Нитробензоат натрия NO ₂ · C ₆ H ₄ COONa · 3H ₂ O	1,12±0,01	1,08±0,08	
Оксалат аммония (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	1,01±0,00 ^а		
Оксалат калия K ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	1,03±0,02		
Пропионат кальция Ca (OOCCH ₂ CH ₃) ₂ · H ₂ O	1,00±0,01		
Сукцинат натрия (CH ₂ COONa) ₂ · 6H ₂ O	5,65±0,02	5,65±0,05	
Моносультро-м-бензоат натрия HOOC C ₆ H ₄ · SO ₃ Na · 3H ₂ O	0,59±0,01	1,56±0,16 ^в ; 0,55 ^г	
Формальдегид-сульфоксилат натрия CH ₂ OHOSONa · 2H ₂ O	2,05±0,60		

^а По литературным данным [2], для других соединений [3] приведены не опубликованные ранее данные.

^б Данные взяты у Ланге [5].

^в При сушке в шкафу происходило разложение, о чем можно было судить по запаху, напоминающему запах горящей серы.

^г Путем азеотропной перегонки с толуолом.

представляли собой смеси гидратов и безводных соединений. Это было особенно заметно в случае нитробензоата натрия: при рассмотрении последнего под микроскопом можно было различить две кристаллические формы. Сравнение данных, полученных объемным методом, с данными, полученными по методу высушивания, ясно указывает на то, что в большинстве изученных случаев для определения свободной воды вместе с гидратационной водой можно применять метод прямого титрования реактивом Фишера.

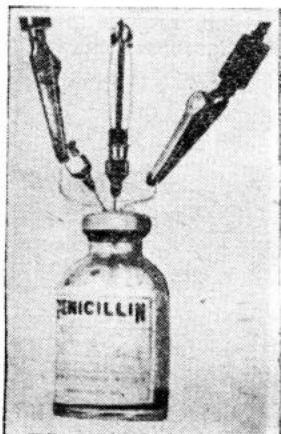


Рис. 38. Склянка от пенициллина, использованная в качестве сосуда для титрования [4].

Свободная вода, или вода, адсорбированная на поверхности солей негидратированных органических соединений, обычно может быть оттитрована весьма точно. Интересным промышленным применением метода титрования является определение воды в натриевой соли пенициллина [4]. Соль пенициллина термически неустойчива, гигроскопична и при обычном способе получения содержит 0,5—1,5% воды.

При применении для титрования незначительного количества образца, получались очень точные и воспроизводимые результаты. При другом методе определения воды в пенициллине образец высушивали 6—9 дней в вакууме фосфорным ангидридом, и в течение этого времени его взвешивали по меньшей мере 4 раза на микровесах [4]. Помимо того, что этот метод требовал большой затраты времени, он не давал точных результатов вследствие гигроскопичности соли. При объемном методе Леви и его сотрудников [4] анализ производился быстро и требовалось лишь около 200 мг образца (содержание 1 ампулы); количества воды до 25 мг оттитровывались с точностью 20—100 мкг. Склянка, емкостью 25 мл, закрытая резиновой пробкой, в которой находился пенициллин, была использована в качестве сосуда для титрования; таким образом устранялась необходимость переноса образца. При этом объемно-аналитическом микрометоде (стр. 101) применяли иглы от шприца, пропущенные через резиновую пробку склянки. К одной игле присоединяли кончик микробюретки, содержавшей реактив Фишера. Вторая игла служила для выравнивания давления. После добавления небольшого избытка реактива Фишера иглы вынимали и содержимое склянки встряхивали до тех пор, пока образец не растворялся. Затем обе иглы снова вводили в склянку через резиновую пробку и через канал каждой иглы пропускали платиновую проволоку диаметром 0,3 мм и

длиной около 75 мм. После этого иглы вынимали, а платиновые проволоки оставались погруженными в однородный раствор. Концы проволок присоединяли к электроизмерительной схеме, через пробку вновь вводили иглу для выравнивания давления и иглу от бюретки, содержащей стандартный раствор воды в метаноле (рис. 38). Избыток реактива Фишера определяли путем обратного титрования до постоянной конечной точки. Данные анализа для трех образцов натриевой соли пенициллина представлены в табл. 86. Для каждого образца было сделано четыре параллельных анализа, а для одного образца (№ 66) анализы были сделаны по методу высушивания над фосфорным ангидридом в вакууме. Среднее значение содержания воды, полученное по методу высушивания, значительно выше среднего значения, полученного путем титрования реактивом Фишера, что, возможно, объясняется поглощением воды из воздуха при переносе образца на весы. (Такой источник ошибки устраняется полностью при объемном методе.) Очевидно, что метод титрования по Фишеру обеспечивает значительное повышение точности и большую экономию времени и труда.

Примеры другого типа негидратированных солей, которые с успехом подвергались титрованию для определения поглощенной воды, приведены в табл. 87 [3].

Следует отметить применение реактива Фишера для определения воды и гидроокиси натрия в метилате натрия [6].

Вода, поглощенная твердым метилатом натрия, реагирует с образованием гидроокиси натрия. Однако в метанольном растворе может установиться равновесие:



Гидроокись натрия (см. гл. VIII) реагирует в количестве 1 моля с 1 молем воды реактива Фишера, и в соответствии с этим при титровании метанольного раствора находят суммарное количество воды и гидроокиси натрия или количество гидроокиси натрия в безводном твердом образце. При расчетах учитывают воду, введенную вместе с метанолом; содержание воды и гидроокиси натрия является существенным фактором при оценке раствора метилата натрия, применяемого в качестве катализатора или в качестве ацидиметрического реактива при титровании кислотных ангидридов [7] и карбоновых кислот в присутствии легко гидролизуемых сложных эфиров [8].

Прямое титрование относительно чистого метилата натрия, растворенного в одном метаноле, характеризуется не вполне отчетливой окраской в конечной точке, что обуславливает получение повышенных результатов. Эту трудность устраняли путем обработки метанольного раствора образца избытком ледяной уксусной кислоты или отработанным реактивом Фишера.

В случае уксусной кислоты основания нейтрализуются согласно уравнениям

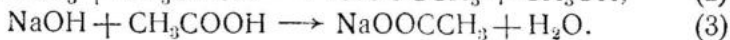
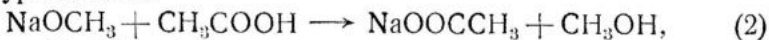


Таблица 86

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В НАТРИЕВОЙ СОЛИ ПЕНИЦИЛЛИНА [4]

№ образца	Вес образца, мг	Найденное количество воды	
		мг	вс. %

Титрование реактивом Фишера

J 43	466	6,08	1,30
	466	6,21	1,33
	466	6,21	1,33
	466	6,31	1,35
			Среднее 1,32 ₃
			Среднее отклонение 0,021
66	227	3,57	1,57
	227	3,53	1,56
	227	3,57	1,57
	227	3,60	1,59
			Среднее 1,57 ₃
			Среднее отклонение 0,013
126	484	2,52	0,52
	484	2,56	0,53
	484	2,52	0,52
	484	2,52	0,52
			Среднее 0,52 ₃
			Среднее отклонение 0,005

Высушивание в вакууме над фосфорным ангидридом

66	227	4,02	1,77
	227	3,64	1,60
	227	3,91	1,72
	227	3,95	1,74
			Среднее 1,70 ₃
			Среднее отклонение 0,075

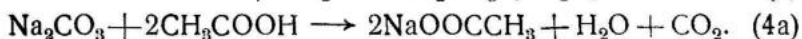
Таблица 87

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В НЕГИДРАТИРОВАННЫХ СОЛЯХ

Соединение	Найденное количество воды, вес %	Соединение	Найденное количество воды, вес %
Ацетат аммония	$0,86 \pm 0,03$	Формиат натрия	$0,05 \pm 0,00$
Адипат натрия	$0,07 \pm 0,00$	Кислый фталат калия .	$0,06 \pm 0,00$
Битартрат калия	$0,11 \pm 0,01$	Стеарат цинка	$0,29 \pm 0,00$
Цитрат аммония	$0,14 \pm 0,00$	Метилсульфат натрия .	$0,50 \pm 0,01$
Циклогексанкарбоксилат натрия	$0,06 \pm 0,00$		

Реакции с отработанным реактивом аналогичны реакциям с уксусной кислотой. При титровании образца, растворенного в одном метаноле реактивом Фишера, реакция, мешающая определениям, продолжается до тех пор, пока в растворе не накапливается небольшое количество отработанного реактива, которое вступает в реакцию с алкоголятом.

Карбонат натрия, образующийся при взаимодействии углекислого газа, содержащегося в воздухе, с некоторым количеством присутствующей едкой щелочи, повидимому, не растворяется в метаноле. Однако эта соль, если она содержится в образце, реагирует количественно с уксусной кислотой или с реактивом Фишера с образованием воды:



Поскольку реакция метилата натрия с уксусной кислотой или с отработанным реактивом идет без участия воды, то по количеству реактива Фишера, затраченному на титрование (в отсутствие карбоната), можно определить общее количество воды и едкой щелочи в метанольном растворе или общее количество едкой щелочи в сухом порошкообразном метилате натрия. В присутствии карбоната при титровании находят общее количество едкой щелочи и карбоната.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В СОЛЯХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Проверка метода титрования была сделана при анализе гидратированных солей неорганических кислот, в частности, таких, которые обезвоживаются лишь при повышенных температурах. Многие из этих соединений нерастворимы или обладают ограниченной растворимостью в применяемых растворителях. Легкость, с которой гидратная вода оттитровывалась реактивом Фишера, зависела в большей степени от растворимости исходного вещества или продуктов реакции, чем от устойчивости гидрата.

В общем случае соединения, содержавшие шесть или больше молекул гидратной воды, растворялись в метаноле и оставались в растворе на протяжении всего титрования. Многие весьма устойчивые гидраты поддавались быстрому воздействию реактива. Равным образом, плохо растворимые гидраты дегидратировались полностью, если образцы очень тщательно растирали в порошок и смесь механически встряхивали с избытком реактива.

В случае растворимых образцов впервые появившаяся при титровании окраска, характерная для конечной точки, оставалась постоянной и соответствовала полному количеству присутствовавшей воды. Гетерогенные же смеси либо приходилось титровать постепенно, либо после механического встряхивания образца с избытком реактива при комнатной температуре последний оттитровывали стандартным раствором воды в метаноле.

При прямых титрованиях постоянство окраски в конечных точках в течение 15 мин. обычно указывало на полное завершение реакции. Если первичное титрование было неполным, о чем свидетельствовало исчезновение окраски, то смесь титровали с интервалами в 10—15 мин. до тех пор, пока не был достигнут постоянный бурый оттенок. Выбор жидкого растворителя имел значение для трудно растворимых веществ. Гликоль оказался лучшим растворителем многих солей, чем метанол.

Данные анализа для большого числа неорганических солей представлены в табл. 88. При рассмотрении этой таблицы можно заметить близкое соответствие как между результатами титрования по Фишеру и вычисленным содержанием воды, так и между результатами титрования по Фишеру и данными, полученными по методу высушивания при 110°. Метод титрования был применен при анализе группы гидратированных сульфатов металлов, расположенных в периодической системе между марганцем и цинком. Эти гидратированные соли удерживают последнюю молекулу воды вплоть до температур около 300°, титрование же реактивом Фишера протекало быстро и полностью. Сульфаты, для которых требовалось вводить дополнительную поправку в связи с их окисляющим действием, рассмотрены в гл. VIII.

Гидраты другой группы, представленные в табл. 88, легко подвергались анализу объемным методом, но не могли быть проанализированы методом термической сушки. В эту группу входят хлорид олова, нитрат закиси кобальта и нитрат закиси ртути, которые при нагревании претерпевали химические изменения, например гидролиз или пиролиз.

Гидраты фторида калия, хлорида бария, первичного кислого фосфата кальция и сульфата кальция медленно реагировали с реактивом Фишера. Увеличение скорости реакции наблюдалось для первых двух гидратов в том случае, когда они были суспендированы в этиленгликоле вместо метанола.

АНАЛИЗ ГИДРАТОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Соединение	Число молей воды на 1 моль соли		Температура дегидратации ^в
	титрование реактивом Фишера	высуши- вание при 110°	
Бисульфат натрия ^а $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,08 \pm 0,01$		
Хлорид бария ^а $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,98 \pm 0,02$	$1,96 \pm 0,01$	Безводный при 100°
Хлорид кадмия ^а $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$2,55 \pm 0,00$	$2,50 (132^\circ)$	Безводный при 120—130°
Хлорид кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$5,90 \pm 0,03$	5,91	Безводный при 110°
Четыреххлористое олово ^а $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$4,97 \pm 0,02$		
Хлорид стронция ^а $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$5,86 \pm 0,02$	$5,87 \pm 0,01$ (132°)	
Дитионат натрия ^а $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,69 \pm 0,01$	$1,69 \pm 0,01$	Безводный при ^г 110°
Ферроцианид калия ^а $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$3,11 \pm 0,00$	3,14	Безводный при 70°
Трехфтористый бор $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2,00 \pm 0,01$		
Фторид калия ^{а, б} $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,98 \pm 0,03^б$		
Нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$9,06 \pm 0,00$		Разлагается при 100°
Нитрат кобальта ^а $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$6,04 \pm 0,02$		Отделение $3\text{H}_2\text{O}$ при 55°
Нитрат ртути ^д $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$0,73 \pm 0,00$		Разлагается при 100°
Нитропруссид натрия $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,97 \pm 0,01$		
Дифосфат кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2,07 \pm 0,02$		Разлагается
Фосфат кальция ^{а, б} $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$0,98 \pm 0,01^б$	0,98	Безводный при 100°
Фосфат аммония и марганца $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$0,90 \pm 0,01$		
Фосфат натрия ^а $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,01 \pm 0,00$		Безводный при 100°
Фосфат натрия ^а $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$11,04 \pm 0,03$	$11,07 \pm 0,05$	То же
Кремневоольфрамвая кислота $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	$24,4 \pm 0,10$		

Продолж. табл. 88

Соединение	Число молей воды на 1 моль соли		Температура дегидратации ^в
	титрование реактивом Фишера	высуши- вание при 110°	
Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$18,15 \pm 0,10$		Разлагается при 86,5°
Сульфат кальция ^а $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$1,47 \pm 0,04$	$1,06 \pm 0,06$	Безводный при 163°
Сульфат кобальта ^а $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	$6,99 \pm 0,01$		Безводный при 420°
Сульфат железа ^а $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$7,00 \pm 0,02$		Безводный при 300°
Сульфат аммония и железа ^а $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	$6,01 \pm 0,01$		
Сульфат магния ^а $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$7,01 \pm 0,02$	$5,00 \pm 0,02$	Безводный при 280°
Сульфат марганца ^а $MnSO_4 \cdot 4H_2O$	$4,03 \pm 0,02$		То же
Сульфат никеля ^а $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$6,11 \pm 0,03$		" "
Сульфат цинка ^а $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	$6,94 \pm 0,02$	5,70	" "

^а По литературным данным [2]; для остальных соединений приведены не опубликованные ранее данные [3].

^б Медленная реакция, обусловленная, вероятно, нерастворимостью в метаноле.

^в Данные [5].

^г Данные из книги Ходжмана [C. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 27 th ed., Cleveland, Ohio, 1943].

^д Соль имела желтоватый оттенок, указывавший на частичное разложение.

Представляют интерес опыты с сульфатом кальция, от которого вода отделялась неполностью. Данные, приведенные в табл. 88, получены в результате анализа дигидрата, находившегося в смеси с избытком реактива в течение 1 часа. При обработке в течение 4 час. содержание воды в соли понизилось до 0,36 моля. Как показали исследования Каспари [9], предполагаемые низшие гидраты сульфата кальция, например $2CaSO_4 \cdot H_2O$, представляют собой адсорбционные комплексы типа цеолитов, содержащие воду и безводный сульфат кальция (тригональная модификация). Вычисления Каспари дают основание считать, что поступление или выделение воды из тригональной решетки сульфата кальция должно происходить медленно вследствие малой величины межатоомных расстояний. Медленное действие реактива Фишера, возможно, объясняется трудностью замещения моле-

кул воды более крупными молекулами метанола. При титровании по методу Фишера не было получено никаких реальных указаний на образование полугидратов при частичной дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3].

Свободную воду определяли в фосфате кальция [10] (3,9% воды получено путем титрования, 3,6% — при сушке в сушильном шкафу), в карбонате кальция [1] (0,23 и 0,24%) и в нитрате аммония [11] (0,26 и 0,245%). В лаборатории авторов [3] воду определяли в первичном и вторичном кислом фосфате аммония, сульфате аммония, гексанитратоцереате аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, феррицианиде калия $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$, тиоцианате калия, перманганате калия, сульфате натрия, гидросульфите натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), пиросульфате калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) и фториде железа (FeF_3).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ОСУШАЮЩИХ ВЕЩЕСТВАХ

Успешное применение реактива Фишера при исследовании солей послужило основанием для использования его при анализе осушающих веществ из числа безводных солей или поглощающих воду гелей. Фишер [1] показал, что фулерову землю можно анализировать титрованием, а Митчелл и Смит с сотрудниками [2] установили, что этот метод пригоден и для других веществ (табл. 89).

При этих анализах мелкоизмельченный продукт выдерживали некоторое время на влажном воздухе, затем от него отбирали

Таблица 89

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ОСУШАЮЩИХ ВЕЩЕСТВАХ

Образец	Найденное количество воды, вес. %			Ссылка на литературу
	титрование реактивом Фишера ^а	высушивание при 104°, 4 часа	высушивание при 150°, 4 часа	
Фулерова земля	15,6		15,5(120°)	1
Фулерова земля, обработанная водой	22,4		22,6(120°)	1
Фулерова земля, высушенная	1,6		0,0(120°)	1
Активированный глинозем	$7,02 \pm 0,00^a$	$5,37 \pm 0,06$	$6,12 \pm 0,01$	2
Силикагель	$5,48 \pm 0,01^a$	$4,32 \pm 0,08$	$4,71 \pm 0,19$	2
Хлористый кальций	$11,28 \pm 0,08^a$	$2,08 \pm 0,06$	$10,75 \pm 0,09$	2
Драйерит	$5,31 \pm 0,05^{a,b}$	$5,50 \pm 0,10$	$6,42 \pm 0,12$	2

^а Указано отклонение от среднего значения при двух определениях.

^б Медленная реакция, характерная для сульфата кальция, длящаяся 4 часа.

пробу, которую суспендировали в метаноле и титровали без механического встряхивания. Для первых четырех веществ титрование шло успешно, несколько менее удовлетворительно — в случае драйерита; однако полученные данные находятся в полном соответствии с данными для сульфата кальция (см. табл. 88).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТАХ И АНГИДРИДАХ

Из небольшого числа исследованных кислотных соединений два соединения были изучены весьма тщательно — сернистый ангидрид и хлористый водород. Фишер в своей статье [1] приводит данные о содержании воды в жидком сернистом ангидриде (табл. 90). Он не сообщает подробностей проведения анализа,

Таблица 90

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ЖИДКОМ СЕРНИСТОМ АНГИДРИДЕ [1]

Образец	Найденное количество воды, объемн. %		
	титрование реактивом Фишера	метод с применением ангидрида кальция	вычисленное количество воды, объемн. %
Жидкий сернистый ангидрид . . .	0,012	0,012	
Бензол—сернистый ангидрид (75:25)	0,031	0,030	0,033
Бензил—сернистый ангидрид (50:50)	0,023	0,020	0,027
Бензол—сернистый ангидрид (25:75)	0,017	0,015	0,020
Бензол (50 мл) + сернистый ангидрид (50 мл) + метанол (10 мл) . .	0,115	Анализ невозможен ^а	0,118

^а Метанол мешает определению.

однако полученные результаты свидетельствуют об очень хорошей точности. Для определения воды в сернистом ангидриде предложен также метод, при котором пары воды поглощаются фосфорным ангидридом [12—14], а также термический метод, основанный на измерении температуры, при которой происходит выделение кристаллогидратов на поверхности жидкого сернистого ангидрида [15]. При этих методах, как указывает Заваров [16], неизбежны ошибки; этот автор предложил метод титрования реактивом Фишера, а также комбинированный метод с применением фосфорного ангидрида и реактива Фишера. Согласно методу Заварова, образец SO_2 собирали в литровом сосуде Дьюара, закрытом резиновой пробкой с тремя отверстиями; через одно отверстие проходила стеклянная трубка диаметром 12 мм,

которая начиналась от дна сосуда и доходила примерно до половины пробки, оставляя место для стеклянной палочки, с помощью которой это отверстие закрывалось; через другое отверстие пропускали короткую стеклянную трубку, служившую для наполнения сосуда Дьюара и защищенную трубкой с осушителем. И, наконец, через третье отверстие проходила короткая согнутая трубка. Эта последняя трубка переходила в расширенную часть, наполненную фосфорным ангидридом, смешанным с асбестом, и затем вела к резиновой груше.

Сосуд для титрования (рис. 39) состоял из резервуара 5 с двойными стенками и эвакуированным пространством между ними и был снабжен притертой стеклянной трубкой 4, содержащей фосфорный ангидрид; в нижней части имелся трехходовой кран 3. Высушенный сосуд для титрования сперва взвешивали (деревянная подставка имела центральное отверстие, в которое вставлялась трубка 1; при таком устройстве сосуд стоял на весах в вертикальном положении). Затем стеклянную палочку вынимали из пробки сосуда Дьюара, содержавшего образец сернистого ангидрида, и на ее место вводили трубку 1 (хорошо подогнанную к отверстию в пробке). Кран 3 поворачивали в положение 1—2, после чего при помощи резиновой груши жидкий сернистый ангидрид нагнетали вверх по трубке 1 и сливали через трубку 2 (в охлажденную ловушку) до тех пор, пока вся вода со стенок трубок не была удалена. После поворота крана 3 в положение 1 — 5 небольшую порцию жидкого сернистого ангидрида вводили в резервуар 5, жидкость в сосуде взбалтывали и сливали через трубку 2. Затем около 50 г образца вводили в резервуар 5, сосуд отъединяли, укрепляли на штативе и снова взвешивали. Наконец, защитную трубку 4 удаляли, через отверстие вводили кончик бюретки с реактивом Фишера и образец подвергали титрованию до первого появления окраски иода. При этом титровании непосредственно определяли содержание воды в образце. Для полного анализа было необходимо затратить около 25 мин., включая и отбор пробы образца.

Точность этого метода была проверена путем титрования известного количества воды. Для этого определенное количество воды в глицериновом растворе добавляли к образцу, находившемуся в сосуде Дьюара, после чего образец вводили в сосуд для титрования вышеописанным способом. Результаты приведены в табл. 91.

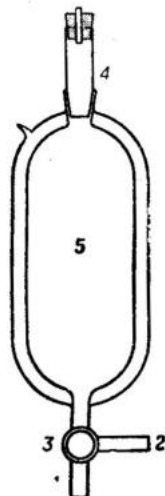


Рис. 39. Сосуд для титрования жидкого сернистого ангидрида реактивом Фишера [16].

Таблица 91

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В СЕРНИСТОМ АНГИДРИДЕ [16]

Количество воды в исходном образце, вес. %	Общий вес сернистого ангидрида, г	Количество глицерина (содержащего 6,4% воды), г	Количество воды, вес. %	
			вычислен- ное ^в	найденное
0,016 ^а	664,5	1,3174	0,029	0,030
0,014 ^б	502,0	1,5168	0,034	0,034

^а Среднее из 4 определений.^б Среднее из 3 определений.^в Вода добавленная плюс вода, обнаруженная в исходном образце.

Заваров [16] нашел, что в образцах, содержавших более 0,01% воды, после испарения всегда оставалось значительное количество воды. Испарявшаяся вода поглощалась фосфорным ангидридом и определялась взвешиванием. Вода

в остатке определялась титрованием по Фишеру. Сравнительные данные приведены в табл. 92.

Таблица 92
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ЖИДКОМ
СЕРНИСТОМ АНГИДРИДЕ [16]

Количество воды, вес. %		
испарившейся (образец весом 50 г; поглощение фосфорным ангидридом) ^а	испарившейся и оставшейся (компоциро- ванный метод)	найденной прямым титрованием реактивом Фишера (образец весом 50 г)
0,021	0,036	0,036
0,011	0,014	0,014
0,010	0,018	0,019
0,009	0,017	0,017

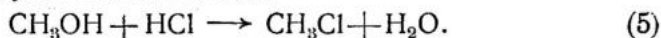
^а Стандартный метод испарения.

Полученные по стандартному методу испарения [12] результаты были непостоянными, однако они были всегда ниже величин, полученных по комбинированному методу и по методу прямого титрования. Заваров [16] объясняет получение несколько повышенных результатов при прямом титровании реактивом Фишера тем, что некоторое количество реактива Фишера затрачивается для придания раствору окраски иода. Это количество иода составляет около 0,3 мл децимолярного раствора, что для образца весом 50 г соответствует 0,001% воды. Он поэтому рекомендует комбинированный метод для тех случаев, когда требуется большая точность, в частности, для образцов с очень низким содержанием воды. В последнем случае приходится применять образцы весом 500 г, которые достаточно велики для того, чтобы можно было пренебречь поправкой на иод. Заваров отмечает высокую степень воспроизводимости результатов анализа. Хотя в его статье и не приведены численные значения, однако есть основания

полагать, что значения содержания воды в образцах указанной величины должны воспроизводиться при параллельных опытах с точностью до 0,1 мл. Воспроизводимость результатов, полученных более быстрым прямым методом титрования, очевидно, может быть увеличена путем применения образцов большего размера и сухого метанола в качестве инертного растворителя. Следует ожидать, что при проведении титрований для определения содержания воды в метаноле будет устранена значительная часть ошибки в 0,3 мл, указанной Заваровым. Эта ошибка должна быть также меньшей при методе обратного титрования, при котором добавляют избыток реактива Фишера и затем оттитровывают его стандартным раствором воды в метаноле.

Водные растворы хлористого водорода непосредственно отвечали в сосуде с метанолом и затем титровали. Так, например, навеску 0,3 г соляной кислоты, содержащей 37,3% хлористого водорода, растворяли в 25 мл сухого метанола; при титровании реактивом Фишера в ней было найдено $62,61 \pm 0,02\%$ воды [3].

В отсутствие ингибитора необходимо титровать образец немедленно после его разбавления, так как при стоянии кислота может реагировать со спиртом с образованием хлористого метила и воды:



Скорость реакции увеличивается при возрастании концентрации кислоты. Для прекращения этой реакции достаточно прибавить несколько миллилитров пиридина.

В этом случае ацидиметрический метод, основанный на гидролизе галоид-ангидридов или ангидридов кислот, не применим для точного определения воды из-за чрезвычайно больших поправок на содержание кислоты в образцах.

В случае газообразного хлористого водорода требуется применять более сложный метод. Мильбергер, Уриг, Беккер и Левин [17] показали, что этот газ может эффективно поглощаться растворителем, состоящим из смеси пиридина и метанола, причем пиридин служит акцептором кислоты, а метанол является растворителем, в присутствии которого однородность раствора сохраняется в продолжение всего анализа. Избыток пиридина, как оказалось, является весьма существенным, так как в присутствии заметных количеств не связанного хлористого водорода при титровании реактивом Фишера образуется темнокрасная окраска. Окраска не исчезает даже после добавления большого избытка воды, что указывает на протекание побочной реакции (при добавлении реактива Фишера выделяется значительное количество теплоты). Порцию в 75 мл раствора пиридина в метаноле [17], содержавшем 53% пиридина, вводили в коническую колбу со шлифом емкостью 300 мл и обезвоживали путем прибавления реактива Фишера, избыток которого оттитровывали раствором воды в метаноле до появления желтой окраски (упомянутые авторы

применяли метод визуального обратного титрования; следует ожидать, что прямое титрование даст столь же удовлетворительные результаты). Затем добавляли известный объем реактива Фишера, взятый в достаточном избытке по сравнению с количеством, необходимым для реакции со всей водой, содержащейся в образце (30 мл реактива достаточно для образца весом 10 г, содержащего 0,4% воды). Сосуд для анализа (рис. 40) снабжен

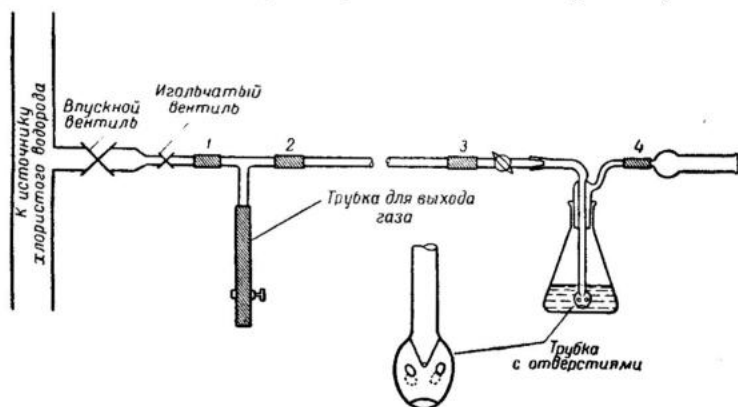


Рис. 40. Прибор для определения воды в газообразном хлористом водороде [17].

1, 2, 3, 4 — неопределенные трубки.

стеклянной подводящей трубкой, конец которой закрыт, чтобы исключить проникновение воды из воздуха. Этот сосуд взвешивали с точностью до 0,05 г и затем соединяли с источником хлористого водорода. При закрытом кране сосуда и открытой трубке для выхода газа, предохраняющей от повышения давления в приборе, открывали впускной и игольчатый вентили, соединявшие с источником хлористого водорода. Затем открывали кран сосуда, и скорость течения струи газа, контролируемую винтовым зажимом на предохранительной трубке, устанавливали таким образом, чтобы образующиеся пары хлористого водорода (дым) не поднимались выше чем на 5 см над уровнем жидкости в сосуде. (Небольшой избыток давления препятствует засасыванию раствора в подводящую трубку при растворении газа.) При такой скорости прохождения газа образец весом 10—15 г вводили в сосуд в течение нескольких минут. После того как было введено достаточное количество хлористого водорода, кран закрывали и быстро отсоединяли сосуд с подводящей трубкой от остальной части установки для предотвращения обратного засасывания жидкости. Затем закрывали конец трубки и снова взвешивали сосуд для определения количества введенного хлористого водорода.

После удаления подводящей трубки сосуд закрывали пробкой и встряхивали до полного растворения паров хлористого водорода. Избыток реактива Фишера определяли путем обратного титрования раствором воды в метаноле. (Сосуд закрывали резиновой пробкой с двумя отверстиями, через одно из которых проходила механическая мешалка, а через другое — кончик бюретки.)

Как определение титра реактива Фишера, так и установление объемного соотношения между раствором воды в метаноле и реактивом выполняли в одном и том же приборе. Количество израсходованного реактива Фишера соответствовало содержанию воды в образце. При этом методе не требуется введения поправки на содержание воды в растворителе, так как растворитель подвергается предварительному титрованию.

В тех случаях, когда применяется обратное титрование, весьма важно, чтобы после прибавления образца реактив Фишера находился в избытке. Для тех, кто предпочитает метод прямого титрования, следует добавить образец в небольшом избытке (т. е. до исчезновения окраски иода) и после взвешивания титровать реактивом Фишера до тех пор, пока вновь не появится окраска иода. В этом случае общее количество затраченного реактива будет мерой концентрации воды в образце.

Результаты, полученные для нескольких образцов продажного безводного хлористого водорода, представлены в табл. 93.

Таблица 93

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ХЛОРИСТОМ ВОДОРОДЕ ИЗ БАЛЛОНОВ [17]^a

Вес образца, г	Количество предварительно добавленного реактива Фишера, мл	Количество раствора воды в метаноле при обратном титровании, мл	Количество реактива Фишера, затраченного на титрование воды, мл ^б	Найденное количество воды	
				мг	вес. %
14,3	5,0	2,23	0,1	0,1	0,001
18,2	5,0	2,5	—0,5	—0,5	—0,003 ^в
16,4	5,0	2,15	0,25	0,3	0,002
15,3	5,0	2,17	0,22	0,2	0,002

^a На 1 мл раствора воды в метаноле расходовалось 2,20 мл реактива Фишера.

^б Реактив содержал 1,07 мг воды на 1 мл.

^в В соответствии с выбранной величиной образца неточность этих результатов должна быть $\geq 0,003\%$.

Образцы с заранее известным количеством воды были получены путем пропускания газа через «увлажнитель», содержавший определенное количество воды, которая нагревалась при помощи микрогорелки и увлекалась струей газа. Типичные результаты представлены в табл. 94.

Таблица 94

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ХЛОРИСТОМ ВОДОРОДЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ИЗВЕСТНОЕ КОЛИЧЕСТВО ВОДЫ [17]^а

Вес образца, г	Количество воды ^а , мг		Количество воды, вес. %	
	добавленное	найденное	добавленное	найденное
10,7	38,8	39,4	0,37	0,38
11,5	84,4	83,8	0,73	0,73
12,5	73,9	74,6	0,59	0,60
8,8	22,0	22,8	0,25	0,26
12,4	26,5	27,0	0,21	0,22
12,1	53,9	54,7	0,45	0,45
13,5	1,9	1,4	0,01	0,01
16,2	6,3	6,8	0,04	0,04
12,2 ^б	37,5	38,6	0,31	0,32
15,0 ^б	60,7	61,4	0,40	0,41
13,0 ^б	64,6	65,9	0,50	0,51
14,4 ^б	25,4	26,6	0,18	0,18

^а На основании известных количеств добавленной воды, без внесения поправки на первоначальное содержание воды в газе.

^б С содержанием около 10% газообразных углеводородов с 4 атомами углерода.

Образцы газа, получающегося при операциях, связанных с очисткой нефти, для которых этот метод и был разработан, повидимому, содержали только хлористый водород и воду с очень малыми количествами газообразных углеводородов. Последние 4 образца газа (см. табл. 94) содержали углеводороды с 4 атомами углерода (*n*-бутан, изобутан, изобутен, 2-бутен и бутадиев). Чтобы предотвратить потерю веса вследствие испарения углеводородов, содержащихся в образце, колбу охлаждали до температуры от -15 до -20° смесью льда с солью. При этой температуре углеводороды не испарялись из раствора. Если в газе присутствуют углеводороды с более низкими температурами кипения, то можно определить вес выделяющихся углеводородов и затем ввести соответствующую поправку в вес образца.

Средняя разность между найденными и вычисленными значениями содержания воды в образцах (см. табл. 94), за исключением двух, содержащих меньше 10 мг воды, оказалась равной 2,1% с максимальной ошибкой в 4,7%. (В случае необходимости точность может быть повышена путем увеличения размера образца.) Время, необходимое для проведения анализа, составляло 30—40 мин.

Упомянутые исследователи указали, что в присутствии соединений серы, например сероводорода и метил- или этилмеркаптана, получаются несколько ошибочные результаты. В гл. V было упомянуто, что в этом случае реакции, мешающие определениям, протекают количественно. Поэтому можно вводить соответствующую

щие поправки, за исключением тех случаев, когда соединения серы присутствуют в большом избытке.

Авторы (стр. 154) уже отметили, что воду можно определить в цианистоводородной кислоте путем непосредственного титрования пиридинового или диоксанового растворов. (Эти реактивы применялись для определения воды в карбонильных соединениях.)

Иоз и Линдсли [18] анализировали образец цианистого водорода, содержащий воду, 0,06% фосфорной кислоты и 0,43% сернистого ангидрида (в пересчете на H_2SO_4). Они установили, что титрование методом Фишера образца, растворенного в метаноле, было быстрее и точнее, чем анализ обычным методом испарения, при котором пары воды поглощаются фосфорным ангидридом или драйеритом. Для того чтобы проверить точность результатов, получаемых объемным методом, Иоз и Линдсли [18] провели опыт следующим образом. Они помещали два образца по 5 мл и два образца по 2 мл жидкого цианистого водорода в четыре колбы с притертыми пробками емкостью 100 мл, содержавшие по 25 мл сухого метанола. Растворы были подвергнуты прямому титрованию реактивом Фишера. После внесения поправок на содержание воды в метаноле полученное значение оказалось равным $2,56 \pm 0,01\%$ воды. Одновременно методом, основанным на поглощении воды фосфорным ангидридом, было получено $2,64 \pm 0,04\%$ при 2 определениях, а методом, основанным на поглощении воды драйеритом — $2,69 \pm 0,16\%$ при 7 определениях. На основании этого авторы заключили, что точность результатов, полученных тремя указанными методами, лежит в пределах $\pm 0,1\%$. По их мнению, метод Фишера требует значительно меньше времени и дает лучше воспроизводимые и, вероятно, более точные результаты, чем весовой метод.

Водная фтористоводородная кислота может быть подвергнута прямому титрованию [3]. Образцы приблизительно по 0,3 г фтористоводородной кислоты, содержавшие $48,3 \pm 0,01\%$ фтористого водорода, растворяли в 25 мл сухого метанола; при анализе было обнаружено 51,5; 51,5 и 52,0% воды. Содержание воды в газообразном фтористом водороде (т. кип. $19,5^\circ$) также было определено путем титрования реактивом Фишера [19]. Образец конденсировали в алюминиевой бомбе размером 76×22 мм, снабженной клапаном Гофера и латунным тройником, один патрубок которого был нарезан для соединения с вентилем, а оба других патрубка были соединены с медными трубками диаметром 5 мм. (Общий вес бомбы, вентиля и тройника был равен 175 г.) Бомбу, содержавшую образец, взвешивали с точностью до 1 мг и соединяли с остальной аппаратурой, как показано на рис. 41. При закрытом вентиле бомбы через систему пропускали безводный газообразный азот со скоростью приблизительно три пузырька в 1 сек. Не прекращая пропускания азота, поворачивали трех-

ходовой кран и вводили 6,0 мл сухого химически чистого пиридина в пробирку емкостью 50 мл.

Пробирку закрывали корковой пробкой с двумя отверстиями; через одно из них вводили серебряную трубку диаметром 5 мм, а через другое — кончик бюретки с реактивом Фишера; последнее отверстие было немного шире, чем диаметр кончика бюретки.

Реактив Фишера добавляли до первого появления окраски иода и отмечали объем израсходованного раствора. Затем допол-

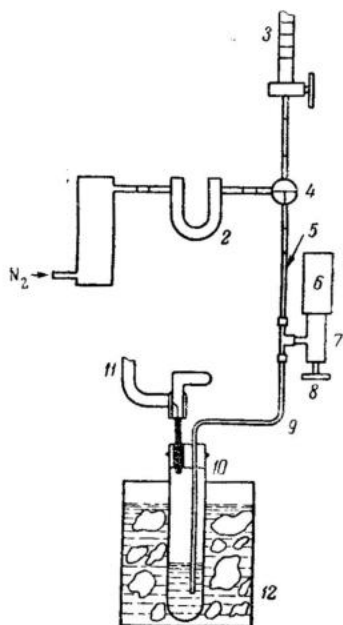


Рис. 41. Прибор для определения воды в газообразном фтористом водороде [19].

1 — промывалка с H_2SO_4 ; 2 — трубка с $CaSO_4$; 3 — бюретка с пиридином; 4 — трехходовый кран; 5 — медная трубка ($d=5$ мм); 6 — бомба с HF ; 7 — тройник; 8 — вентиль; 9 — серебряная трубка ($d=5$ мм); 10 — пробирка для титрования; 11 — автоматическая бюретка с реактивом Фишера; 12 — ледяная баня.

нительно вводили в пробирку 10 мл реактива Фишера и осторожно открывали вентиль бомбы, чтобы током азота перевести фтористый водород в пробирку, в результате чего цвет раствора изменялся от темнобурого до светложелтого. В этот момент закрывали вентиль и подогревали тройник небольшой спиртовкой или газовой горелкой, для того чтобы удалить из него остаток фтористого водорода. После этого промывали тройник 2 мл пиридина, который стекал в пробирку. По прошествии некоторого времени, достаточного для стекания жидкости, содержимое пробирки снова титровали реактивом Фишера до установления конечной точки. Бомбу отъединяли и взвешивали после очистки тройника от пиридина. Вес образца находили по разности.

Содержание воды во фтористом водороде в весовых процентах вычисляли по формуле

$$q = \frac{(T - 1,33 P) F}{S} \cdot 100,$$

где T — общее число миллилитров, затраченного реактива Фишера, P — число миллилитров реактива Фишера, необходимое для титрова-

ния 6,0 мл пиридина, F — концентрация реактива Фишера, вычисленная в граммах воды на 1 мл, и S — вес образца в граммах.

Объемный метод также применяют для определения воды в некоторых других кислотах [3]. Сульфамовую кислоту (HSO_3NH_2) можно титровать непосредственно. В случае азотной кислоты

образец весом 0,4 г обрабатывали на холоду (в бане со льдом) 10 мл пиридина и оттитровывали непосредственно реактивом Фишера. В среднем было найдено 31,25% воды; содержание же азотной кислоты в этом образце, определенное по методу алкалометрического титрования, составляло 68,74%.

Концентрированная серная кислота лучше всего титровалась в виде пиридиновой соли. Несколько образцов серной кислоты весом около 4 г, содержавших 95,5 вес. % кислоты, охлаждали льдом и к каждому из них осторожно добавляли по 30 мл раствора пиридина в диоксане (в отношении 1:1). (Диоксан добавляли для того, чтобы обеспечить диспергирование образующегося гидросульфата пиридина; в отсутствие диоксана соль образует твердую массу, которая с трудом растворяется во время титрования). После охлаждения реакционных смесей до комнатной температуры их титровали реактивом Фишера. В результате анализа было найдено $4,5 \pm 0,1\%$ воды.

При определении воды в образцах серы титрованием с помощью реактива Фишера не встречалось никаких затруднений. При анализе образцов серы весом 2 г, суспендированных в 25 мл метанола, было найдено $0,05 \pm 0,00\%$ воды [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer K., *Angew. Chem.*, **48**, 394 (1935).
2. Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., Smith D. M., Ashby E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2924 (1941).
3. Mitchell J., Jr., Smith D. M., неопубликованные данные.
4. Levy G. B., Murtaugh J. J., Rosenblatt M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 193 (1945).
5. Lange N. A., *Handbook of Chemistry*, 4th ed., Handbook Publishers, Inc., Sandusky, Ohio, 1941.
6. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., Доклад в секции аналитической химии на 100-м съезде Американского химического общества, Детройт, Мич., 10 сентября 1940 г.
7. Smith D. M., Bryant W. M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2453 (1936).
8. Schultz R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1443 (1939).
9. Caspari W. A., *Proc. Roy. Soc., London*, **A155**, 41 (1936).
10. Fosnot R. H., Haman R. W., *Cereal Chemistry*, **22**, 41 (1945).
11. McKinney C. D., Jr., Hall R. T., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 460 (1943).
12. Flenner A., Keverly V., *Refrigerating Engineering*, **1931**, 5.
13. Eustas F. A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **5**, 77 (1933).
14. Scribner A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 255 (1931).
15. Woog P., Sigwalt R., de Saint-Mars, *J. Bull. Soc. chim.*, **53**, 1522 (1933).
16. Заваров Г. В., Заводская лаборатория, **5**, 1314 (1936).
17. Milberger E. C., Uhrig K., Becker H. C., Levin H., Доклад в секции аналитической химии и микрохимии 110-го съезда Американского химического общества, Чикаго, Илл., 10 сентября 1946 г.
18. Yoe J. H., Lindsley C. H., Office of Publication Board, Rept. PB 5957 (1944); *Science and Ind.*, **1**, 348 (1946).
19. Hydrofluoric Acid Alkylation, Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma, 1946.

Глава VIII

РЕАКЦИИ РЕАКТИВА ФИШЕРА С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

В предыдущей главе было показано, что с помощью реактива Фишера можно получить количественные результаты при определении гидратационной и свободной воды во многих неорганических соединениях. Однако часто встречаются затруднения, вызываемые побочными реакциями, и поэтому для успешного применения реактива весьма важно иметь ясное представление о природе и стехиометрии этих мешающих реакций.

Как показали исследования, некоторые неорганические соединения мешают проведению анализа. Циммерман [1] правильно отметил, что метод Фишера в своем неизменном виде не может быть применен в присутствии сильных щелочей, аммиака, соды и буры. Затруднения, вызываемые наличием фосфата и пирофосфата натрия, чрезвычайно трудно объяснимы, ибо эти соединения, за исключением так называемого тринатрийфосфата, не вступают в реакцию с реактивом Фишера. Олми, Гриффин и Вилкоккс [2] также указали, что едкие щелочи мешают титрованию, но отметили, что в некоторых случаях, когда неорганические гидроокиси известны, можно вводить стехиометрические поправки, допускающие вычисление истинного содержания воды. В присутствии боратов и борной кислоты получались повышенные результаты, повидимому, вследствие реакции с метанолом, содержащимся в реактиве.

В связи с хорошо известными окислительно-восстановительными свойствами системы $J - J'$ не является неожиданным проявление этих свойств в реактиве Фишера. Если металлический ион способен существовать более чем в одном валентном состоянии, то может происходить восстановление иодистым водородом или окисление иодом этого иона и в результате этого — изменение кажущегося содержания воды в образце. Суммарная реакция неорганического вещества с реактивом Фишера может быть обусловлена как образованием воды, так и окислительно-восстановительными процессами.

Титр реактива Фишера всегда устанавливают путем титрования растворов с известным содержанием воды; при этом фактически определяют концентрацию иода в реактиве. Поэтому количество поступающего в реакцию иода может служить либо мерой содержания воды в образце, либо мерой восстано-

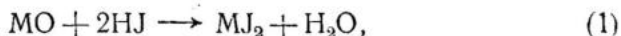
вительной способности образца. В зависимости от окислительной способности образца происходит соответствующее повышение содержания иода в титрующем растворе.

Подробное исследование стехиометрии реакций, мешающих определениям, было выполнено в лаборатории авторов [3, 4].

При проведении анализов (если нет особых указаний) в мерную колбу с притертой пробкой вносили около 15 мМ образца, 25 мл сухого метанола и подвергали прямому титрованию реактивом Фишера. За исключением тех случаев, которые отмечены в табл. 95, энергичного встряхивания не требовалось, и смеси непосредственно титровали до установления постоянной конечной точки.

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КИСЛОРОДА ОКИСЕЙ И ГИДРООКИСЕЙ

Кроме иода, сернистого ангидрида и пиридина, метанольный раствор реактива Фишера содержит значительное количество солей пиридина и иодистоводородной или метилсерной кислот, которые образуются в результате реакции с водой, присутствовавшей в компонентах реактива и в результате побочных реакций, происходящих при изготовлении раствора (эти реакции рассмотрены в гл. III). Последние из указанных компонентов раствора, которые являются также конечными продуктами реакции взаимодействия с водой, обыкновенно не оказывают влияния на результаты анализа. Однако иодистоводородная кислота, даже в том случае, когда она испытывает буферное действие со стороны пиридина, заметно растворяет окиси и гидроокиси металлов. При реакции, независимо от того, происходит ли образование комплексного иона или нет, выделяется 1 молекула воды на 1 атом кислорода, содержащийся в реагирующем с кислотой соединении. Реакция выражается следующим уравнением:



где M — двухвалентный металл. В качестве примера исследована реакция с участием окиси цинка [3].

Таким образом, хотя первоначальное действие реактива на окислы и гидроокиси, вероятно, включает выделение воды свободной кислотой реактива, суммарный результат аналогичен результату реакции воды с реактивом Фишера. (Для упрощения мы не учитываем здесь реакцию образования солей пиридина.)



Количественная реакция реактива Фишера с неорганическими окисями и гидроокисями имеет общее значение и поэтому служит основой метода их анализа. Окиси и гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов вступают в реакцию без каких-либо затруднений, а щелочные соли слабых кислородных кислот ведут себя как смеси соответствующих окислов ($\text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2$), из которых обычно только основные окислы вступают во взаимодействие с реактивом. Окислы менее электроположительных металлов в меньшей степени способны вступать в реакцию, однако окислы меди, цинка, серебра и ртути легко подвергаются превращению. Окислы алюминия, никеля, окисной меди и двухвалентного свинца не вступают в реакцию. В табл. 95 приведены результаты титрования ряда неорганических окислов реактивом Фишера. Для большинства из этих соединений на 1 моль взятого окисла расходовался 1 моль иода.

Таблица 95

РЕАКЦИЯ ОКИСЛОВ С РЕАКТИВОМ ФИШЕРА^а

Соединение	Взятое количество соединения, мМ	Количество затраченного иода, мМ	Число молей кажущейся * воды на 1 моль соединения
CaO	5,12	5,19	1,01
MgO	10,96	10,87	0,99
ZnO	5,96	5,96	1,00
Ag ₂ O	5,68	5,91	1,04
HgO	6,86	6,76	0,99
(желтая) HgO	6,05	6,05	1,00
(красная) Cu ₂ O	11,88	11,97	1,01
CuO	14,21	0,00	0,00
(осадок) PbO	6,15	0,9	0,15
Al ₂ O ₃ · x H ₂ O	0,30 z	0,00	0,00
Fe ₃ O ₄	4,20	3,79 ^б	0,89
Fe ₂ O ₃	5,42	4,33 ^б	0,80
NiO	7,32	0,36	0,05

^а Эта таблица содержит более подробные данные сравнительно с данными, приведенными ранее [3].

^б Максимальные значения получены в условиях непрерывного встраивания с избытком реактива Фишера в течение 4 час.

Продукты реакции, выражаемой уравнением (3), растворимы в реактиве Фишера. Окислы никеля, железа, алюминия и свинца

* Под «кажущейся» водой понимают количество воды, эквивалентное количеству иода, прореагировавшего с исследуемым образцом. — *Прим. ред.*

не растворяются в метаноле, и твердая фаза остается на протяжении всего титрования. Окислы свинца дают желтый осадок, который маскирует окраску в конечной точке. Возможно, что нерастворимое соединение свинца увлекает с собой некоторое количество окисла, что является одной из причин ошибочных результатов анализа.

После перекристаллизации из горячей воды этого желтого осадка были получены блестящие золотистые кристаллы, типичные для PbJ_2 ; из кислых растворов выделялся иод.

Окислы, приведенные в табл. 95, которые реагировали неполностью, обрабатывали ледяной уксусной кислотой при 60° [4]. При этом только PbO переходил в раствор. При последующем титровании реактивом Фишера на 1 моль окисла расходовалось 0,997 моля иода. Окись никеля растворялась частично, и при титровании было получено значение, эквивалентное 0,35 моля воды на 1 моль окисла. Окислы железа и алюминия не растворялись в реактиве и не вступали в реакцию. Не было достигнуто успеха и при применении $BF_3 \cdot 2CH_3COOH$ или дихлоруксусной кислоты в качестве реакционных сред.

Тот факт, что закись меди легко растворяется в реактиве Фишера, а окись меди практически в нем нерастворима, может быть использован для анализа механической смеси обоих окислов [3]. Известные количества каждого окисла диспергировали в 25 мл сухого метанола и затем обрабатывали избытком реактива Фишера. Через 10 мин. избыток реактива определяли путем обратного титрования стандартным раствором воды в метаноле. Результаты анализа, вычисленные на основании количества прореагировавшего иода, приведены в табл. 96.

В связи с тем, что микрокристаллические окислы, встречающиеся в форме минералов, часто гораздо хуже растворимы, чем соответствующие синтетические препараты, отдельные кристаллы куприта (Cu_2O) и цинкита (ZnO), отобранные для анализа, растирали в порошок и просеивали через сито в 200 меш. Образцы диспергировали в метаноле, и к ним добавляли избыток реактива Фишера. Смеси встряхивали механически в течение различных промежутков времени, и затем избыток реактива определяли обратным титрованием раствором воды в метаноле. Полученные

Таблица 96

 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ МЕДИ
 В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ МЕДИ [3]

Взятое количество, вес. %		Найденное количество закиси, вес. %
окись	закись	
0,0	100,0	100,0
39,8	60,2	60,7
65,5	34,5	34,9
92,0	8,0	7,9

результаты приведены в табл. 97. Минералы реагировали очень медленно, однако реакция, повидимому, доходила до конца. Результаты, полученные для цинкита, указывают на присутствие около 20% инертных примесей. Замена метанола на глицерин в качестве дисперсионной среды не дала лучших результатов.

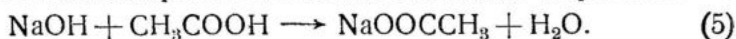
Таблица 97

РЕАКЦИЯ МИНЕРАЛОВ С РЕАКТИВОМ ФИШЕРА [3]

Минерал	Время встряхи- вания, часы	Количество окисла, мМ		
		вычислен- ное ^а	найден- ное	отноше- ние
Куприт	2	2,67	2,53	0,95
Цинкит	48	6,73	5,37	0,80

^а Вычислено при допущении 100%-ной чистоты образца.

Гидроокиси металлов, во всяком случае, в той мере, в какой они были растворимы, реагировали количественно в соответствии с уравнением (4). На титрование 1 моля воды расходовалось такое же количество реактива, как на титрование 1 моля гидроокиси. Количество израсходованного реактива было непосредственной мерой суммарного содержания щелочи и воды. Такое же значение получалось, когда избыток ледяной уксусной кислоты с известным содержанием воды добавляли до титрования:



В общем случае можно ожидать, особенно при отсутствии окислительно-восстановительных реакций, что предварительное растворение неорганических соединений всех типов в инертной безводной кислоте не будет оказывать влияния на определение воды реактивом Фишера в случае реакции, доходящей до конца. При применении кислоты с известным низким содержанием воды (например, концентрированной H_2SO_4) требуется внести поправку, которая, однако, может быть вычислена точно.

Результаты, полученные для некоторых гидроокисей металлов, приведены в табл. 98.

Хотя реакции с гидроокисями металлов протекали количественно, что позволяло вносить соответствующие поправки при определении концентрации воды, все же методом прямого титрования не получалось достаточно точных результатов в тех случаях, когда в реакции участвовали незначительные количества воды. Сутером [5] для определения малых количеств воды в едком натре был применен видоизмененный метод Фишера. Согласно этому методу, свободную воду (20—200 мг) отделяли от образца перегонкой с ксилолом, после чего дестиллат титровали реактивом Фишера. Прибор для перегонки был устроен очень просто. Он

Таблица 98

РЕАКЦИЯ ГИДРООКИСЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕАКТИВОМ ФИШЕРА [4]

Соединение	Взятое количество соединения, г	Найденное количество воды (А), мм ^а	Количество гидроксила (В), мм ^б	А/В	Количество свободной воды, вес. % ^в
NaOH	0,3862	9,57	9,50	1,01	0,3
LiOH	0,3050	13,17	11,50	1,15	9,8
KOH	0,5126	11,04	8,05	1,37	10,5
Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	0,3423	10,54	1,11	9,50	43,7 ^г

^а Эквивалентно общему количеству гидроксила и свободной воды.

^б Путем ацидиметрического титрования.

^в На основании величины, полученной при титровании реактивом Фишера, с поправкой на общее число миллиэквивалентов щелочи.

^г Вычисленное содержание воды для октогидрата равно 45,6 вес. %.

состоял из электрического нагревателя, полулитровой двухгорлой склянки со шлифом, от которой отходила короткая согнутая трубка (служившая воздушным холодильником), и из конической колбы емкостью 250 мл (применявшейся в качестве приемника), которая была защищена трубкой с осушителем.

При выполнении анализа образцы весом до 26 г (в зависимости от содержания воды) быстро взвешивали в бюксе и переносили в высушенную в сушильном шкафу ступку, содержащую 100 мл ксилола. Затем образец быстро растирали в ступке и переносили в колбу для перегонки, смывая остаток в ступке ксилолом (лучше всего из промывалки). Сначала перегонку проводили с довольно большой скоростью, для удаления воды с поверхности. После того как дистиллат становился прозрачным, нагревание регулировали таким образом, чтобы через короткое вертикальное колено отводной трубки стекало небольшое количество дистиллата. После окончания перегонки (около 4 час.) добавляли 50 мл сухого метанола для образования гомогенного раствора и титровали дистиллат.

На основании 7 анализов образца едкого натра Сутер [5] нашел среднее значение, равное 0,236 % воды, со средним отклонением в 0,011 %. Этот метод был также успешно применен для определения воды в силикатах щелочных металлов и в других неорганических солях.

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Действие окисляющих соединений, как, например, неорганических солей надкислот и перекисей, представляло известный интерес, так как можно было ожидать различных осложнений, связан-

ных с окислением присутствующей в реактиве иодистоводородной кислоты и с образованием свободного иода. Однако, как показали исследования Циммермана [1], перекись водорода не вступает во взаимодействие ни с иодистоводородной кислотой, ни с иодом.

Согласно его предположению, перекись водорода преимущественно реагирует с избытком сернистого ангидрида, содержащегося в реактиве, соответственно уравнению



Нормальное течение реакции между реактивом Фишера и водой связано с окислением сернистого ангидрида до метилсульфата пиридина [уравнения (5) и (6) гл. III], который не испытывает ионизации. На этом основании можно предположить, что уравнение (6) выражает ход реакции в случае перекиси [3]. Раствор хлористого бария добавляли к образцу водного раствора перекиси водорода после титрования реактивом Фишера и к такому же количеству реактива Фишера, обработанного только одной водой. В первом растворе было обнаружено значительное увеличение содержания сульфат-иона (что было установлено осаждением сульфата бария).

Таблица 99

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В РАСТВОРАХ
ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА [1]

Количество перекиси, вес. %	Найденное количество воды с применением реактива Фишера, вес. %	Общее количество, вес. %
30,3	69,4	99,7
20,4	80,0	100,4
14,7	85,4	100,3
6,4	93,4	99,8
3,4	96,5	99,9

Так как иод не участвует в реакции (6), реактив Фишера может быть успешно применен для определения воды в присутствии перекиси водорода, о чем можно судить на основании данных, приведенных в табл. 99.

Перекиси металлов и соли надкислот, повидимому, ведут себя подобным же

образом. Было установлено [3], что перекись натрия реагирует в соответствии с уравнением (6); как показывают результаты, приведенные в табл. 100, другие перекиси, повидимому, также не мешают определению воды.

При продолжительном стоянии раствора в метаноле до титрования перекись натрия теряла кислород, в результате чего при титровании образца реактивом Фишера получались повышенные результаты. Этого необходимо избегать.

С помощью реактива Фишера можно определять свободные гидроокиси, присутствующие в перекисях натрия и бария. Малые количества воды являются обычной примесью в персульфатах и пирофосфатах. Кажущееся содержание воды, найденное при анализе пергидратов карбоната и метабората натрия, было почти точно эквивалентно количеству карбоната и соответственно количествам пербората и воды, присутствовавшим в анализируемых соединениях. (Эти реакции будут разъяснены дальше в этой главе.)

Таблица 100

РЕАКЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ С РЕАКТИВОМ ФИШЕРА [4]

Соединение	Молекулярный вес	Степень чистоты	Найденное количество кажущейся воды, в мМ на 1г ^б	Примечание
Перекись натрия Na_2O_2	78,00	Х. ч.	0,08	Эквивалентно 30% свободного NaOH
Перекись бария BaO_2	169,36	Х. ч.	0,20	Эквивалентно 100% $\text{Ba}(\text{OH})_2$
Персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	270,31	Х. ч.	0,027	Эквивалентно 0,05% H_2O
Персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	228,20	Х. ч.	0,197	Эквивалентно 0,35% H_2O
Пирофосфат натрия (пергидрат) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	299,97	Х. ч.	0,48	Эквивалентно 0,74% H_2O
Карбонат натрия (пергидрат) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	140,02	Х. ч.	7,10	Эквивалентно Na_2CO_3^a
Метаборат натрия ^в (кристаллогидрат пергидрата) $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	153,88	Х. ч.	32,1	Эквивалентно $\text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}^a$
Перекись магния MgO_2	56,32	50%-ная	17,41	Эквивалентно 50% $\text{Mg}(\text{OH})_2$
Перекись цинка ZnO_2	97,38	55%-ная	8,84	Эквивалентно 40% $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 5\% \text{ZnO}$
Перекись кальция CaO_2	72,08	60%-ная	8,77	Эквивалентно 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 20\% \text{CaO}$

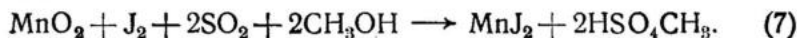
^а См. стр. 259.

^б Для анализа взято 10 мМ образца.

^в Для анализа взято 3,5 мМ образца.

Степень чистоты образцов перекиси магния, цинка и кальция указана в табл. 100, остальные образцы представляли собой смеси соответствующих гидроокисей и окислов. Учитывая то обстоятельство, что перекиси не мешали титрованию и что свободная вода отсутствовала, можно считать на основании этих анализов, что в образце наряду с перекисью магния присутствовала только гидроокись; соединение цинка состояло главным образом из гидроокиси, а в соединении кальция содержались приблизительно одинаковые количества окиси и гидроокиси.

Двуокись марганца MnO_2 , диспергированная в метаноле, титровалась непосредственно реактивом Фишера [3] в соответствии с уравнением



Данные, относящиеся к этому соединению, а также к окислам свинца PbO_2 и Pb_3O_4 , приведены в табл. 101.

Таблица 101

РЕАКЦИИ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА И ОКИСЛОВ СВИНЦА
С РЕАКТИВОМ ФИШЕРА

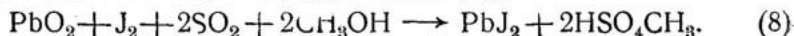
Соединение	Взятое количество соединения, <i>мМ</i>	Количество затраченного иода, <i>мМ</i>	Число молей кажущейся воды на 1 моль соединения
MnO_2^a	9,73	10,59	1,09
PbO_2	6,53	3,27	0,50
Pb_3O_4	1,32	2,90 ^b	2,20

^a См. [3].

^b Максимальное значение получено после 4 час. непрерывного встряхивания с избытком реактива Фишера.

После опыта с химически чистой двуокисью марганца, в результате которого было установлено, что это соединение легко вступает в реакцию, причем на 1 моль двуокиси расходуется 1 моль иода, был проведен опыт с минералом пиролюзитом ($MnO_2 + 2\% H_2O$). Этот минерал измельчали в ступке, просеивали через сито в 200 меш и пробу, в которой, по вычислению, должно было содержаться 3,64 *мМ* двуокиси марганца, диспергировали в метаноле. Затем добавляли в избытке реактив Фишера, и смесь взбалтывали в течение 6 час. Избыток реактива в образовавшемся гомогенном растворе подвергали обратному титрованию стандартным раствором воды в метаноле [3]. После внесения поправки на содержание 2% воды количество израсходованного реактива Фишера оказалось эквивалентным 3,64 *мМ*, т. е. молярное отношение воды, определенной титрованием, к окислу было равно 1,00.

Бурая двуокись свинца при титровании реактивом Фишера первоначально становилась серой, и затем происходило образование иодистого свинца. Подобное же явление наблюдалось и для красного свинцового сурика. При установлении конечной точки, повидимому, оставалось некоторое количество непрореагировавших окислов, так как в обоих случаях нерастворимые остатки содержали соединения, имевшие окраску соответствующих окислов. Образцы каждого окисла были диспергированы в ледяной уксусной кислоте и нагреты до 60°. Двуокись свинца PbO_2 не растворялась полностью, однако при титровании реактивом Фишера молярное отношение кажущейся воды к взятому окислу оказалось равным 1,05, что указывало на течение реакции, аналогичной реакции двуокиси марганца [уравнение (7)]:



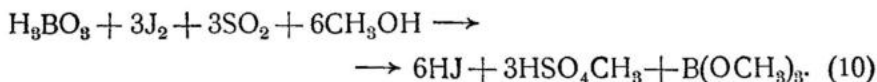
Красный сурик Pb_3O_4 полностью растворялся в горячей уксусной кислоте, и при титровании реактивом Фишера было найдено 3,05 моля кажушейся воды в расчете на 1 моль взятого окисла. Красный сурик фактически является молекулярным соединением окислов $2PbO + PbO_2$ и распадается на эти окислы при обработке кислотами.

РЕАКЦИИ СЛАБЫХ КИСЛОТ И ИХ АНГИДРИДОВ

Ортоборная кислота реагировала со спиртом, содержащимся в реактиве Фишера, с образованием метилбората [2, 6]:

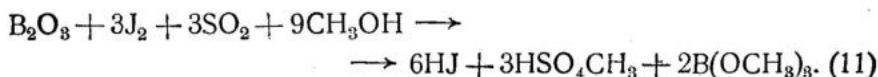


или

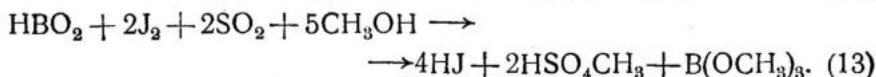


Эта реакция, повидимому, не зависит от среды, в которой она протекает, так как найденное количество воды в расчете на 1 моль борной кислоты всегда составляло 3 моля, независимо от того, были ли взяты в качестве растворителя метанол, уксусная кислота или диоксан. Видоизмененный реактив Фишера, в котором вместо метанола был применен этанол, реагировал совершенно таким же образом. В этом случае образовывался триэтилборат.

Аналогичным образом реагировала и окись бора [3]:

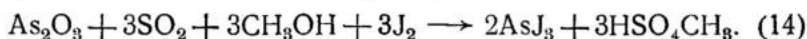


Метаборную кислоту HBO_2 готовили в кристаллической форме путем нагревания ортоборной кислоты паром при 150° и атмосферном давлении в течение 4—6 час. (См. фазовую диаграмму Штакельберга, Кватрама и Дресселя [7]). Кристаллы измельчали в ступке и готовили суспензию в изопропанол, которую затем оттитровывали. Реакция протекала медленнее, чем реакция родственных соединений. Однако, как и можно было ожидать, она шла в соответствии с уравнениями [3]:



Мышьяковистый ангидрид растворялся весьма медленно; после 4 час. непрерывного взбалтывания в присутствии избытка реактива Фишера небольшое количество непрореагировавшего

окисла все еще оставалось в нерастворенном состоянии. Число молей [3] кажущейся воды, приходящейся на 1 моль окисла, было равно 3 в соответствии с реакцией



Никакого ускорения реакции не наблюдалось в тех случаях, когда мышьяковистый ангидрид перед титрованием был диспергирован в гликоле или в горячей уксусной кислоте. Экспериментальные данные для этих веществ приведены в табл. 102. Сухую борную кислоту и окислы бора титровали непосредственно реактивом Фишера, между тем как мышьяковистый ангидрид сначала диспергировали в метаноле.

Таблица 102

РЕАКЦИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ, БОРНОГО И МЫШЬЯКОВИСТОГО АНГИДРИДОВ С РЕАКТИВОМ ФИШЕРА [3, 4]

Соединение	Взятое количество соединения, мм	Количество затраченного иода, мм	Число молей кажущейся воды на 1 моль соединения
H_3BO_3	2,99	8,93	2,99 ^а
B_2O_3	2,50	7,50	3,00
HBO_2	3,33	6,62	1,99
As_2O_3	1,39	3,86	2,78 ^б

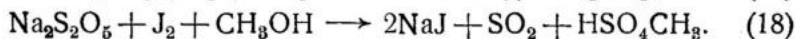
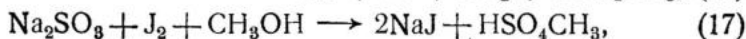
^а Значения, полученные с применением уксусной кислоты, диоксана и реактива Фишера, содержащего этанол, были равны соответственно 2,98; 2,99 и 3,00.

^б Медленная реакция: максимальное значение достигнуто после 4-часового встряхивания с избытком реактива Фишера.

РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Как правило, соли слабых кислот щелочных металлов, повидимому, взаимодействуют с реактивом Фишера аналогично окислам.

Стехиометрия реакций карбонатов, бикарбонатов, сульфитов и пиросульфитов иллюстрируется следующими уравнениями [3]:



Экспериментальные данные для этих и других солей приведены в табл. 103.

РЕАКЦИЯ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ С РЕАКТИВОМ ФИШЕРА [3, 4]

Соединение	Взятое количество соединения, мМ	Найденное количество кажущейся воды, мМ		Число молей кажущейся воды на 1 моль безводной соли
		всего	с введенными поправками ^а	
Соли, реагировавшие стехиометрически				
K ₂ CO ₃	13,60	13,82		1,02
KHCO ₃	16,12	16,22		1,01
Na ₂ SO ₃	5,30	5,27		0,99
Na ₂ S ₂ O ₅ ^б	10,2	9,2		0,89
K ₂ S ₂ O ₅ ^б	5,24	4,61		0,88
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	2,12	11,68	1,08	0,51
Na ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O	0,393	4,76	2,79	7,10
NaAsO ₂	3,21	6,23		1,94
Na ₂ HAsO ₄ · 7H ₂ O	3,38	33,54	9,95	2,94
CuSO ₄ · 5H ₂ O	5,07	22,70	—2,65	—0,52
CuCl ₂ · 2H ₂ O	3,55	5,34	—1,76	—0,50
Cu(OOCCH ₃) ₂ · H ₂ O ^в	3,68	1,93	—1,75	—0,49
SnCl ₂ · 2H ₂ O	4,61	13,64	4,42	0,96
NaNO ₂	9,94	4,93		0,50
FeCl ₃ · 6H ₂ O	1,96	11,00	—0,77	—0,39

Соли, реагировавшие в различных соотношениях или для которых механизм реакции не был установлен

$Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$	1,25	8,90	3,90	3,12
$Mg(NH_4)_2(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$	2,30	19,92	6,12	2,66
$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	0,69	2,82	1,34	1,94
$K_2Cr_2O_7$	1,16	1,69		1,46
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	2,02	4,65		2,30
$Na_2S \cdot 9H_2O$	2,02	20,05	1,75	0,87
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	0,68	7,36	-0,67	
$20MoO_3 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 48H_2O$	0,29	14,80 ^г		
$NH_4[Cr(NH_4)_2(SCN)_4] \cdot H_2O$	14,13	8,98 ^д		
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	3,48	24,21	10,29	2,96
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1,93	15,79	0,34	0,18 ^е
	0,77	6,72	0,53	0,69 ^е
$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	7,00	27,74	13,74	1,96
$Bi_2O_3 \cdot CO_2 \cdot H_2O$	1,52	0,19		
$Al_2O(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ ^ж	2,10	1,33		

^а Поправку вносили на известное содержание гидратационной воды.

^б Это соединение, повидимому, не было чистым.

^в Данные для соли двухвалентной меди органической кислоты приведены для сравнения с соответствующей солью неорганической кислоты.

^г Согласно вычислению, 51 моль воды на 1 моль соли.

^д Согласно вычислению, 0,64 моля воды на 1 моль соли.

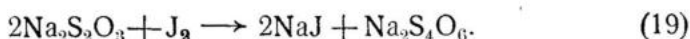
^е Анализы двух различных образцов.

^ж Основной ацетат алюминия.

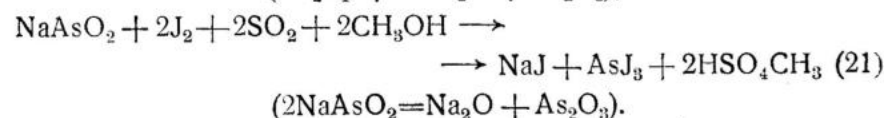
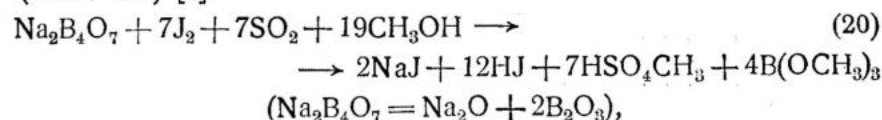
Нормальные и кислые соли щелочных металлов большинства сильных кислот не реагировали с реактивом Фишера, и при титровании определялось только содержание свободной воды или гидратационной воды (см. гл. VII). То же самое относится и к родственным им солям — дитионату натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и к пиросульфату калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

При опыте Фишера было установлено, что карбонат кальция не мешает определению воды [8]; этот неожиданный результат был подтвержден в лаборатории авторов (Фишер приводит для воды значение, равное 0,23%, которое он сравнивает со значением в 0,24%, полученным по методу высушивания при 120°).

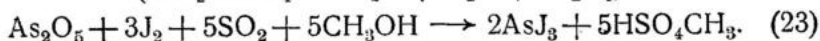
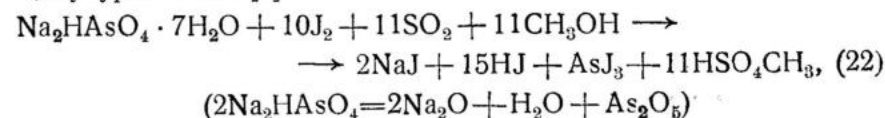
Тиосульфат натрия реагировал с иодом по обычному уравнению [3]:



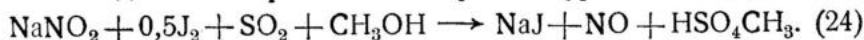
Тетраборат и метаарсенит вели себя, как смеси окислов, в которых кислотный окисел также подвергался действию реактива (табл. 102) [3]:



В качестве примера соединений, анионы которых подвергаются окислительным или восстановительным реакциям, можно указать на гептагидрат арсената натрия, который реагировал по следующему уравнению [3]:



Нитрит натрия представляет собой другой пример; реакция этого соединения выражается следующим уравнением [3]:



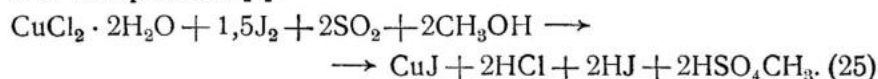
Эта реакция протекала относительно медленно и, повидимому, позволяла определять малые количества свободной воды [4]. При двух параллельных анализах образца было найдено $0,15 \pm 0,00\%$ воды (идентичные результаты титрования были получены и при пониженной температуре 0°). При последующем титровании

того же раствора количество затраченного иода составило $0,49 \pm \pm 0,01$ моля в расчете на 1 моль соединения [4]. Предварительная обработка нитрита натрия ацетатом натрия и уксусной кислотой приводила к замедлению этой реакции*.

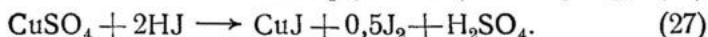
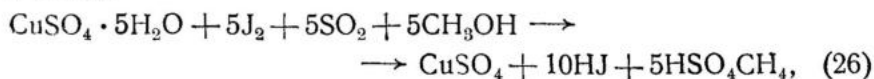
В образце сухой соли весом 0,6 г, обработанном в течение 1 часа при комнатной температуре с помощью 1 г сухого ацетата натрия и 25 мл ледяной уксусной кислоты, при титровании реактивом Фишера было найдено 0,15 моля кажущейся воды в расчете на 1 моль нитрита натрия [4].

В присутствии окисляющего или восстанавливающего иона металла происходило восстановление или окисление катиона.

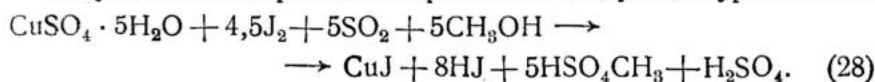
На примере соли окисной меди можно проиллюстрировать этот тип реакции [3]:



Фишер [8], обсуждая возможность применения своего реактива для анализа гидратов солей, ошибочно заключил, что только 4 из 5 молекул воды пятиводного медного купороса поддаются титрованию. На основании того, что $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется при сушке пятиводного медного купороса при 120° , а безводная соль получается лишь при температуре выше 200° , Фишер предположил, что вода в моногидрате слишком прочно связана с молекулой соли и поэтому не может быть оттитрована. Опыты, проведенные в лаборатории авторов с пятиводным медным купоросом, показали [3], что все 5 молекул воды поддаются титрованию, однако одновременно идущее восстановление иона меди приводит к выделению 0,5 моля иода. Поэтому суммарное количество оттитрованной воды равно 4,5 моля воды вместо 5 молей:



Результат обеих реакций выражается следующим уравнением:

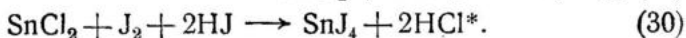
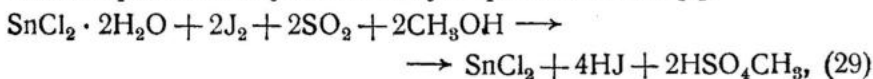


Подтверждение вышеуказанных реакций было получено при введении безводного сульфата двухвалентной меди в реактив Фишера, который был предварительно точно оттитрован. После

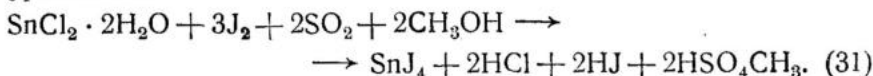
* Этот способ был применен Рашигом для устранения затруднений при иодометрическом определении сернистого ангидрида, вызываемых присутствием азотистой кислоты. В водном растворе ацетат натрия в присутствии уксусной кислоты проявляет буферное действие (см. гл. III).

1-часового стояния выделившийся иод был оттитрован стандартным раствором воды в метаноле. В результате такого титрования было найдено 0,4 моля иода в расчете на 1 моль соли меди [4]. Реакция ацетата двухвалентной меди (моногидрат) сходна с реакцией, выраженной уравнением (25).

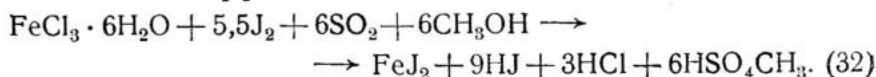
Окислительное действие дополнительного количества иода очевидно в реакциях с участием двухлористого олова [3]:



Суммарная реакция может быть представлена следующим уравнением:



При анализе гексагидрата хлорного железа было получено значение, эквивалентное 5,61 моля воды в расчете на 1 моль соли, что, повидимому, свидетельствует о восстановлении до соли закисного железа [3]:



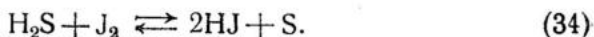
Хроматы и бихроматы реагируют не одинаково при комнатной температуре и при температуре -40° . Тетрагидрат хромата натрия в метаноле реагирует медленно, причем цвет раствора изменяется от желтого до зеленого по мере прибавления реактива Фишера. После встряхивания в течение 1 часа с избытком реактива Фишера было израсходовано приблизительно 3 моля иода на 1 моль хромата (с учетом поправки на гидратационную воду). Бихроматы ведут себя аналогичным образом, хотя реакция протекает значительно медленнее, чем в случае хроматов. Воду, добавленную к безводному бихромату калия в количестве до 80 мг, удавалось оттитровать количественно. Однако при встряхивании в течение 1 часа с избытком реактива Фишера на 1 моль бихромата расходовалось от 1,5 до 2 молей иода. В случае перманганата калия, диспергированного в метаноле или пиридине, реакция проходила в незначительной степени (количество прореагировавшего иода было эквивалентно 0,05 моля воды на 1 моль соли или 0,57% воды) даже при энергичном встряхивании в продолжение 1 часа при комнатной температуре [4].

* Возможно, что эта реакция идет следующим образом: $\text{SnCl}_2 + \text{J}_2 \longrightarrow \text{SnCl}_2\text{J}_2$. В обоих случаях на 1 моль соединения должен расходоваться 1 моль иода.

Сульфид натрия окислялся иодом реактива Фишера в различной степени [3]. При титровании девятиводного гидрата сначала выпадала сера:



которая, повидимому, в некоторой степени реагировала с иодистоводородной кислотой в соответствии с хорошо известной обратной реакцией



Для гидрата $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ кажущееся содержание воды, определенное в результате титрования при комнатной температуре или при -40° , было равно 9,75—9,89 моля в расчете на 1 моль гидрата. Мильбергер с сотрудниками [9] добавляли избыток реактива Фишера к порциям сухого сероводорода приблизительно по 6 мг в метанольном растворе и затем проводили обратное титрование стандартным раствором воды в метаноле; молярное отношение израсходованного иода к взятому сульфиду, согласно их данным, было близко к единице.

Хотя однозамещенный и двухзамещенный ортофосфаты натрия не реагировали с реактивом Фишера, тем не менее в случае двенадцативодного гидрата среднего фосфата натрия молярное отношение найденной воды к взятому гидрату оказалось равным 10,85. При титровании реактивом Фишера образца, высушенного до постоянного веса при 110° (потеря веса соответствовала 10,80 моля воды на 1 моль соли), было обнаружено приблизительно 5% гидроокиси натрия, что свидетельствовало о присутствии свободного основания в гидрате [4].

Степень гидратации фосфорномолибденовой кислоты, соли Рейнеке, молибдата аммония хлористого цирконила и азотнокислого цирконила точно неизвестна, а их гидраты в большинстве случаев термически неустойчивы; поэтому не представлялось возможным делать обоснованные заключения относительно их взаимодействия с реактивом Фишера. Результаты опытов с хлористым цирконилом не свидетельствуют о протекании реакций, мешающих определениям воды, однако для нитрата были получены значения, в 2 раза превышающие значения, вычисленные для предполагаемого дигидрата; эти результаты не получили объяснения.

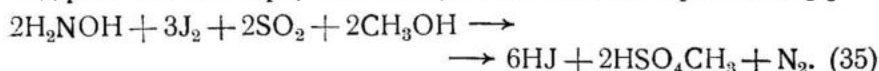
Субкарбонат висмута нерастворим в реактиве Фишера, чем, возможно, и объясняется незначительная степень протекания реакции. Основываясь на реакции (14), можно было бы ожидать, что на 1 моль соли будет расходоваться 4 моля иода. При опыте со свежеприготовленным химически чистым препаратом не удалось установить наличия гидратационной воды.

В присутствии хлористого алюминия при определении воды по Фишеру были получены несколько ошибочные результаты.

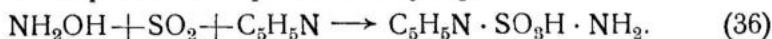
В пробе образца гексагидрата вода была определена количественно (найденно 6,02 моля воды на 1 моль гидрата) [4]. При анализе 1 г безводной соли, растворенной в 25 мл уксусной кислоты и содержащей 51,9 мг воды, было найдено 47 мг воды; в диоксиде, содержащем 83,6 и 166 мг воды, было обнаружено соответственно 88,6 и 160 мг воды [4]. Слишком низкие результаты, приведенные в табл. 103 для основного ацетата алюминия, возможно, объясняются его нерастворимостью в метаноле и реактиве Фишера. Никакого повышения кажущегося содержания воды не наблюдалось после добавления избытка реактива Фишера и 30-минутного встряхивания раствора на механической трясушке перед обратным титрованием стандартным раствором воды в метаноле. Слишком низкие величины наблюдались также в тех случаях, когда соединение было диспергировано в ледяной уксусной кислоте, дихлоруксусной кислоте и уксусной кислоте, содержащей около 100 г трехфтористого бора на 1 л раствора. Основной ацетат алюминия почти полностью растворим в концентрированной серной кислоте. Пробу образца весом 0,6 г отвешивали в мерной колбе емкостью 250 мл, и к ней добавляли 5 мл серной кислоты. Смесь нагревали при 60° в течение 20 мин. и затем охлаждали в бане со льдом приблизительно до 5°. 20 мл смеси пиридина и диоксида в отношении 1 : 1 осторожно добавляли в колбу, и полученный раствор титровали реактивом Фишера. Количество воды, приходящееся на 1 моль соединения, было равно приблизительно 2,8 моля [4]. На основании формулы $\text{Al}_2\text{O}(\text{OOCCH}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ можно было ожидать присутствия по крайней мере 4 молей воды.

РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ

Хлористый гидроксиламмоний первоначально восстанавливал иод реактива Фишера, возможно, в соответствии с реакцией [4]



Однако в присутствии достаточного количества сернистого ангидрида (из реактива Фишера) реакция протекала преимущественно в направлении образования сульфата:

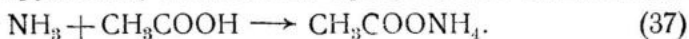


Эта реакция была подтверждена путем выделения кристаллического вещества, которое на основании его оптических констант было признано идентичным сульфату пиридина [4].

В реакции (36) иод не участвует и, в соответствии с этим наблюдалась только частичная реакция с иодом, причем количества реагирующего иода не были постоянными. Реакция (35) была полностью заторможена в результате обработки соли гидроксил-аммония избытком 0,5 М раствора сернистого ангидрида в пири-

дине или отработанным реактивом Фишера [4]; в этом случае количество реактива Фишера, затраченного на титрование, являлось мерой количества свободной воды.

Растворы, содержавшие аммиак, не могли быть подвергнуты напрямую титрованию, возможно, вследствие побочных реакций, связанных с образованием иодидов азота. Достаточно было предварительной обработки раствора ледяной уксусной кислотой для устранения затруднений, вызываемых присутствием аммиака [4]:



Образцы водного раствора аммиака весом около 2 г отвечали в отдельных мерных колбах с притертыми пробками емкостью 100 мл, содержавших по 30 мл сухого метанола. Каждый из этих растворов доводили до метки добавочным количеством метанола. Параллельные пробы по 10 мл переносили в мерные колбы емкостью 250 мл, добавляли по 5 мл ледяной уксусной кислоты, и растворы титровали реактивом Фишера. После внесения поправок на содержание воды в 9,7 мл раствора метанола (приблизительный объем его в пробах по 10 мл) и в 5 мл уксусной кислоты количество воды в образце было найдено равным $72,0 \pm \pm 0,1\%$. При анализах этих растворов путем ацидиметрического титрования с метиловым красным в качестве индикатора было обнаружено $28,0 \pm 0,00\%$ аммиака [4].

Газообразный аммиак ввиду необходимости работать с большими образцами весьма удобно анализировать на содержание воды при помощи аппаратуры и методов, применяемых для конденсирующихся газов (рис. 31, гл. VI). В этих опытах после испарения большей части аммиака и нагревания метанольного раствора до комнатной температуры добавляли 5 мл уксусной кислоты непосредственно перед титрованием реактивом Фишера. При анализе параллельных образцов газообразного аммиака было найдено $4,7 \pm 0,3\%$ воды [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Zimmermann A., Fette und Seifen, **46**, 446 (1939).
2. Almy E. G., Griffin W. C., Wilcox C. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 392 (1940).
3. Mitchell J., Jr., Smith D. M., Ashby E. C., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **63**, 2927 (1941).
4. Mitchell J., Jr., Smith D. M., неопубликованные данные.
5. Suter H. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **19**, 326 (1947).
6. Mitchell J., Jr., Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **62**, 4 (1940).
7. Stackelberg M., Quatram F., Dressel J., Z. Elektrochem., **43**, 14 (1937).
8. Fischer K., Angew. Chem., **48**, 394 (1935).
9. Milberger E. C., Uhrig K., Becker H. C., Levin H., Доклад в секции аналитической химии и микрохимии на 110-м съезде Американского химического общества в Чикаго, 10 сентября 1946 г.

РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ВЫДЕЛЕНИЕМ ИЛИ ПОГЛОЩЕНИЕМ ВОДЫ

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКТИВА ФИШЕРА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Глава IX

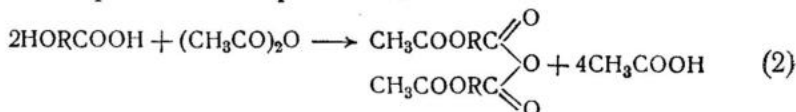
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПИРТОВОГО ГИДРОКСИЛА

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПИРТОВОГО ГИДРОКСИЛА

Один из первых химических методов определения спиртового гидроксила был предложен Бенедиктом и Ульцером [1], которые применяли уксусный ангидрид для анализа жирных оксикислот:

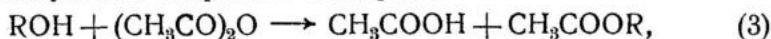


Сложный эфир выделяли, и его содержание определяли по эквивалентному количеству веществ, участвующих в реакции омыления. Однако Левкович [2] показал, что в этих условиях происходит частичная дегидратация жирных кислот и что образующиеся смеси сложных эфиров с ангидридами не гидролизуются полностью даже при избытке горячей воды:



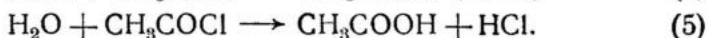
Вследствие этого значения, вычисленные на основании результатов реакций омыления, всегда были ошибочными. Левкович предложил следующий видоизмененный метод. Согласно этому методу продукт ацетилирования выделяли и омыляли заранее известным количеством едкой щелочи, после чего добавляли серную кислоту в количестве, точно эквивалентном количеству щелочи. Уксусную кислоту, образовавшуюся в результате гидролиза (эквивалентную по количеству первоначальным гидроксилам), определяли либо путем перегонки, либо путем экстрагирования из смеси высших жирных кислот. Метод определения гидроксила с применением уксусного ангидрида был значительно улучшен Верли и Бельсингом [3], которые применили пиридин в качестве катализатора как для ацетилирования, так и

для последующего гидролиза ангидрида:



Разность количеств титруемой кислоты в контрольном растворе и в растворе, содержащем образец, служила, таким образом, мерой содержания спиртового гидроксила. Метод Верли и Бельсинга с некоторыми изменениями получил широкое применение для анализа многочисленных веществ, содержащих гидроксильные группы, в том числе жиров [4—7], жирных оксикислот [8, 9], масел [10, 11], сахаров [12—14], производных целлюлозы [15], одно- и многоосновных спиртов [16—21], ментола [22, 23] и нафтола [24]. Для анализа были предложены общие микрометоды [25, 26]. Известным преимуществом обладает комбинированный метод этерификации — омыления [1]. При отсутствии других омыляемых веществ сложный эфир уксусной кислоты, образующийся при реакции с ангидридом, в некоторых случаях может быть выделен, взвешен и омылен, что позволяет определить эквивалентный вес соединения, содержащего гидроксильные группы [27]. В качестве этерифицирующего реактива был предложен также уксусный ангидрид, содержащий 5% хлористого ацетила [28]; другие авторы пользовались бензойным [29] и фталевым ангидридами [30, 31]. Элвинг и Варшовский [31] нашли, что фталевый ангидрид может быть успешно применен для определения первичных и некоторых вторичных спиртов в присутствии альдегидов, воды и фенолов.

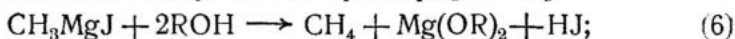
Действие на спирты хлористого ацетила (наиболее часто применяемого галоидангидрида) аналогично действию ангидридов, но вследствие его большей активности эта реакция требует менее жестких условий:



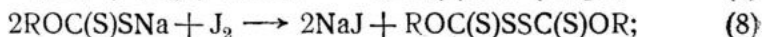
Адам [32] первый указал на возможность применения этого реактива, но это предложение не привлекало внимания до тех пор, пока Смит и Брайант [33] не изменили существенным образом метод, применив пиридин. Образующийся хлористый ацетилпиридин настолько понижает давление пара активного компонента реактива, что этот реактив можно применять при комнатной температуре, причем не происходит заметных потерь его вследствие улетучивания. Другие исследователи использовали этот реактив для анализа жиров [34] и перегнанных спиртов [35]. Хлористый ацетил оказался пригодным также и при микроанализах [36, 37]. С успехом были применены хлористый лаурил [38] и хлористый стеарил [39].

С помощью всех перечисленных методов титрования точные результаты не получались в тех случаях, когда образцы содержали значительные количества воды, кислот или легко гидролизующихся эфиров. Вода, например, с этими реактивами реагировала с большей скоростью, чем спирты. В присутствии кислот получались повышенные результаты при титровании основаниями, и если кислоты присутствовали в избытке, то приходилось вводить сравнительно большие поправки. Некоторые из низших эфиров гидролизировались в нейтральном растворе, образующемся в конце титрования, и при этом расходовалась едкая щелочь. Кроме того, эти методы оказались пригодными лишь для анализов первичных или вторичных спиртов; третичные спирты частично дегидратировались с образованием олефинов, и поэтому систематически получались слишком низкие результаты. Однако для определения фенольного гидроксидила описанные методы, как показали опыты, очень удобны.

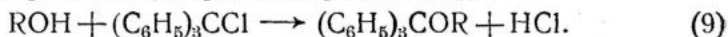
Другие методы, получившие ограниченное применение, основаны на использовании реактива Гриньяра [40—45]:



процесса ксантагенирования [46]:

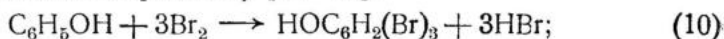


трифенилхлорметана (хлористого тритила [47]):



Эта реакция наиболее специфична для первичных спиртов. Первичные спирты в количестве 95% и ниже были определены в присутствии вторичных и третичных спиртов [47].

Следует отметить также методы, основанные на применении брома (определение фенолов) [48—51]:



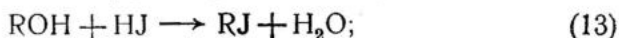
амида натрия [52, 53]:



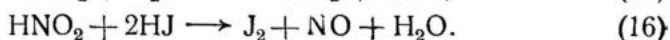
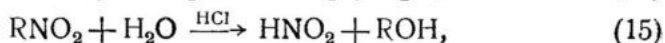
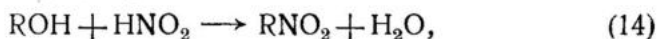
серной кислоты [27]:



иодистоводородной кислоты [54, 55]:



азотистой кислоты [56, 57]:

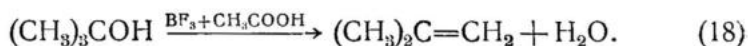


Были описаны методы окисления с применением перманганата калия [58, 59], хромовой кислоты [60] и двуххромовокислых солей [61—72]. Для определения многоатомных спиртов, в которых по крайней мере два гидроксила являются соседними, в качестве реактивов широко применялись иодная кислота [73—78] и тетраацетат свинца [79, 80].

Ньюланд с сотрудниками [81—83] показал, что трехфтористый бор является эффективным катализатором этерификации. Это обстоятельство послужило основанием для разработки нового, не связанного с ацидиметрией объемного метода определения спиртового гидроксила, после того как Брайант, Митчелл и Смит [84] установили, что путем применения большого избытка раствора трехфтористого бора в уксусной кислоте равновесие в системе кислота — эфир может быть смещено почти полностью в сторону образования воды и эфира:



Образующаяся вода, эквивалентная количеству гидроксила, определяется путем прямого титрования реактивом Фишера. Этот метод оказался универсально применимым ко всем типам первичных, вторичных и третичных алифатических и алициклических спиртов (включая спирты с разветвленной цепью и оксикислоты), а также и к ароматическим спиртам, в которых гидроксильная группа присоединена к алифатической боковой цепи [84]. Подобно тому, как это наблюдается в случае применения методов ацетилирования, третичные спирты частично дегидратируются, например



Однако при этой реакции образуется совершенно такое же количество воды, которое образовалось бы и при реакции этерификации, и нет никакой необходимости разделять эти два процесса, так как в обоих случаях на 1 моль гидроксила образуется 1 моль воды.

Протекание реакции дегидратации третичных спиртов было подтверждено результатами одного из опытов, при котором третичный бутанол был обработан раствором, содержавшим 100 г трехфтористого бора на 1 л метанола. После 2 час. стояния раствора при 60° в нем было найдено количество воды, соответствующее 37%-ной дегидратации спирта.

За исключением фенолов, которые реагируют неполностью, этот метод оказался очень удобным в широком интервале составов анализируемых смесей и давал очень точные результаты в присутствии больших количеств воды, кислот или легко гидролизующихся эфиров.

Следует также отметить прекрасную растворяющую способность раствора трехфтористого бора в уксусной кислоте. Так как во время титрования раствор в основном остается неводным, то вещества, не растворимые в водной среде, остаются в растворе, и таким образом устраняются затруднения, присущие титрованию при наличии гетерогенной среды. Так, например, в не растворимом в воде стеарилтиодипропionate можно было без затруднений определить следы свободного спирта; при анализе типичного образца было найдено $0,56 \pm 0,01\%$ октодеканола [85].

РАЗРАБОТКА МЕТОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТИВА ФИШЕРА

В лаборатории авторов было замечено, что синтетические продукты, содержащие уксусную кислоту, метанол, метилацетат, воду и трехфтористый бор, при стоянии претерпевают заметные изменения [85]. После короткого периода хранения при комнатной температуре смесей, содержавших первоначально большое количество свободной кислоты и меньшие количества спирта и эфира, в них было обнаружено значительно большее количество эфира и соответственно меньшие количества спирта и кислоты. Ход реакции наблюдали по изменению содержания воды, определяемой титрованием по Фишеру. В одной серии опытов порции в 1 мл уксусной кислоты, метанола и метилацетата смешивали с 2 мл $\text{BF}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и немедленно разбавляли смесь в одном случае ледяной уксусной кислотой, а в другом случае — диоксаном до объема 100 мл. Через определенные промежутки времени отбирали пробы по 10 мл и определяли в них содержание воды. В диоксановом растворе не происходило заметных изменений. Результаты, полученные для раствора в уксусной кислоте, представлены в табл. 104.

Данные табл. 104 указывают на то, что этерификация полностью завершалась через 3 часа при комнатной температуре. В случае же этанола и пропионовой кислоты этерификация заканчивалась только через 26 час. при комнатной температуре или через 2 часа при 60° . Проведенные опыты свидетельствуют о том, что трехфтористый бор, растворенный в уксусной кислоте, является весьма эффективным этерифицирующим катализатором. В других опытах применяли раствор, содержащий 100 г трехфтористого бора в 1 л ледяной уксусной кислоты. Порции этого раствора объемом 10 и 20 мл добавляли к 5 мл раствора спирта

Таблица 104

ЭТЕРИФИКАЦИЯ МЕТАНОЛА ПРИ КОМНАТНОЙ
ТЕМПЕРАТУРЕ [85]^а

Время, прошедшее после смешения реагирующих веществ	Найденное количество воды, мг		Степень этерификации, % ^в
	всего	с поправкой на свободную воду ^б	
5 мин.	156,8	7,0	2,1
	158,1	8,3	2,5
	160,5	10,7	3,2
1 час.	188,8	39,0	11,8
	188,2	38,4	11,6
2 часа	193,2	43,4	13,1
18 час.	195,7	45,9	13,9
	195,2	45,4	13,7

^а Состав до разбавления уксусной кислотой, согласно вычислению: 13,3 вес. % метанола, 17,7% уксусной кислоты, 15,7% метилацетата, 21,3 % воды и 32,0 % трехфтористого бора.

^б Содержание свободной воды в пробе объемом 10 мл, согласно вычислению, составляет 149,8 мг.

^в Вычислено по количеству образующейся воды (данные анализа исходного образца).

в диоксане (в 5 мл раствора содержалось 10 мМ спирта). Результаты опытов приведены в табл. 105.

Таблица 105

ЭТЕРИФИКАЦИЯ СПИРТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАСТВОРА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ [85]
(100 г BF₃ в 1 л)

Соединение ^а	Количество катализа- тора, мл	Степень этерификации, % (от теоретич.)		
		1 час при 60°	2 часа при 60°	2 часа при 67 ± 2°
Метанол	20	100	100	100
Этанол	20	95	100	100
<i>n</i> -Пропанол	20		99,5	100
Изобутанол	20		98,5	100
<i>трет</i> -Бутанол	20		99,5	100
Изопентанол	20		75	99,5—100
<i>втор</i> -Пентанол	20		75	99,5—100
Циклогексанол	20		89	100
Метанол	10		100	100
Этанол	10		100	100

^а Для каждого опыта было взято около 10 мМ спирта.

РЕАКТИВЫ

Исходным раствором для приготовления катализатора этерификации является раствор состава $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, содержащий около 360 г BF_3 в 1 л. Приблизительно 210 мл (278 г) этого раствора разбавляют до 1 л ледяной уксусной кислотой и получают таким образом катализатор, содержащий 100 г BF_3 в 1 л.

Почти столь же эффективный катализатор может быть приготовлен из продажного раствора трехфтористого бора в эфире ($\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$); необходимо только иметь в виду, что он должен содержать около 150 г BF_3 в 1 л. Около 70 мл (78,5 г) этого раствора разбавляют до 250 мл ледяной уксусной кислотой. При применении этого раствора в случае этанола и этиленгликоля были получены количественные результаты.

Этот катализатор этерификации при стоянии темнеет. Поэтому лучше готовить реактив непосредственно перед его применением. Возможно, что при очистке эфирного раствора путем перегонки в вакууме удалось бы получить более устойчивый реактив.

Помимо этого, для проведения анализа необходимы технический диоксан, химически чистая ледяная уксусная кислота и химически чистый пиридин.

Приготовление исходного раствора $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$

В концентрированном растворе катализатора этерификации на 1 моль BF_3 приходится 2 моля CH_3COOH [85]. Этот исходный раствор при желании можно разбавлять до требуемой концентрации. Необходимая аппаратура, применяемая для приготовления катализатора (рис. 42), состоит из баллона с газообразным трехфтористым бором, присоединенного через охлаждаемую ловушку к 3-литровой круглодонной трехгорлой колбе. Температура ловушки поддерживается равной -15° (лед с метанолом); ловушку применяют для поглощения высококипящих примесей, содержащихся в газе; одновременно она служит в качестве предохранительного резервуара в случае засасывания жидкости из колбы. Трубка, подводящая газ в колбу, оттянута на конце, и кончик имеет отверстие около 1 мм в диаметре. Эта трубка должна быть расположена таким образом, чтобы кончик оставался выше уровня жидкости после поглощения необходимого количества трехфтористого бора. Все соединения делают на шлифах или трубки соединяют впритык, и на места соединений надевают хорошо пригнанные короткие куски вакуумных резиновых трубок. Для приготовления 2 л $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ около 1,3 л ледяной уксусной кислоты взвешивают в круглодонной колбе с точностью до 1 г. В колбу вставляют мешалку, холодильник и вводную трубку (см. рис. 42) и помещают ее в баню со льдом. Затем включают мешалку, слегка приоткрывают вентиль баллона и

пропускают газ с такой скоростью, чтобы газообразный трехфтористый бор образовал густое белое облако над уксусной кислотой, но чтобы он не проникал через холодильник во внешнюю атмосферу.

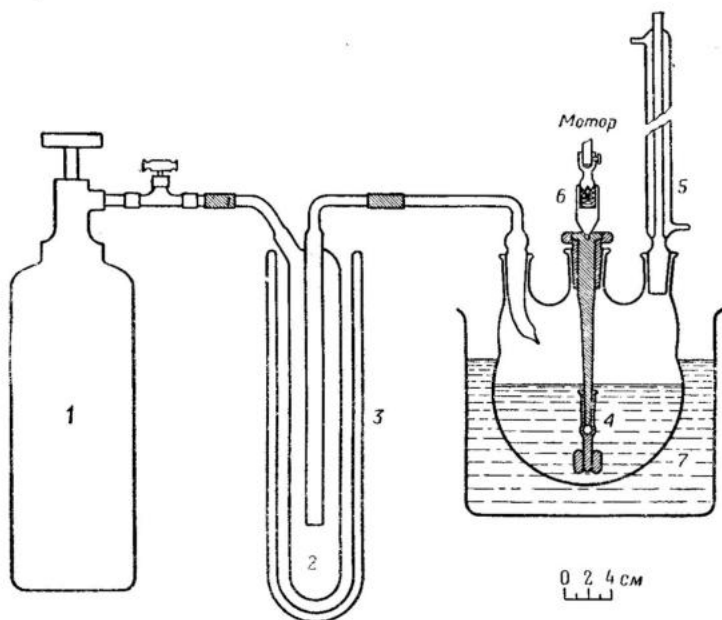


Рис. 42. Прибор для приготовления $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ [85].

1—баллон с BF_3 , снабженный игольчатым вентилем; 2—охлаждаемая ловушка; 3—литровый сосуд Дьюара; 4—колба с уксусной кислотой; 5—обратный холодильник; 6—вакуумная мешалка; 7—ледяная баня.

Получение препарата должно проводиться в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. Трехфтористый бор крайне ядовит; соединяясь с водой, содержащейся в воздухе, он становится сильно разъедающим веществом. Не рекомендуется присоединять трубку с высушивающими веществами к верхней части холодильника, так как под действием газа может образоваться плотная масса, закрывающая отверстие трубки. Небольшими количествами воды, которая поглощается из воздуха при отсутствии предохранительных трубок, можно пренебречь.

Затем баню немедленно наполняют льдом выше уровня жидкости в колбе (если баню заранее наполнить льдом, то уксусная кислота может замёрзнуть; после реакции с трехфтористым бором точка плавления становится ниже 0°). Газ пропускают до тех пор, пока не будет добавлено 900 г. При этом надо внимательно следить за тем, чтобы лед в бане все время пополнялся, так как реакция присоединения является сильно экзотермической.

Обычно в колбе образуется некоторое количество кристаллического осадка $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, если концентрация BF_3 значительно превысит концентрацию, соответствующую соотношению $1\text{BF}_3 : 2\text{CH}_3\text{COOH}$. При разбавлении уксусной кислотой до желаемой концентрации 1:2 образуется гомогенный раствор.

Количество поглощенного трехфтористого бора можно определить достаточно точно по увеличению веса колбы (с точностью до 1 г). При отсутствии значительных потерь трехфтористого бора к смеси следует добавить около 200 мл уксусной кислоты, для того чтобы установилась соответствующая концентрация $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (900 г трехфтористого бора на 1592 г уксусной кислоты). Этот раствор может безопасно сохраняться в колбе из стекла пирекс с резиновой пробкой, тогда как катализаторы с более низким содержанием трехфтористого бора можно сохранять в колбах из стекла пирекс со стеклянными притертыми пробками.

ОБЩИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Порцию образца, содержащую до 200 мэкв гидроксила (общее количество гидроксила и воды не должно превышать 300 мэкв), взвешивают в мерной колбе с притертой пробкой емкостью 100 мл, которая заполнена на $\frac{1}{3}$ техническим диоксаном или ледяной уксусной кислотой. Эту смесь разбавляют растворителем почти до 100 мл, взбалтывают до получения однородного раствора, после чего разбавляют тем же растворителем с доведением объема до метки колбы. Полученный раствор термостатируют, если предполагается в дальнейшем отбирать для анализа несколько последовательных проб. 5 мл этого раствора переносят в мерную колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл и добавляют в нее 20 мл раствора катализатора (100 г BF_3 на 1 л). Неплотно закрытую пробкой колбу вместе с колбой, содержащей 20 мл катализатора и 5 мл растворителя (смесь, исследуемая в контрольном опыте), помещают в водяную баню при температуре $67 \pm 2^\circ$. Для этой цели удобна водяная баня, показанная на рис. 43*.

Образец, содержащий до 10 мэкв гидроксила и не более 5 мэкв воды, отщепляют, когда это удобно, непосредственно в колбе емкостью 250 мл. В этом случае для определения содержания воды порцию образца непосредственно титруют (без добавления растворителя); растворитель не исследуется также и в контрольном опыте.

После кратковременного открывания пробок для уравнивания давления воздуха над жидкостью с атмосферным давлением колбы плотно закрывают пробками и оставляют стоять на 2 часа.

* В этой бане имеются два погруженных в воду нагревателей. Через один из этих нагревателей все время идет ток; ток, идущий через другой нагреватель, контролируется терморегулятором. Для размешивания служит центробежный насос. В случае необходимости температура может поддерживаться с точностью до $\pm 0,1^\circ$.

Вместо водяной бани можно воспользоваться сушильным шкафом. В этом случае колбы должны быть плотно закрыты пробками, снабженными простыми пружинными зажимами, которые удерживают пробки во время нагревания.

По истечении этого времени колбы вынимают и охлаждают до комнатной температуры. Затем в каждую колбу осторожно добавляют по 5 мл химически чистого пиридина.

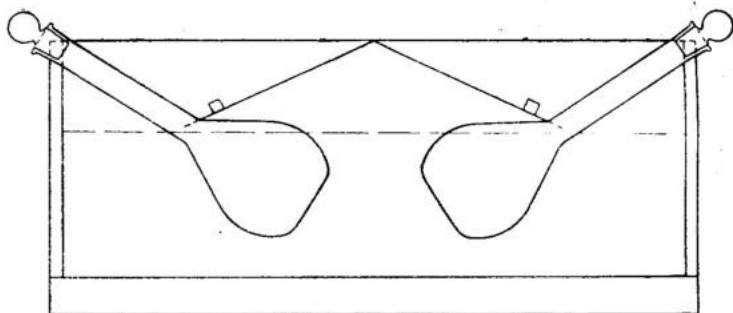
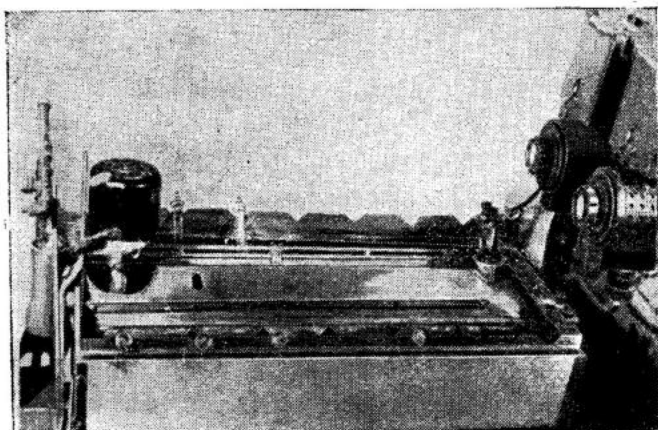


Рис. 43. Водяной термостат для мерных колб [85].

Реакция между пиридином и кислотным катализатором сильно экзотермична. Если при добавлении пиридина из пипетки поворачивать конец ее вокруг горла колбы ниже шлифа, заметной потери реагирующих веществ в результате испарения не происходит. Необходимо добавлять пиридин непосредственно перед титрованием. Его функция, повидимому, сводится к подавлению активности катализатора и к предотвращению этерификации метанола, содержащегося в реактиве Фишера.

В отсутствие пиридина после прибавления первых нескольких миллилитров реактива Фишера преждевременно устанавливается окраска, характерная для конечной точки. Если в этот момент прекратить титрование, то будет весьма быстро протекать мешающая реакция этерификации, в результате чего будут получены слишком высокие значения. Если титрование продолжать без перерыва, то появившаяся окраска будет сохраняться до

установления истинной конечной точки для образцов, содержащих лишь сравнительно небольшие количества воды. Эти ложные конечные точки, получаемые при титровании реактивом Фишера в присутствии раствора трехфтористого бора в уксусной кислоте (или в метаноле), наблюдались в лаборатории авторов только в тех случаях, когда в образцах содержалось незначительное количество воды (см. стр. 105).

Затем смесь титруют реактивом Фишера. Первоначальное содержание воды в образце может быть определено титрованием с помощью реактива Фишера порции в 5 мл исходного раствора образца в диоксане или уксусной кислоте.

После внесения поправки на содержание воды в катализаторе, пиридине, растворителе и образце найденное количество воды эквивалентно количеству свободного гидроксила в образце.

Большая часть поправок (на воду в катализаторе, пиридине и растворителе) определяется в контрольном опыте. Однако, кроме того, следует учесть разницу между количеством воды в растворителе, содержащем образец, и в растворителе, исследуемом в контрольном опыте, а также содержание воды в самом образце. При вычислении количества воды в образце должна быть сделана поправка на воду, первоначально присутствовавшую в растворителе. При вычислении следует определить объем растворителя, содержавшегося в пробе, взятой для анализа. Этот объем равен разности между полным объемом пробы и объемом концентрированного образца, взятого для анализа, причем изменением объема при смешении можно пренебречь.

Ниже приводится пример типичного анализа с необходимыми вычислениями: 7,9163 г (10 мл) изобутанола (мол. вес = 74,1) были разбавлены до 100 мл диоксаном. Порции по 5 мл содержали по 0,3958 г (0,5 мл) спирта и по 4,5 мл диоксана.

Раствор	Реактив Фишера (0,1653 мМ воды на 1 мл), мл	Найденное количество воды, мМ	
		всего	с введенными поправками
Диоксан (5 мл)	1,5; 1,5	(a) 0,25	(a') 0,22 на 4,5 мл диоксана
Раствор образца (5 мл) . .	2,5; 2,4	(b) 0,40	(b') 0,18 = (b - a')
Диоксан (5 мл) + катализатор (20 мл) (контрольный опыт)	22,4; 22,4	(c) 3,70	(c') 3,67 = (c - a + a')
Раствор образца (5 мл) + катализатор (20 мл) .	55,2; 55,3	(d) 9,13	(d') 5,28 = [d - (c' + b')]

$$\frac{5,28 \cdot 74,1}{1000 \cdot 0,3958} \cdot 100 = 98,9\% \text{ изобутанола.}$$

$$\text{Всего: } 98,9\% + 0,8\% = 99,7\%.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ

Реакции алифатических и алициклических спиртов

Экспериментальные данные, полученные для большого числа спиртов, приведены в табл. 106. В большинстве случаев продажные препараты не подвергались очистке.

Точность и воспроизводимость колебались в пределах $\pm 0,3\%$, что указывает на преимущество этого метода по сравнению с

Таблица 106

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПИРТОВ [84, 85]

Соединение	Найденное количество гидроксильного соединения, % ^a	Найденное количество с применением реактива Фишера, %		
		гидроксильное соединение б	вода	всего
Метанол		(6) $99,0 \pm 0,4$	0,5	99,5
Этанол		(4) $99,5 \pm 0,2$	0,4	99,9
Этиленгликоль		(8) $99,8 \pm 0,3$	0,2	100,0
<i>n</i> -Пропанол		(2) $98,9 \pm 0,4$	1,2	100,1
Аллиловый спирт	97,2	(4) $96,6 \pm 0,3$	1,9	98,5
Глицерин		(2) $94,3 \pm 0,3$	4,8	99,1
Изобутанол		(6) $98,8 \pm 0,2$	0,9	99,7
<i>трет</i> -Бутанол		(6) $99,2 \pm 0,3$	0,8	100,0
Бутиндиол		(4) $99,2 \pm 0,3$	0,7	99,9
Пентаэритрит		(6) $99,5 \pm 0,2$	0,4	99,9
2-Метил-4-бутанол	97,8	(6) $97,3 \pm 0,4$	1,0	98,3
2-Пентанол		(4) $98,3 \pm 0,5$	1,6	99,9
2-Метил-2-бутанол		(4) $99,3 \pm 0,2$	0,9	100,2
2,4-Диметил-3-пентанол		(2) $99,8 \pm 0,3$	0,2	100,0
Цитронеллол в	91,3	(3) $91,7 \pm 0,1$	0,7	92,4
Гераниол в	70,0	(6) $109,0 \pm 0,3$	0,1	109,1
Линалеол		(2) $99,3 \pm 0,1$	0,7	100,0
Додеканол г	98,2	(2) $98,5 \pm 0,3$	0,0	98,5
Тетрадеканол г	92,2	(2) $91,8 \pm 0,0$	0,0	91,8
Гексадеканол г	88,8	(4) $89,0 \pm 0,2$	0,0	89,0
Октодеканол г	96,2	(2) $96,3 \pm 0,3$	0,0	96,3
Циклогексанол	97,3	(2) $98,1 \pm 0,2$	0,1	98,2
Борнеол	98,4	(4) $98,4 \pm 0,2$	0,0	98,4
Ментол	99,5	(4) $98,5 \pm 0,2$	0,0	98,5
Терпингидрат		(2) $90,4 \pm 0,4$	9,5	99,9
α -Терпинеол в		(4) $105,0 \pm 0,2$	1,3	106,3
Фенхильовый спирт в	86,5	(2) $87,1 \pm 0,3$	1,3	88,4
Санталол в	89,4	(3) $95,8 \pm 0,2$	0,4	96,2
Бензиловый спирт	97,1	(4) $97,3 \pm 0,2$	1,1	98,4

^a Метод с применением хлористого ацетила и пиридина [33].^б В скобках указано число отдельных определений.^в Технический сорт, все прочие — химически чистые.^г Выделен при фракционировании смеси спиртов.

методом, основанным на применении уксусного ангидрида. В большинстве случаев достигнутая по этому методу стехиометрическая точность была более высокой, чем точность, полученная методом, основанным на применении хлористого ацетила и пиридина [33].

Результаты, полученные для терпеновых спиртов, представляют интерес, так как исследованные спирты содержат первичные, вторичные и третичные гидроксильные группы, а также активные ненасыщенные связи. При анализе трех олефиновых терпеновых спиртов результаты более высокие, чем теоретически вычисленные, были получены только для гераниола, а при опытах с моноциклическими спиртами — только для α -терпинеола. Более низкие величины, получаемые для гераниола по методу с хлористым ацетилом, заставляют предположить, что гераниол и α -терпинеол содержат значительные количества примесей, имеющих третичные гидроксильные группы. Обыкновенно α -терпинеол получается путем дегидратации двухводного соединения — терпингидрата; примесь последнего в техническом терпинеоле в количестве 5% может объяснить слишком высокие результаты, полученные для первого. Для обоих бициклических терпенов — борнеола и фенхилового спирта — результаты хорошо согласовались с данными, полученными по методу с хлористым ацетилом. Для бициклического олефинового спирта — санталола — значение оказалось несколько более высоким, чем полученное по методу ацетилирования, возможно, вследствие присутствия третичного гидроксила. В то же время для ментола результаты анализа по Фишеру всегда были несколько пониженными; при применении катализатора, содержащего 200 г (вместо 100) трехфтористого

Таблица 107

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПИРТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ [84]

Соединение	Найденное количество спирта по разности, вес. %	Найденное количество в результате анализа, вес. %		
		спирт	вода	всего
Этанол	0,8	$1,0 \pm 0,2$	$99,2 \pm 0,0$	100,2
„	3,9	$3,9 \pm 0,2$	$96,1 \pm 0,1$	100,0
„	7,6	$7,4 \pm 0,3$	$92,4 \pm 0,0$	99,8
„	15,8	$15,6 \pm 0,2$	$84,2 \pm 0,0$	99,8
„	19,4	$19,0 \pm 0,2$	$80,6 \pm 0,2$	99,6
„	38,9	$39,0 \pm 0,3$	$61,1 \pm 0,1$	100,1
n-Пропанол	17,8	$17,9 \pm 0,2$	$82,2 \pm 0,1$	100,1
Изобутанол	8,3	$8,3 \pm 0,2$	$91,7 \pm 0,0$	100,0
трет-Бутанол	16,2	$16,0 \pm 0,2$	$83,8 \pm 0,1$	99,8
n-Пентанол	3,5	$3,8 \pm 0,2$	$96,5 \pm 0,1$	100,3
Изопентанол	2,2	$2,5 \pm 0,2$	$97,8 \pm 0,0$	100,3

бора на 1 л раствора уксусной кислоты, для этого соединения было найдено значение в $99,8 \pm 0,2\%$ [85].

Общий метод оказался также применимым для определения спиртов, содержащих большие количества воды. В табл. 107 приведены результаты, полученные для нескольких спиртов, содержащих до 99% воды. В каждом случае количество спирта находилось как разность между числом 100 и числом процентов воды, определенным при анализе.

Реакция фенолов

Фенолы не этерифицируются полностью в условиях общего метода даже при увеличении концентрации трехфтористого бора в уксусной кислоте. Это видно из результатов опытов, приведенных в табл. 108; в этих опытах порции приблизительно по 10 мэкв соединения, содержавшего фенольный гидроксил, обрабатывали порциями по 20 мл этерифицирующего реактива с различным содержанием трехфтористого бора и нагревали в течение 2 час. при $67 \pm 2^\circ$. Никаких положительных результатов не было достигнуто при увеличении периода нагревания до 4 час. или при замене уксусной кислоты в растворе катализатора на триметилуксусную, дихлоруксусную, трифторуксусную или *n*-капроновую кислоты. При применении вместо уксусной кислоты уксусного ангидрида* были получены почти количественные результаты; однако различить окраску в конечных точках представляло трудность вследствие необычного потемнения раствора, и точность анализа не превышала $\pm 4\%$ (электрометрические методы титрования не были изучены применительно к данным анализам).

Таблица 108

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ФЕНОЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАСТВОРА
трехфтористого бора в уксусной кислоте [85]

Соединение	Концентрация BF_3 , г/л			
	100	203	300	$\frac{360}{(\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH})}$
степень этерификации, %				
Фенол	75,5	86,5	93,5	100,0
Резорцин . . .		55,0		85,0
Пирокатехин .	50,0			87,5
Пирогаллол . .	67,0			70,0
Флороглюцин .	58,0	60,5		63,0
α -Нафтол . . .	65,5		76,5	

* С соответствующим изменением метода, заключающимся в гидролизе избытка ангидрида известным количеством воды (см. гл. XI).

Определение алифатических спиртов в присутствии фенолов

Различие относительных скоростей этерификации алифатических спиртов и фенолов позволяет в отдельных случаях определять одни соединения в присутствии других. Так, например, кон-

Таблица 109

ЭТЕРИФИКАЦИЯ СПИРТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕНЕЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ КАТАЛИЗАТОРА В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ [84]

Соединение	Концентрация BF_3 , г/л			
	25		50	
	степень этерификации, % (от теоретич.)			
	2 часа, $26 \pm 1^\circ$	2 часа, 60°	2 часа, $26 \pm 1^\circ$	2 часа, 60°
Этанол	25	$96,8 \pm 0,3$	45	$99,0 \pm 0,0$
n-Пропанол		$98,7 \pm 0,3$		
Изобутанол		$96,7 \pm 0,3$		
трет-Бутанол	83	$95,5 \pm 0,4$	93	$99,1 \pm 0,4$
Этиленгликоль		$90,6 \pm 0,2$		
Глицерин		$78,1 \pm 0,2$		
Циклогексанол		$55,9 \pm 0,0$		
Бензиловый спирт		$97,2 \pm 0,4$		
Фенол	0,0	$3,9 \pm 0,2$	0,0	$26,6 \pm 0,2$
Гваякол	0,0	$4,5 \pm 0,2$	0,0	$28,3 \pm 0,5$

центрацию катализатора, содержащего трехфтористый бор, и температуру реакции можно понизить настолько, что фенолы будут реагировать лишь очень медленно, а этерификация некоторых алифатических спиртов будет попрежнему проходить

до конца.

Таблица 110

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ФЕНОЛА [84]

Взятое количество, %		Найденное количество этанола, % ^а
фенол	этанол	
93,3	6,7	$9,0 \pm 0,2$
57,0	43,0	$43,8 \pm 0,2$
11,1	88,9	$88,2 \pm 0,1$

^а Данные табл. 109 не были учтены.

Это избирательное действие, вероятно, в такой же степени обусловлено различием констант равновесия этих двух классов соединений, как и различиями чисто кинетического характера. Экспериментальные данные, полученные при применении менее концентрированных растворов катализатора, приведены в табл. 109.

Высокое значение, полученное для *трет*-бутанола при комнатной температуре, объясняется главным образом дегидратацией, так как столь высокая степень этерификации мало вероятна. Общий метод был слегка изменен, для того чтобы сделать воз-

можным определением некоторых алифатических спиртов в присутствии ароматических; это изменение состояло в применении реактива, содержащего 25 г трехфтористого бора на 1 л уксуснокислого раствора, и в нагревании в течение 2 час. при 60°. Применение этого измененного метода позволило провести анализ некоторых смесей этанола с фенолом; данные анализов приведены в табл. 110.

Поведение фенола и гваякола (см. табл. 109) типично для других фенолов; последние даже при применении более концентрированных растворов катализатора не вступают в реакцию в большей степени, чем фенол (см. табл. 108). Вероятно, для других алифатических и ароматических спиртов будет наблюдаться такое же различие, как и для соединений, представленных в табл. 109.

ВЕЩЕСТВА, МЕШАЮЩИЕ ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗА

Как уже было отмечено, ненасыщенные соединения и вода, обычно, не мешают при определении спиртовых гидроксильных групп с помощью реактива Фишера. Эфиры при этих условиях инертны. Было замечено, что присутствие кислот в больших концентрациях не оказывает заметного влияния на точность результатов. О поведении гидроксильных соединений, содержащих кислотную, эфирную и другие группы, в условиях общего метода, можно судить на основании данных табл. 111.

Третичные гидроксильные группы лимонной кислоты, этилцитрата и бензиловой кислоты этерифицировались соответственно в количестве 35, 44 и 47%. (Судя по данным титрования бензиловой кислоты стандартным раствором метилата натрия в метаноле, чистота продукта была равна 99,4%.)

В образце, содержавшем 98,8% метилформиата, при анализе было найдено $1,1 \pm 0,0\%$ метанола и 0,05% воды, тогда как в 89,6%-ном растворе метилацетата было найдено $0,7 \pm 0,1\%$ метанола и 9,8% воды. В образце, содержавшем 95% уксусной кислоты, при анализе было найдено $3,9 \pm 0,1\%$ этанола и 1,0% воды. Сложные эфиры (за исключением ортоэфиров), а также другие легко гидролизующиеся соединения не мешали определениям.

Интересно отметить применение метода определения гидроксила по Фишеру для анализа смесей формиатов этиленгликоля, содержавших муравьиную кислоту, воду, свободный гликоль, моно- и диформиаты. Мерой содержания формиата этиленгликоля являлась разность между полным содержанием гидроксильных соединений, найденных по этому методу, и содержанием свободного гликоля, полученным по методу окисления периодатом [73—75]. Так, например, в одном образце общее гидроксильное число оказалось равным 650, а гидроксильное периодатное

Таблица 111

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИКИСЛОТ И ОКСИЭФИРОВ [84, 85]

Соединение	Найденное количество гидроксильного соединения, % (разные методы)	Найденное количество с применением реактива Фишера, %		
		гидроксильное соединение а	вода	всего
Гликолевая кислота	99,9 б	(4) $100,0 \pm 0,3$	0,0	100,0
α -Оксиизомасляная кислота	97,6 б	(2) $97,5 \pm 0,3$	0,1	97,6
Рициноленовая кислота в . .	58,3 б	(2) $58,9 \pm 0,0$	1,7	60,6
Винная кислота	94,5 б	(2) $94,1 \pm 0,4$	0,1	94,2
Метилгликолят		(2) $99,7 \pm 0,2$	0,1	99,8
Метиллактат в	97,4 г	(2) $97,5 \pm 0,0$	0,4	97,9
Этиллактат	98,7 г	(2) $98,5 \pm 0,3$	0,4	98,9
Этилтарtrat	94,7 г	(2) $93,9 \pm 0,0$	0,0	93,9
β -Метиловый эфир глицерина		(2) $99,0 \pm 0,5$	0,5	99,5
Бензоин д	93,2 е	(4) $97,4 \pm 0,2$	0,0	97,4
Метилцеллозольв	93,2 е	(2) $94,5 \pm 0,2$	4,5	99,0
Целлозольв	100,6 е	(2) $101,0 \pm 0,1$	0,3	101,3
Метилкарбитол в, ж	130,0 е	(2) $129,7 \pm 0,4$	0,4	130,4
Гликольрицинолеат	222 е	(2) $221 \pm 1,0$	0,1	
Глюконо- δ -лактон	103,1 е	(4) $103,3 \pm 0,3$	0,2	103,5

а Число отдельных определений указано в скобках.

б Метод алкалиметрического титрования.

в Технический продукт; все остальные — химически чистые.

г Метод омыления.

д Бензоин, содержащий карбонильную группу, включен для удобства; см. табл. 113.

е Метод с применением хлористого ацетила.

ж Содержит свободный гликоль.

Таблица 112

АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ФОРМИАТОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Компоненты смеси	Найденное количество, вес, %	Метод
Муравьиная кислота	4,7	Титрование раствором метилата натрия
Этиленгликоль	17,0	Прямое окисление периодатом
Вода	2,5	Прямое титрование реактивом Фишера
Моноформат этиленгликоля	55,0	Гидроксильный метод Фишера (поправка на свободный гликоль)
Диформат этиленгликоля	21,0 (средн.)	В результате омыления получено значение, равное 21,5% (с введенной поправкой на содержание свободной кислоты и моноформата) В результате окисления периодатом после омыления получено значение, равное 20,6% (с введенной поправкой на содержание свободного гликоля и гликоля из моноформата)

число — равным 307. Разность этих чисел, равная 343, эквивалентна 55,0% моноформата. Результаты полного анализа этого образца представлены в табл. 112.

Интересно отметить поведение диэтилперекиси. В растворе перекиси*, характеризовавшемся отчетливой полосой гидроксила в спектре инфракрасных лучей, было найдено $10,8 \pm 0,2\%$ этанола и 1,2% воды. После добавления к раствору известного количества этанола с таким расчетом, чтобы его содержание было равно 21%, в результате анализа раствора обнаружено $21,3 \pm \pm 0,0\%$ этанола.

Присутствие некоторых классов органических соединений мешало применению общего метода определения гидроксила. Альдегиды вступали в реакцию в значительном количестве, тогда как кетоны (за исключением циклогексанона) реагировали лишь в очень слабой степени. Реакция карбонильных соединений в общем случае, повидимому, аналогична реакции, предложенной для формальдегида [84]:



В табл. 113 указаны количества некоторых альдегидов и кетонов, которые прореагировали после двухчасового стояния при $67 \pm 2^\circ$ с уксусной кислотой, содержавшей различные количества BF_3 .

Таблица 113

РЕАКЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ
В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА [84, 85]

Соединение	Концентрация BF_3 , г/л				
	25	50	100	200	300
	количество прореагировавшего соединения, %				
Формальдегид а . . .	4	20	70	73	72
n-Масляный альдегид	10—20		60	70	
2-Этил-1-гексаналь .	10	36	42,5		66
Ацетон	0,0	0,0	2,0	13	
Метилэтилкетон . .		0,0	0,0	10	
Этилпропионилкетон	0,0	0,0	0,0		7,5
Циклогексанон . . .	10	18	48		60

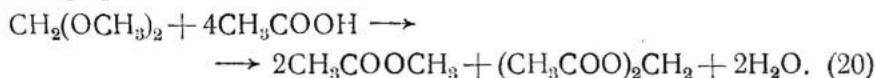
а Водный 37%-ный раствор, остальные вещества — химически чистые.

Данные, свидетельствующие о том, что мешающее действие алифатических кетонов ничтожно, если концентрация BF_3 в катализирующем растворе не превышает 100 г на 1 л, были подтвер-

* При анализе этого образца было найдено 77% перекиси (о методе анализа см. гл. XIV); в образце содержалось некоторое количество диэтилового эфира.

ждены результатами анализа смеси 58% изопропанола и 42% ацетона; количество найденного спирта составляло $58,5 \pm 0,0\%$ спирта [85]. При этерификации бензоина (см. табл. 111) карбоильные соединения почти не мешали титрованию. Однако при анализе смеси 50% циклогексанола и 50% циклогексанона было найдено 73% циклогексанола [85].

Ацетали и кетали реагировали почти полностью, если считать, что на 1 моль каждого соединения образуется 2 моля воды. Для метиляля эту реакцию можно представить следующим образом [84]:



Некоторые ацетали были обработаны растворами трехфтористого бора в уксусной кислоте различной концентрации при температуре $67 \pm 2^\circ$ в течение 2 час. Результаты приведены в табл. 114.

Таблица 114

РЕАКЦИЯ АЦЕТАЛЕЙ С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ
В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА [84, 85]

Соединение	Концентрация BF_3 , г/л		
	25	100	200
	количество прореагировавшего вещества, %		
Метилаль	56,0	92,0	
Ацеталь	53,5	91,5	
Этильаль	50,5	78,0	85,0
<i>n</i> -Пропилаль	46,0	77,5	85,0
Метоксиметоксиэтанол ^а	13,0	50,0	115,0
Ди- <i>n</i> -бутилметилаль . .		88,5	
Диметоксиметилаль ^б . .		90,0	105,0
Дибутроксиметан		80,0	83,5
1,3-Диоксалан		85,0	
Дихлорэтилметилаль . .		80,5	88,0

^а $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; результаты вычислены из расчета 1 моль воды на 1 моль соединения, после внесения поправки на количественную реакцию гидроксильной группы.

^б $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{OCH}_3)_2$.

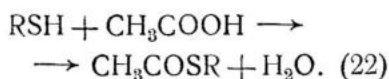
Ортоэфиры, в противоположность нормальным эфирам, пови́дному, реагировали количественно с уксусной кислотой, согласно реакции [86]:



Пять различных образцов химически чистых ортоэфиров смешивали с раствором, содержавшим 100 г трехфтористого бора на 1 л уксусной кислоты, и затем подвергали нагреванию в течение 2 час.

при 60 или 67°. При обеих температурах получались одинаковые результаты. Полученные данные приведены в табл. 115.

Меркаптаны этерифицировались при помощи раствора трехфтористого бора в уксусной кислоте в соответствии с уравнением [85]:



Порции по 8 мМ меркаптанов, растворенных в уксусной кислоте, анализировались по общему методу определения гидроксила (100 г трехфтористого бора на 1 л, нагревание в течение 2 час.

при 67°). Типичные результаты приведены в табл. 116, где помещены также для сравнения данные, полученные по методу иодометрии [87]. Подобно фенолам, тиофенол вступал в реакцию этерификации лишь частично в количестве 70%; с иодом же он реагировал в количестве 95,8% [85].

Нитрилы мешали проведению анализа, так как реагировали с водой, причем степень протекания этой реакции изменялась в зависимости от концентрации трехфтористого бора [85]. Образцы

Таблица 115

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРТОЭФИРОВ [86]

Соединение	Найденное количество, вес. %
Этилортоформиат . . .	97,6 ± 0,4
Метилортоацетат . . .	99,4 ± 0,3
Метилортопропионат . .	97,4 ± 0,0
Метилорто-н-бутират .	97,1 ± 0,0
Метилорто-н-валерианат	92,2 ± 0,3

Таблица 116

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕРКАПТАНОВ [85]

Соединение	Найденное количество, вес. %	
	метод этерификации	метод окисления иодом
Изопропилмеркаптан . . .	91,8 ± 0,2	92,2
н-Бутилмеркаптан	96,2 ± 0,3	97,9
Гептилмеркаптан	94,5 ± 0,1	94,2
Бензилмеркаптан	97,2 ± 0,2	98,4
Тиогликолевая кислота . .	92,5 ± 0,3	93,6

ацетонитрила разбавляли диоксаном и соответственно уксусной кислотой. Порции раствора в 5 мл, содержавшие по 5 мМ нитрила, обрабатывали 20 мл катализатора, содержавшего 100 г трехфтористого бора на 1 л раствора. В 20 мл содержалось 15 мМ воды (обычно 2—3 мМ воды присутствовало в безводных образцах и стандартных реактивах). После стояния в течение 1 часа

при комнатной температуре или при 60° реакция нитрилов, растворенных в диоксане, протекала в ничтожно малой степени. Однако после 2-часового стояния при 65° вода поглощалась в количестве эквивалентном 4,6% нитрила. Для растворов в кислоте соответствующие результаты составляли 1; 3,5 и 9%. При анализе образца циангидрина формальдегида по общему методу определения гидроксила с применением реактива Фишера было обнаружено 95% этого соединения, по методу же с применением хлористого ацетила — 99,5% [33]. В циангидрине ацетальдегида методом Фишера было найдено 40% этого вещества, а методом с хлористым ацетилом [88] — 99%.

Амиды или анилиды не мешали проведению анализа. Присутствие в растворе ацетамида, адипамида, ацетанилида и пропионанилида не было обнаружено этим методом.

Большинство аминов мешает тем, что влияет на активность катализатора. Однако реакция этерификации может быть проведена до конца путем уменьшения количества амина до величины, не превышающей 5 мМ, или путем увеличения концентрации катализатора (см. стр. 291).

ДРУГИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В табл. 117 представлены сравнительные данные по этерификации при комнатной температуре, полученные при исследовании

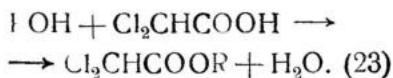
Таблица 117

ЭТЕРИФИКАЦИЯ МЕТАНОЛА

Катализатор	Продолжительность нагревания при 26 ± 2°, часы	Количество прореагировав- шего метанола
BF ₃	2	73,1 ± 0,0
	3	91,5 ± 0,2
	4	99,8 ± 0,0
H ₂ SO ₄	2	70 ± 1,0
	3	90 ± 2,0
	4	94,0 ± 1,0
H ₃ PO ₄	2	33
	3	43
	4	51

смеси, состоявшей из 5 мл раствора метанола в диоксане (4,0 г растворены в 100 мл) и 20 мл 1,47 М раствора в уксусной кислоте одного из следующих веществ: трехфтористого бора (100 г/л), серной кислоты или фосфорной кислоты.

Дихлоруксусная кислота также изучалась в качестве избирательно действующего реагента реакции этерификации [85]:



Эта сильная органическая кислота применялась непосредственно без добавления катализатора при прочих равных условиях проведения общего метода.

Образец, содержащий около 10 мэкв гидроксила, обрабатывали 20 мл дихлоруксусной кислоты, содержащей около 0,3% воды*, и затем нагревали 2 часа при $67 \pm 2^\circ$. После этого раствору давали охладиться и добавляли к нему 30 мл раствора пиридина в диоксане в отношении 1:1. (Пиридин вводили для связывания свободной кислоты; диоксан служил растворителем для образующейся соли пиридина и дихлоруксусной кислоты.)

Анализы были проведены с концентрированными образцами, которые отвешивались в мерных колбах емкостью 250 мл, а также с пробами по 5 мл растворов образцов в 100 мл диоксана или уксусной кислоты. Сравнительные результаты приведены в табл. 118.

Таблица 118

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПИРТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ [85]

Соединение	Найденное количество спирта, % (от теоретич.)		
	неразбавленный спирт	раствор в диоксане	раствор в уксусной кислоте
Этанол	$96,0 \pm 0,1$	$93,3 \pm 0,2$	$95,5 \pm 0,2$
<i>n</i> -Пропанол	$97,9 \pm 0,2$	$91,0 \pm 0,0$	$96,6 \pm 0,0$
<i>n</i> -Бутанол	$98,8 \pm 0,3$		$97,6 \pm 0,2$
Изобутанол	$96,9 \pm 0,2$	$92,7 \pm 0,2$	$95,4 \pm 0,0$
<i>трет</i> -Бутанол	$94,4 \pm 0,0$	$78,3 \pm 0,1$	$88,1 \pm 0,1$
Этиленгликоль	$68,5 \pm 0,5$		$67,6 \pm 0,4$
Глицерин	$43,0 \pm 0,5$		$51,2 \pm 0,5$
Циклогексанол	$72,4 \pm 0,3$	$64,9 \pm 0,3$	$71,2 \pm 0,2$
Бензиловый спирт	$79,2 \pm 0,2$		$78,4 \pm 0,2$
Фенол	$0,5 \pm 0,1$		$0,0 \pm 0,0$
Резорцин	$0,2 \pm 0,0$		$0,3 \pm 0,1$
Гваякол	$0,2 \pm 0,1$		$0,0 \pm 0,0$

Точность результатов, полученных при применении для реакции этерификации дихлоруксусной кислоты, была примерно такая же, как и результатов, полученных общим методом (25 г трехфтористого бора в уксусной кислоте), но воспроизводимость несколько хуже, за исключением случаев, когда в реакции участвовали бутанол или циклогексанол (см. табл. 109). Что касается фенолов, то они реагировали в незначительной степени, что позволяло при определении алифатических спиртов в присутствии ароматических вводить поправку. Это иллюстрируется данными, приведенными в табл. 119, в которой сопоставлены результаты анализов заранее известных смесей этанола и фенола, растворенных в уксусной кислоте.

* Продажная дихлоруксусная кислота содержит значительное количество воды. Содержание воды может быть легко уменьшено примерно до 0,3% при помощи перегонки.

Таблица 119

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ФЕНОЛА
С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ [85]

Взятое количество, ‰		Количество этанола, ‰	
фенол	этанол	найденное	с введенными поправками ^а
84,6	15,4	$14,8 \pm 0,3$	15,6
54,3	45,7	$44,5 \pm 0,1$	46,5
11,0	89,0	$84,0 \pm 0,1$	88,0

^а Поправка внесена с учетом того, что реакция с участием этанола проходила на 95,5‰.

В методе, основанном на применении в качестве катализатора трехфтористого бора (см. табл. 110), ошибки анализа компенсировались для смесей с высоким содержанием этанола, в результате чего получались почти количественные результаты. Для смесей же с более низким содержанием этанола лучшие результаты получались при применении дихлоруксусной кислоты.

Соединения, которые мешали при применении дихлоруксусной кислоты, мешали также и при применении раствора трехфтористого бора в уксусной кислоте. При анализах целлозольва и метилкарбитола этим методом полученные значения были равны соответственно 85,2 и 101,0%, а при анализах методами, указанными в табл. 111, — были равны соответственно 101,0 и 129,7%.

Карбонильные соединения вступали в реакцию лишь в незначительной степени. Как показал анализ, значения прореагировавших количеств для масляного альдегида, ацетона и циклогексана были равны 7,0, 0,0 и 2,9%. Соответствующие значения при применении раствора, содержавшего 25 г BF_3 в 1 л, были равны 10—20, 0 и 10% (см. табл. 113).

В некоторых случаях применение дихлоруксусной кислоты может быть полезно при определении спиртов в присутствии альдегидов. Так, например, при анализе двух смесей, в одной из которых содержалось 51,1% *n*-бутанола и 48,9% *n*-масляного альдегида, а в другой — 75,7% *n*-бутанола и 24,3% *n*-масляного альдегида, было найдено спирта соответственно 53,3 и 75,9%.

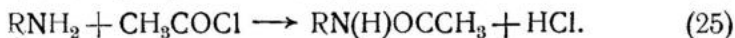
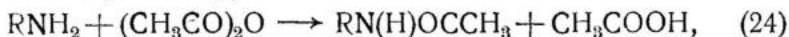
При анализе метоксиметоксиэтанола было получено среднее значение, равное 1,7% после внесения поправки на количественно протекающую реакцию гидроксильной группы. Основываясь на реакциях других спиртов (см. табл. 118), можно предположить, что реакция этерификации гидроксильной группы метоксиметоксиэтанола проходит на 95—96%. Следовательно, степень протекания мешающей реакции, вероятно, на несколько процентов выше, чем это было указано ранее.

При анализе метилаля и пропилаля были найдены значения, равные соответственно 45,5 и 35 %, что составляет около половины значения, полученного при применении общего метода (см. табл. 114).

Ортоэфиры, вероятно, вступают в реакцию почти количественно. При анализе этилортоформиата было получено значение, равное 97,6 %, а при анализе метилорто-*n*-валерианата — равное 88,6 %. Соответствующие значения, полученные с применением трехфтористого бора, были равны 97,6 и 92,2 % (см. табл. 115).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОСПИРТОВ

Первичные и вторичные аминогруппы обычно реагировали с ацетилирующими веществами в различных количествах; реакция сходна с реакцией спиртов. Первичные амины реагировали согласно следующим уравнениям:



При некоторых условиях эти реакции протекали почти до конца. Стодола [25] указал на то, что амины реагировали почти количественно с уксусным ангидридом в условиях, при которых он проводил опыты. Олсону и Фельдману [89] удалось при применении хлористого ацетила достигнуть 90 %-ной степени ацетилирования; однако для алифатических аминов были получены значительно более низкие результаты.

Методы с применением периодата [90—92] и тетрацетата свинца [93] были использованы при анализе α -алканол аминов. Согласно другому методу, имеющему ограниченное применение, аминспирт экстрагировали в виде соли хлористоводородной кислоты, свободный амин выделяли при действии окиси серебра, после чего проводили титрование стандартным раствором кислоты [94]. Этот метод дает возможность определить основные группы, но он не является специфичным для аминспиртов. Моно- и диэтанол амины анализировали путем осаждения *p*-бромбензол-сульфоновых производных [95], а триэтанол амин определяли в виде хлористоводородной соли после того, как соли моно- и диэтанол амина были экстрагированы изопропанолом [96].

При увеличении вдвое концентрации стандартного раствора катализатора при этерификации по методу Фишера Смит, Митчелу и Хоукинсу [86] удалось количественно определить гидроксильную группу в аминспиртах или в спиртах в присутствии аммиака и аминов. При этом протекала та же общая реакция [уравнение (17)] и на каждый эквивалент этерифицированной

гидроксильной группы выделялся 1 моль воды. Поскольку при реакции аминогрупп с кислотой или с трехфтористым бором не происходило образования воды, присутствие аминогруппы не мешало проведению анализа. Этот метод оказался применимым к алифатическим одноосновным и многоосновным аминспиртам вообще и к таким ароматическим соединениям, которые имеют гидроксильную группу в боковой алифатической цепи. Реакция с участием аминифенолов не протекала до конца.

Разработка метода с применением реактива Фишера

Порции по 20 мл растворов трехфтористого бора в уксусной кислоте различных концентраций добавляли к образцам тщательно очищенных моно- и диэтанолamina в количестве 10 мэкв. Смеси нагревали в течение 2 час. при 65° в соответствии с общим методом определения гидроксила. Результаты анализа представлены в табл. 120.

Таблица 120

АНАЛИЗ МОНО- И ДИЭТАНОЛАМИНА

Соединение	Концентрация BF_3 , г/л		
	50	100	200
	количество гидроксила, % (от теоретич.)		
Моноэтанолaмин . . .	38	96	99,8
Диэтанолaмин . . .	79	96	99,9

Применение более высоких концентраций катализатора, необходимых для полной этерификации соединений этого типа, приводило к образованию комплексного соединения трехфтористого бора с амином, что вызывало уменьшение эффективности катализатора. Реактив, содержащий 100 г трехфтористого бора в 1 л (т. е. обычный катализатор для определения гидроксила), полностью этерифицировал гидроксильную группу, если количество амина не превышало 5 мэкв. При анализе смеси 10 мэкв *n*-бутанола и 20 мэкв *n*-бутиламина, предварительно подвергнутой действию катализатора BF_3 (200 г в 1 л), было обнаружено только 98,3% спирта. Как показали опыты, соотношение амина и трехфтористого бора существенно влияет на ход реакции. По-видимому, концентрацию катализатора можно подобрать таким образом, чтобы обеспечить количественное протекание реакции.

Приготовление реактива

Раствор катализатора, содержащий приблизительно 200 г трехфтористого бора в 1 л ледяной уксусной кислоты, удобнее всего получать путем разведения приблизительно 420 мл (556 г) $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (см. стр. 274) ледяной уксусной кислотой до объема 1 л.

Метод анализа

Образец, содержащий до 0,1 эквивалента гидроксила, отвешивают в мерной колбе с притертой пробкой емкостью 50 мл, почти на $\frac{1}{3}$ наполненную уксусной кислотой (желательно колбу с уксусной кислотой охладить перед добавлением образца). Раствор помещают в термостат и разбавляют до метки уксусной кислотой. 5 мл раствора образца переносят в мерную колбу емкостью 250 мл. (Можно также образец, содержащий до 10 мэкв гидроксила, отвешивать непосредственно в колбе емкостью 250 мл; в этом случае в охлажденную колбу, содержащую отвешенную пробу образца, следует добавить 5 мл ледяной уксусной кислоты.) После добавления 20 мл раствора катализатора колбу закрывают и вместе с колбой, содержащей 20 мл реактива и 5 мл уксусной кислоты (контрольный опыт), помещают в водяную баню или сушильный шкаф при температуре $67 \pm 2^\circ$ на 2 часа. Затем колбы вынимают и дают им охладиться до комнатной температуры. В каждую колбу осторожно добавляют по 10 мл сухого, химически чистого пиридина, и смеси титруют реактивом Фишера.

Вводят поправки на содержание воды, присутствовавшей в уксусной кислоте, катализаторе и пиридине, и, вычитая из числа миллимолей найденной воды число миллимолей воды, первоначально присутствовавшей в образце, находят число миллиэквивалентов свободного гидроксила в образце.

Количество воды, первоначально присутствовавшей в образце, может быть определено путем титрования порции образца, растворенного в уксусной кислоте с известным содержанием воды. Если титрованию подвергается проба термостатированного раствора в уксусной кислоте, то количество воды, присутствовавшей в уксусной кислоте, можно определить путем титрования равного объема одной уксусной кислоты и затем рассчитать количество воды в объеме уксусной кислоты, фактически присутствовавшей в растворе образца (о вычислении см. стр. 278).

Результаты анализов

Результаты анализов нескольких аминокспиртов приведены в табл. 121. За исключением тщательно очищенных моно- и диэтаноламинов, другие вещества применялись для анализа без

предварительной очистки. Средняя точность и воспроизводимость составляли в среднем около $\pm 0,3\%$, в хорошем соответствии с точностью результатов, полученных при применении общего метода определения гидроксила.

Таблица 121

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОСПИРТОВ [86]

Соединение	Найденное количество, вес. %		
	аминоспирт ^a	вода	всего
Моноэтаноламин	(6) $93,8 \pm 0,1$	0,1	99,9
Диэтаноламин	(4) $99,9 \pm 0,1$	0,0	99,9
Триэтаноламин	(4) $99,9 \pm 0,1$	0,0	99,9
Диизопропаноламин	(2) $100,1 \pm 0,1$	0,7	100,8
Триизопропаноламин	(2) $95,0 \pm 0,4$	0,2	95,2
2-Амино-2-метил-1-пропанол	(4) $99,6 \pm 0,2$	0,3	99,9
Оксиэтилэтилендиамин	(2) $97,8 \pm 0,3$	0,6	98,4
2-Амино-2-метил-1,3-пропандиол	(4) $99,5 \pm 0,4$	0,0	99,5
2-Амино-2-этил-1,3-пропандиол	(4) $89,9 \pm 0,5$	0,4	90,3
2-Амино-1-бутанол	(4) $96,5 \pm 0,3$	1,6	98,1
Три-(оксиметил)-аминометан	(4) $99,2 \pm 0,2$	0,4	99,6
Этилфенилэтаноламин	(2) $96,7 \pm 0,2$	0,4	97,1

^a В скобках указано число отдельных определений.

Данные табл. 121 свидетельствуют о возможности применения этого метода к алифатическим аминоспиртам, содержащим первичные, вторичные и третичные амино- и гидроксильные группы. Вещества, при анализе которых общая сумма оказалась меньше, чем 100%, вероятно, содержали примеси, не имевшие в своем составе гидроксильных групп. Аминофенолы, подобно фенолам, анализированным общим методом, вступали в реакцию только частично; реакция *m*-аминофенола протекала только на 40%.

Что касается мешающего действия со стороны других функциональных групп, то все, что было сказано при обсуждении общего метода определения спиртового гидроксила (стр. 283), в равной степени относится и к рассмотренному методу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benedikt R., Ulzer F., Chem.-Ztg., **18**, 468 (1887).
2. Lewkowitsch J., J. Soc. Chem. Ind., **9**, 842 (1890); **16**, 503 (1897).
3. Verley A., Bölsing F., Ber., **34**, 3354 (1901).
4. André E., Bull. soc. chim., (4), **37**, 335 (1925).
5. West E. S., Hoagland C. L., Curtis G. H., J. Biol. Chem., **104**, 627 (1934).

6. Kaufmann H. P., *Fette und Seifen*, **4**, 150 (1937).
7. Norman W., Schildknecht E., *Fettechem. Umschau*, **40**, 194 (1933).
8. Hafner P. G., Swinney R. H., West E. S., *J. Biol. Chem.*, **116**, 691 (1936).
9. Ogg C. L., Porter W. L., Willits C. D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 394 (1945).
10. Delaby R., Sabetay S., *Bull. soc. chim.*, (5), **2**, 1716 (1935).
11. Marks S., Morrell R. S., *Analyst*, **56**, 428 (1931).
12. Petersen V. L., West E. S., *J. Biol. Chem.*, **74**, 379 (1927).
13. Leman A., *Compt. rend.*, **214**, 84 (1942); *Bull. soc. chim.*, (5), **10**, 235, (1943).
14. Freed M., Wynne A. M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 278 (1936).
15. Malm C. J., Genung L. B., Williams R. F., Jr., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 935 (1942).
16. Pohle W. D., Mehlenbacher V. C., *Oil and Soap*, **23**, 48 (1946).
17. Wilson H. C., Hughes W. C., *J. Soc. Chem. Ind.*, **58**, 74 (1939).
18. Shaefer W. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 449 (1937).
19. Moore J. C., Blank E., *Oil and Soap*, **20**, 178 (1943).
20. Poznanski S., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 981 (1928).
21. Саггир И. Н., Фролова Р. А., *Синтетический каучук*, **5**, 17 (1936).
22. Brignall T. W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 166 (1941).
23. Jones J. S., Fang S. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 130 (1946).
24. Leman A., *Compt. rend.*, **202**, 579 (1936); *Ann. chim.*, **9**, 357 (1938).
25. Stodola F. H., *Mikrochemie*, **21**, 180 (1937).
26. Petersen J. W., Hedberg R. W., Christensen B. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 225 (1943).
27. Steiner C., *Chem.-Ztg.*, **59**, 795 (1935).
28. Verley A., *Bull. soc. chim.*, (4), **43**, 469 (1928).
29. Leman A., *Compt. rend.*, **205**, 357 (1939); *Bull. soc. chim.*, (5), **7**, 105 (1940).
30. Glitchitch L. S., Naves Y. R., *Chimie et industrie*, **29**, 1024 (1933).
31. Elving P. J., Warshowsky B., *Ing. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **19**, 1006 (1947).
32. Adam F., *Chem. Zentr.*, **1899**, I, 1226.
33. Smith D. M., Bryant W. M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 61 (1935).
34. Kaufmann H. P., Funke S., *Ber.*, **70**, 2549 (1937).
35. Schicktanz S. T., Etienne A. D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 390 (1939).
36. Christensen B. E., Pennington L., Dimick P. K., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 821 (1941).
37. Christensen B. E., Pennington L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 54 (1942).
38. Grün A., Wirth T., *Z. deut. Öl- und Fett-Ind.*, **41**, 145 (1921).
39. Raymond E., Bouvetier E., *Compt. rend.*, **209**, 439 (1939).
40. Церевитинов Ф., *Ber.*, **40**, 2023 (1907); *Z. anal. Chem.*, **52**, 729 (1913).
41. Williams R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1819 (1936).
42. Braude E. A., Stern E. S., *J. Chem. Soc.*, **1946**, 404.
43. Чугаев Л., *Ber.*, **35**, 3912 (1902).
44. Hibbert H., Sudborough J. J., *J. Chem. Soc.*, **85**, 933 (1904).
45. Hollyday W., Cottle D. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 774 (1942).
46. Sermats B., *Rev. gén. mat. plastiques*, **12**, 165, 167 (1936).
47. Sabetay S., *Compt. rend.*, **203**, 1164 (1936).
48. Koppeschaar W. F., *Z. anal. Chem.*, **15**, 233 (1876).
49. Day A. R., Taggart W. T., *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 545 (1928).
50. Kaplan D., *Chemistry and Industry*, **1944**, 244.
51. Bielenberg W., Kuhn W., *Z. anal. Chem.*, **126**, 88 (1943).
52. Schryver S. B., *J. Soc. Chem. Ind.*, **18**, 553 (1899).

53. Naves Y. R., *Helv. Chim. Acta*, **28**, 278 (1945).
54. Prunier L., *Z. anal. Chem.*, **35**, 218 (1896).
55. Mitchell H. K., Williams R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 273 (1938).
56. Fischer W. M., Schmidt A., *Ber.*, **B57**, 693 (1924); **B59**, 679 (1926).
57. Skrabal R., *Z. anal. Chem.*, **119**, 222 (1940).
58. Herzog R. D., *Ann.* **351**, 263 (1907).
59. Barendrecht H. P., *Z. anal. Chem.*, **52**, 167 (1913).
60. Semichon L., Flanzy M., *Compt. rend.*, **195**, 254 (1932).
61. Landsberg G., *Z. physiol. Chem.*, **41**, 505 (1904).
62. Chabot G., *Bull. soc. chim. Belg.*, **34**, 328 (1925).
63. Johnson M. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **4**, 20 (1932).
64. Werkmann C. H., Osburn O. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 387 (1931).
65. Kozelka F. L., Hine C. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 905 (1941).
66. Шаталов В. П., Лапшинов И. И., *Синтетический каучук*, **5**, 38 (1936).
67. Thorpe T. E., Holmes J., *J. Chem. Soc.*, **85**, 1 (1904).
68. Boorman E. J., *Analyst*, **64**, 791 (1939).
69. Benedict F. G., Norris R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 293 (1898).
70. Курилов Б., *Ber.*, **30**, 741 (1897).
71. Durodie J., Rocleus E., *Bull. soc. chim. (5)*, **10**, 169 (1943).
72. Алексеева М. В., *ЖОХ*, **5**, 1324 (1935).
73. Malaprade L., *Compt. rend.*, **186**, 382 (1928); *Bull. soc. chim. (4)*, **43**, 683 (1928); *Bull. soc. chim. (5)*, **1**, 833 (1934).
74. Fleury P., Lange J., *J. pharm. chim.*, **17**, 196 (1933).
75. Allen N., Charbonnier N. Y., Coleman R. M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 384 (1940).
76. Price C. C., Kroll H., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2726 (1938).
77. Jackson E. L., Hudson C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 994, 2049 (1937); **61**, 959, 1530 (1939).
78. Reinke R. C., Luce E. N., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 244 (1946).
79. Criegee R., *Ber.*, **64**, 260 (1931).
80. Criegee R., Büchner E., *Ber.*, **73**, 563 (1940).
81. Bowlus H., Nieuwland J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3835 (1931).
82. Hinton H. D., Nieuwland J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2017 (1932).
83. Hennion G. F., Hinton H. D., Nieuwland J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2857 (1933).
84. Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., Smith D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1 (1940).
85. Mitchell J., Jr., Smith D. M., неопубликованные данные.
86. Smith D. M., Mitchell J., Jr., Hawkins W., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 715 (1944).
87. Kimball J. W., Kramer R. L., Reid E. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1199 (1921).
88. Mitchell J. Jr., Hawkins W., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 777 (1945).
89. Olson V. R., Feldman H. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2003 (1937).
90. Nicolet B. H., Shinn L. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1615 (1939).
91. Jones J. H., *J. Assoc. Official Agr. Chemists*, **27**, 462 (1944).
92. Burmaster C. F., *J. Biol. Chem.*, **165**, 1 (1946).
93. Leonard N. J., Rebenstorf M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 49 (1945).
94. Jones J. H., *J. Assoc. Official Agr. Chemists*, **27**, 309 (1944).
95. Shupe I. S., *J. Assoc. Official Agr. Chemists*, **26**, 754 (1941).
96. Eastland C. J., Evers N., West T. F., *Analyst*, **62**, 261 (1937).

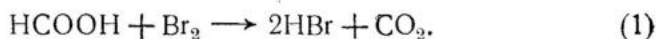
Глава X

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

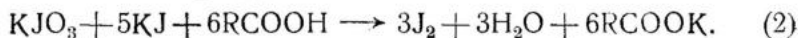
МЕТОДЫ АНАЛИЗА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Наиболее распространенный и наиболее быстрый метод определения кислот основан на нейтрализации кислоты сильной щелочью — обычно едким натром. Для неводных смесей, содержащих легко гидролизующиеся сложные эфиры или альдегиды, метилат натрия является более удобным реактивом; в почти безводной среде реакции гидролиза или конденсации не мешают проведению анализа. Однако эти реактивы не позволяют определить один тип соединения, образующего водородные ионы в присутствии другого. Такое определение возможно, если константы ионизации двух кислот значительно отличаются друг от друга, как, например, в случае сильной неорганической кислоты и обычной карбоновой кислоты (иногда при анализе необходимо проводить потенциометрическое титрование). Титрование одной кислоты в присутствии другой может давать неточные результаты в тех случаях, когда обе кислоты близки по их силе или когда концентрация одной из кислот мала по сравнению с концентрацией другой.

В ограниченном числе случаев полезны методы окисления, в частности для низших жирных кислот. Так, например, муравьиная кислота может быть определена путем окисления перманганатом калия [1], окисью ртути [2], ацетатом окисной ртути [3, 4] и бромом [5]:



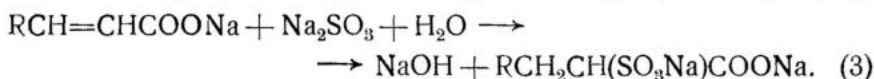
При определении гликолевой кислоты, некоторых двухосновных [7] кислот и аминокислот [8] можно применить иодометрический метод Кольтгофа [6]:



Обычно к смеси иодата с иодидом добавляют избыток тиосульфата натрия и затем после окончания реакции избыток оттитровывают стандартным раствором иода.

Избирательное окисление перманганатом калия пропионовой кислоты с образованием щавелевой кислоты послужило основой для определения этой кислоты в присутствии уксусной и муравьиной кислот [9]. В некоторых случаях для определения ненасыщен-

ных кислот применяется реакция с участием сульфита натрия [10]:



Митчел, Смит и Брайант [11] описали метод определения карбоксильной группы, отличный от метода алкалиметрии, который основан на следующей реакции:



Эта реакция идентична реакции, применяемой для определения спиртового гидроксила (см. гл. IX). Почти стехиометрическое превращение значительного числа органических кислот с образованием соответствующих эфиров и воды достигалось применением большого избытка метанола и трехфтористого бора в качестве этерифицирующего катализатора (Ньюланд с сотрудниками нашел, что трехфтористый бор является эффективным катализатором реакции этерификации; см. гл. IX). Поскольку на каждый эквивалент этерифицированной карбоксильной группы образуется 1 моль воды, разность между количеством воды, определенным по методу Фишера, и количеством воды, первоначально присутствовавшей в смеси, является мерой содержания органической кислоты. На результаты определения по этому методу не оказывает никакого влияния присутствие легко гидролизующихся сложных эфиров или неорганических кислот (за исключением серной кислоты), и метод дает очень точные результаты в присутствии больших количеств воды. Требуемая аппаратура очень проста: весь анализ, включая этерификацию и титрование, может быть выполнен в мерных колбах с притертыми пробками.

Этот метод этерификации применим ко всем алифатическим кислотам, в том числе к кислотам с разветвленной цепью, а также к ароматическим кислотам, имеющим карбоксильную группу в боковой алифатической цепи. Ароматические кислоты, содержащие карбоксильную группу, присоединенную к кольцу, не реагируют количественно. Аминокислоты, гетероциклическая фурановая кислота и алициклическая камфарная кислота, для которой наблюдаются стерические препятствия, также не реагируют количественно.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТИВА ФИШЕРА

Предварительные опыты, аналогичные опытам по этерификации метанола, были проведены с синтетической смесью, состав которой указан в табл. 122.

После разбавления метанолом до 250 мл смесь оставляли стоять при температуре $25 \pm 3^\circ$, в результате чего образовыва-

Таблица 122

СОСТАВ ИСХОДНОЙ СМЕСИ, ПРИМЕНЕННОЙ В ОПЫТАХ,
РЕЗУЛЬТАТЫ КОТОРЫХ ПРЕДСТАВЛЕНЫ В ТАБЛ. 123

Компоненты смеси	Количество	
	вес, %	объем, мл
Уксусная кислота .	17,7	1,0
Метилацетат	15,7	1,0
Метанол	13,3	1,0
Вода	21,3	} 2,5 (BF ₃ · 2,5H ₂ O)
Трехфтористый бор .	32,0	
Всего . .	100,0	

лось дополнительное количество метилацетата за счет уксусной кислоты и метанола; это было установлено по данным титрования образовавшейся воды реактивом Фишера [12]. Порции по 5 мл оттитровывались через различные промежутки времени; данные опытов представлены в табл. 123.

Таблица 123

ЭТЕРИФИКАЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ [12]

Время, протекавшее после смешения реагирующих веществ	Найденное количество воды, мг		Количество прореагировавшей уксусной кислоты, вес. % ^а
	всего	с поправкой на свободную воду	
5 мин.	156,6	16,8	9,5
	162,9	23,1	13,1
	164,7	24,9	14,1
1 час.	171,1	31,3	17,7
	170,8	31,0	17,5
2 часа	171,9	32,1	18,2
18 час.	170,2	30,4	17,2
	170,9	31,1	17,6

^а Количество уксусной кислоты в исходной смеси равно 17,7%.

Основываясь на этих данных, можно считать, что реакция заканчивалась полностью менее чем в 1 час при комнатной температуре. Для удобства работы был приготовлен раствор, который содержал 100 г трехфтористого бора на 1 л метанола. При изучении кинетики реакции с участием жирной кислоты последнюю брали в количестве примерно 10 экв и добавляли 10 или

20 мл раствора катализатора; условия проведения опытов указаны в табл. 124.

Таблица 124

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ [12]

Кислота	Степень этерификации, % (от теоретич.)					
	10 мл раствора катализатора			20 мл раствора катализатора		
	1 час, 27°	0,5 часа, 60°	1 час, 60°	1 час, 27°	2 часа, 27°	1 час, 60°
Муравьиная . . .				98,5	99,5	99,5
Уксусная . . .	100	100	100	100	100	100
Пропионовая . . .	100	99	100	100	100	100
<i>n</i> -Масляная . . .		99,5		98,5	99,5	100
Изомасляная . . .		96,5		99	100	100
<i>n</i> -Капроновая . . .		94		99	100	100

РЕАКТИВЫ

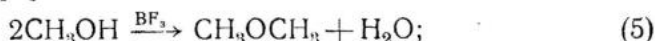
Раствор, содержащий около 100 г трехфтористого бора на 1 л, готовят путем разбавления метанолом 150 мл (195 г) $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ до 1 л.

Вместо вышеуказанного катализатора можно применить также соединение трехфтористого бора с эфиром. Реакция этерификации с участием уксусной и триметилуксусной кислот протекала на 99% при применении раствора, содержащего 37,5 г трехфтористого бора на 250 мл (150 г/л). Этот раствор был приготовлен путем разбавления примерно 70 мл (75,8 г) соединения $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ сухим метанолом до 250 мл; при стоянии он темнел.

Для опытов также применяют технический диоксан и химически чистый пиридин (каждый с содержанием менее 0,1% воды).

Запасное количество катализатора $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ готовят таким же способом, как и катализатора $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (см. гл. IX). Около 770 г (975 мл) химически чистого метанола взвешивают с точностью до 1 г в 2-литровой трехгорлой склянке (установка показана на рис. 42); в этом случае ледяную баню, окружающую склянку, наполняют льдом сразу. При работающей мешалке осторожно открывают вентиль баллона, содержащего трехфтористый бор, и струю газа регулируют таким образом, чтобы пары не выходили через холодильник. Трехфтористый бор поглощается с большей скоростью в спирте, чем в уксусной кислоте, и это позволяет быстрее провести реакцию присоединения. После того как все количество BF_3 , содержащегося в баллоне (вес баллона 0,8 кг), будет введено в реакцию, склянку вынимают и вновь взвешивают; привес равен количеству поглощенного трех-

фтористого бора. Обыкновенно требуется около 86 г (125 мл) метанола, для того, чтобы получить концентрацию реактива, соответствующую формуле $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Раствор сохраняют в узкогорлой склянке, закрытой резиновой пробкой. Это соединение менее устойчиво, чем комплексное соединение с уксусной кислотой. Метанол медленно дегидратируется с образованием диметилового эфира:



концентрация воды в реактиве становится недопустимо большой только через несколько месяцев.

ОБЩИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Образец, содержащий до 160 мэкв кислоты (общее количество кислоты и воды не должно превышать 300 мэкв; большее количество воды неудобно для титрования), взвешивают в мерной колбе с притертой пробкой емкостью 100 мл, примерно на $\frac{1}{3}$ наполненной техническим диоксидом. Смесь доводят до метки путем прибавления дополнительного количества диоксида. В тех случаях, когда пробы отбирают для анализа не одновременно, смесь сохраняют в термостате при комнатной температуре. 5 мл диоксидового раствора переносят в мерную колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл.

Иногда более удобно взвешивать образец, содержащий около 8 мэкв кислоты (но не более 15 мэкв кислоты и воды) непосредственно в мерной колбе емкостью 250 мл; это позволяет избежать применения диоксида при анализе образца и в контрольном опыте. Твердые органические кислоты обычно не переводят предварительно в раствор, так как они плохо растворимы в диоксиде. В тех случаях, когда содержание воды в образце известно или определено отдельно, в качестве растворителя может быть применен метанол.

После добавления 20 мл раствора катализатора неплотно закрытую колбу помещают в водяную баню при $60 \pm 1^\circ$. Пробку на момент вынимают для выравнивания давления, затем колбу плотно закрывают и раствор нагревают в течение 1 часа. По истечении этого времени колбу вынимают из водяной бани и дают ей охладиться до комнатной температуры. Осторожно добавляют 5 мл химически чистого пиридина, и смесь титруют реактивом Фишера. Параллельно с этим проводят по крайней мере один контрольный опыт, при котором исследуют смесь из 20 мл раствора катализатора, 5 мл пиридина и 5 мл диоксида, если в опыте с образцом был применен диоксид.

Если титрование проводят без пиридина, то после добавления нескольких миллилитров реактива Фишера устанавливается неверная конечная точка. В этот момент, в отличие от тех случаев, когда применяют раствор катализатора в уксусной кислоте, в растворе не наблюдается протекания мешающей реакции, и титрование может быть продолжено беспрепятственно до конца.

Однако, за исключением тех случаев, когда в образце присутствует около 50 мг воды, преждевременно появившаяся окраска иногда не исчезает при дальнейшем титровании. Добавление пиридина до начала титрования устраняет возможность установления неверной конечной точки. При отсутствии пиридина следует добавить дополнительное количество воды к раствору катализатора, чтобы общее количество воды в смеси, исследуемой в контрольном опыте, довести примерно до 50 мг.

После введения поправки на содержание воды в диоксане, катализаторе и пиридине, разность между числом миллимолей воды, присутствующей после окончания реакции и первоначально присутствовавшей, равна числу миллиэквивалентов свободного карбоксила в образце.

Количество воды, первоначально содержащейся в образце, может быть найдено путем титрования 5 мл раствора его в диоксане реактивом Фишера. Должна быть введена поправка на содержание воды в самом диоксане, так как эта величина обычно довольно значительна. При введении поправки вычисляют объем диоксана во взятой пробе; он равен разности между полным объемом раствора и объемом взятого концентрированного образца; изменением объема при смешении пренебрегают.

Ниже приведен типичный пример анализа с вычислениями. Навеска 8,6354 г триметилуксусной кислоты (мол. вес 102,1) была разбавлена до 100 мл диоксаном. Пробы по 5 мл, применявшиеся для анализа, содержали приблизительно по 0,4 мл (0,4318 г) образца и по 4,6 мл диоксана.

Раствор	Реактив Фишера (0,1566 ММ воды на 1 ММ. ММ)	Найденное количество воды, ММ	
		всего	с введенными поправками
Диоксан (5 ММ)	3,2	(a) 0,50	(a') 0,46 на 4,6 ММ диоксана
Раствор образца (5 ММ) . .	3,5	(b) 0,55	(b') 0,09 = (b - a') эквивалентно 0,4% H ₂ O
Диоксан (5 ММ) + катализатор (20 ММ) ^a (контрольный опыт)	16,3	(c) 2,55	(c') 2,5 = (c - a + a')
Раствор образца (5 ММ) + катализатор (20 ММ) ^a	43,5	(d) 6,81	(d') 4,21 = [d - (c' + b')]

$$\frac{4,21 \cdot 102,1}{1000 \cdot 0,4318} \cdot 100 = 99,6\% \text{ триметилуксусной кислоты.}$$

$$\text{Всего } 99,6\% + 0,4\% = 100,0\%.$$

^a Плюс 5 ММ пиридина.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ

Экспериментальные результаты, полученные для некоторых химически чистых органических кислот, приведены в табл. 125. Как показывает сравнение с данными алкалиметрического титрования, средняя точность и воспроизводимость составляют примерно $\pm 0,3\%$.

Таблица 125

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ [11, 12]

Кислота «	Найденное количество кислоты, вес. (титрование ^а щелочью)	Найденное количество с применением реактива Фишера, вес. %		
		кислота а	вода	всего
Муравьиная		(6) $97,2 \pm 0,2$	2,2	99,4
Уксусная		(2) $99,6 \pm 0,2$	0,3	99,9
Пропионовая		(2) $99,8 \pm 0,1$	0,2	100,0
Малоновая	97,6	(2) $97,2 \pm 0,3$	2,1	99,3
n-Масляная	99,5	(8) $99,5 \pm 0,4$	0,5	100,0
Изомасляная	99,5	(6) $99,7 \pm 0,2$	0,5	100,2
Янтарная		(2) $99,1 \pm 0,5$	0,7	99,8
dI-Метилэтилуксусная	95,2	(2) $95,1 \pm 0,0$	0,7	95,8
Триметилуксусная		(2) $99,6 \pm 0,0$	0,4	100,0
Глутаровая	97,3	(3) $97,7 \pm 0,2$	0,9	98,6
n-Капроновая	99,1	(6) $99,3 \pm 0,3$	0,4	99,7
Адипиновая	99,2	(2) $99,0 \pm 0,1$	0,1	99,1
Лауриновая	98,6	(2) $98,9 \pm 0,1$	0,0	98,9
Стеариновая		(4) $100,3 \pm 0,1$	0,0	100,3
Олеиновая	99,5	(2) $99,2 \pm 0,0$	0,5	99,7
Линолевая	98,2	(2) $96,5 \pm 0,5$	1,2	97,7
Циклогексанкарбоновая	98,4	(2) $98,3 \pm 0,1$	0,1	98,4
Циклогексилуксусная	99,4	(3) $99,3 \pm 0,2$	0,0	99,3
Фенилуксусная		(2) $100,0 \pm 0,2$	0,0	100,0
Коричная		(2) $99,7 \pm 0,3$	0,0	99,7

^а В скобках указано число отдельных определений.

Этот метод был успешно применен для анализа ряда сложных смесей. Результаты анализов смесей, содержавших трехфтористый бор и фтористый водород, приведены в табл. 126 [12].

О влиянии концентрации катализатора в случае камфарной, фенхоловой, фурановой и некоторых ароматических кислот при нагревании в течение 1 часа при 60° можно судить на основании данных, представленных в табл. 127.

При замене метанола в растворе катализатора гликолем в одном случае и диизопропилкарбинолом в другом случае, при сохранении неизменными остальных условий общего метода

Таблица 126

АНАЛИЗ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОРИСТЫЙ БОР И ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД

Компоненты смеси	№ смеси			
	1	2	3	4
	найденное количество, вес. %			
Фтористый водород . . .	0,0	0,6	1,4	0,0
Трехфтористый бор . . .	57,5	33,1	65,0	59,0
Вода	$33,0 \pm 0,2$	$20,0 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,0$	$9,6 \pm 0,1$
Кислота ^а	$9,0 \pm 0,1$	$27,5 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$28,2 \pm 0,3$
Сложный эфир ^б	0,0	18,3	6,1	2,8
Спирт ^в	$0,0 \pm 0,0$	$0,2 \pm 0,1$	$16,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$
Всего . . .	99,5	99,7	100,0	100,7

^а Уксусная или пропионовая кислота.^б Метилацетат или этилпропионат.^в Метанол или этанол; анализ методом определения гидроксила, описанным в гл. IX.

Таблица 127

ЭТЕРИФИКАЦИЯ КИСЛОТ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ КАТАЛИЗАТОРА [11, 12]

Кислота	Концентрация BF_3^a , г/г		
	100	200	300
	степень этерификации, %		
Бензойная	58	93	$98,5 \pm 0,3$
Салициловая	18	46	67
Анисовая			88,5
Ортофталевая	44		88
Терепталевая	10^b		25^b
Камфарная	40		46
Фурановая	34	52	83
Фенхоловая	$81,9 \pm 0,1$		

^а Катализатор, применяемый при общем методе.^б Образец нерастворим в этерифицирующем реактиве.

(в частности, концентрации трехфтористого бора) степень протекания реакции с бензойной кислотой увеличивалась до 75% в гликолевом растворе и уменьшалась до 16% в диизопропиловом растворе [11].

Понижение концентрации катализатора оказывало лишь небольшое влияние на этерификацию некоторых алифатических кислот, но значительно снижало степень протекания реакции в случае ароматических, гетероциклических кислот и камфарной кислоты. Экспериментальные результаты приведены в табл. 128.

Таблица 128

ЭТЕРИФИКАЦИЯ КИСЛОТ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАСТВОРОВ
КАТАЛИЗАТОРА НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ [11]

Кислота	Концентрация ВР ₃ , г/л			
	25		50	
	степень этерификации, %			
	1 час, 26°	1 час, 60°	1 час, 26°	1 час, 60°
Муравьиная	96,9 ± 0,1	97,7 ± 0,0	97,7 ± 0,0	99,8 ± 0,1
Уксусная	98,8 ± 0,0	98,8 ± 0,0	99,1 ± 0,2	
Изомасляная	96,2 ± 0,0	99,0 ± 0,2	98,9 ± 0,2	
Триметилуксусная	31,7 ± 0,0	95,8 ± 0,3	52,9 ± 0,0	96,5 ± 0,3
n-Капроновая	98,6 ± 0,0	99,1 ± 0,3	6,2 ± 0,0	52,5 ± 0,3
Олеиновая	95,6 ± 0,0			
Стеариновая	100,3 ± 0,0			
Янтарная	87,6 ± 0,6			
Камфарная	1,3 ± 0,5			
Бензойная	1,4 ± 0,8	34,9 ± 0,3	1,1 ± 0,5	18,4
Салициловая	0,0 ± 0,6	8,4 ± 0,0	1,1 ± 0,5	
Фурановая	0,9 ± 0,3			

Легкость этерификации стеариновой кислоты, повидимому, является исключением. Лауриновая кислота этерифицировалась только на 79% после 1 часа стояния при 26° и при концентрации катализатора 25 г на 1 л. Эта кислота, содержащая 12 углеродных атомов, реагировала до некоторой степени и в присутствии менее концентрированных растворов катализатора, причем реакция протекала на 70 и 40% при концентрации катализатора соответственно 15 и 5 г на 1 л. Было сделано предположение, что алифатические и ароматические кислоты ведут себя в смеси таким же образом, как и в чистом виде (см. табл. 128), и в связи с этим были проанализированы смеси известного состава из уксусной и бензойной и из уксусной и салициловой кислот; при опытах применяли раствор катализатора с концентрацией 25 г на 1 л. Смеси оставляли при комнатной температуре на 1 час. Полученные результаты представлены в табл. 129; они подтверждают вышеуказанное предположение. Можно ожидать, что многие другие смеси алифатических и ароматических кислот будут вести себя, как вышеуказанные смеси. Метод, основанный на применении разбавленного раствора катализатора, может быть

Таблица 129

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОЙНОЙ
ИЛИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ [11]

Компоненты смеси	Взятое количество кислоты, вес. %		Найденное ко- личество уксус- ной кислоты ^а , вес. %
	аромати- ческая	уксусная	
Уксусная и бензойная кис- лоты	98,6	10,4	12,6 ± 0,0
	50,8	49,2	50,1 ± 0,1
	11,8	88,2	88,1 ± 0,1
Уксусная и салициловая кис- лоты	91,3	8,7	9,0 ± 0,0
	47,1	52,9	52,9 ± 0,0
	11,7	88,3	87,7 ± 0,1

^а Никаких поправок на основании данных табл. 110 не было внесено.

Таблица 130

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ДРУГИЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ [11, 12]

Кислота	Найденное количество кислоты, вес. % (титрование щелочью)	Найденное количество (с применением реактива Фишера), вес. %		
		кислота ^а	вода	всего
Гликолевая	99,9	(4) 99,6 ± 0,2	0,0	99,6
α-Оксизомасляная	97,6	(4) 97,9 ± 0,5	0,1	98,0
Винная	94,5	(4) 94,3 ± 0,5	0,1	94,4
Рицинолесиновая ^б	58,3	(4) 58,4 ± 0,5	1,8	60,2
Монохлоруксусная	98,8	(3) 99,0 ± 0,2	0,2	99,2
Дихлоруксусная	99,0	(2) 98,8 ± 0,2	0,2	99,0
Трихлоруксусная	93,6	(4) 91,5 ± 0,2	0,6	92,1
Дигликолевая		(4) 93,2 ± 0,3	6,4	99,6
α, α'-Тиодигликолевая	96,9	(2) 96,9 ± 0,1	1,3	98,1
β, β'-Тиодипропионовая	99,0	(2) 100,6 ± 0,2	0,2	100,8
2,4-Дихлорфеноксиуксусная	99,0	(2) 99,0 ± 0,0	0,5	99,5

^а В скобках указано число отдельных определений.^б Технический сорт; все другие вещества — химически чистые.использован для анализа других смесей с учетом поведения чи-
стых кислот на основании данных табл. 128.

ВЕЩЕСТВА, МЕШАЮЩИЕ ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗА

Как показали исследования, сложные эфиры, ацетали, амиды,
нитрилы, ненасыщенные спирты и ненасыщенные углеводороды
не мешают проведению анализа [11]. В условиях, применяемых

при общем методе (100 г трехфтористого бора на 1 л катализатора, 1 час при 60°), было установлено, что в реакцию не вступают метилформиат, ацеталь, ди-*n*-бутилформальдегид, метилаль, формамид, ацетонитрил, адипонитрил, аллиловый спирт и анилин. Не мешает также присутствие ряда функциональных групп, что было продемонстрировано при анализе карбоновых кислот (табл. 130).

Некоторые классы органических кислот в условиях проведения этого метода реагировали не полностью. Бензиловая кислота (C_6H_5)₂C(OH)COOH, которая должна была бы этерифицироваться как алифатическая кислота, реагировала только на 45%, в то время как лимонная кислота $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$ этерифицировалась почти на 92%.

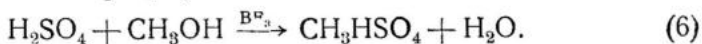
Аминокислоты не реагируют полностью в условиях общего метода; возможно, что это объясняется уменьшением активности под действием аминогруппы. В некоторых случаях повышение концентрации трехфтористого бора до 300 г на 1 л метанола оказывалось достаточным, чтобы вызвать почти количественную этерификацию в течение 1 часа при нагревании до 70° [12]. Результаты, полученные для некоторых аминокислот с применением 20 мл раствора катализатора, представлены в табл. 131.

Таблица 131

ЭТЕРИФИКАЦИЯ АМИНОКИСЛОТ [12]

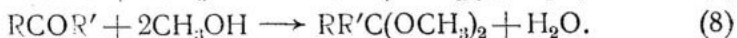
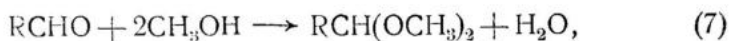
Соединение	Количество, мм	Растворитель	Концентрация BF ₃ , г/г	Условия проведения опыта		Степень этерификации, %
				часы	°C	
Глицин	10	Диоксан	100	1	60	30
"	5	"	200	1	65	87
"	10	"	200	1	65	80
"	5	"	300	1	65	97,2±0,1
"	10	"	300	1	65	95,3
"	10	"	300	2	65	100,0±0,3
"	10	"	300	1	70	99,8±0,2
"	10	"	300	2	70	98
"	10	Без растворителя	300	1	70	100,0±0,5
Глутаминовая кислота	10	" "	300	1	70	99,0±0,5
Лейцин	10	" "	300	1	70	92,7
Иминодиуксусная кислота	10	" "	100	1	60	44
То же	10	" "	300	1	70	92
Хлоргидрат бетаина	10	" "	300	1	70	82
Аланин	10	" "	300	1	70	96,7±0,2
Нитрилотриуксусная кислота	10	" "	100	1	60	58,5

Как показали опыты, бензолсульфоновая, фосфорная и хлористоводородная кислоты не мешают проведению анализа. Что касается серной кислоты, то она этерифицировалась при действии раствора катализатора [11]:



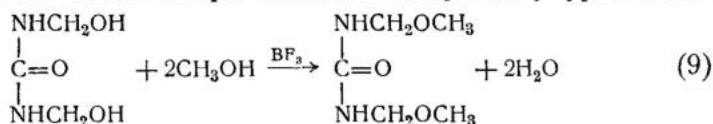
При концентрации катализатора 100 г на 1 л эта реакция при комнатной температуре за 1—2 часа протекала почти на 25%. Количественно она протекала через 1 или 2 часа при 60°. Борная кислота реагировала стехиометрически с метанолом реактива Фишера даже при отсутствии растворителя с образованием 3 молей воды в расчете на 1 моль кислоты [11] (см. гл. VIII).

Альдегиды и кетоны реагировали с метанолом, содержащимся в растворе катализатора, повидимому, с образованием ацеталей и кеталей [11]:



Реакция со всеми изученными альдегидами (формальдегид, 2-этил-1-гексанал, бутиральдегид) протекала стехиометрически, так что могли быть введены соответствующие поправки. При применении общего метода реакция циклогексанона практически протекала полностью (95%); однако другие кетоны реагировали только частично. Для ацетона и этилизопропилкетона были получены значения соответственно 48 и 13%. Попытки превратить карбонильные соединения в циангидрины путем обработки раствором цианистого водорода в диоксане (см. гл. V) перед прибавлением трехфтористого бора в метанольном растворе не дали хороших результатов. Хотя карбонильная группа очень эффективно стабилизировалась, последующая этерификация органической кислоты была неполной. При анализе смеси из 75% масляной кислоты и 25% масляного альдегида после такой обработки было обнаружено 65% кислоты [12]. Попытки удалить карбоксильное соединение в виде оксима также не были удачными. Раствор, содержащий 50% ацетона и 50% уксусной кислоты, был сперва обработан хлористым гидроксиламмонием в соответствии с общим методом определения карбонильной группы (см. гл. XII); затем к смеси добавляли катализатор, содержащий 100 г трехфтористого бора на 1 л метанола, и смесь нагревали в течение 1 часа при 60°. При внесении поправки на количественно протекающую реакцию с участием карбонильных соединений, при которой на 1 моль ацетона образуется 1 моль воды, найденное по разности количество воды было эквивалентно 40% уксусной кислоты по отношению к исходному образцу [12].

Диметилолмочевина, повидимому, реагировала с метанолом карбоксильного катализатора согласно следующему уравнению:



В условиях общего метода анализа найденное по разности после реакции число миллимолей воды было приблизительно эквивалентно числу миллимолей формальдегида, присутствовавшего в образце (табл. 132).

Таблица 132

РЕАКЦИЯ ДИМЕТИЛОЛМОЧЕВИНЫ С МЕТАНОЛОМ, СОДЕРЖАЩИМСЯ
В РАСТВОРЕ КАТАЛИЗАТОРА [12]

№ образца	Состав образца, %		Взятое количество формальдегида, мМ	Найденное количество воды, мМ	Отношение воды к формальдегиду
	мочевина	формальдегид			
1	57,96	41,44	13,81	13,59	0,98
2	50,14	49,11	16,37	16,16	0,99
3	49,16	50,38	16,38	15,44	0,94

Таблица 133

РЕАКЦИЯ АНГИДРИДОВ С МЕТАНОЛОМ, СОДЕРЖАЩИМСЯ
В РАСТВОРЕ КАТАЛИЗАТОРА [12]

Ангидрид	Найденное количество ангидрида, вес. %	
	метод с применением $\text{BF}_3 - \text{CH}_3\text{COOH}$	метод с применением $\text{NaOH} - \text{NaOCH}_3$
Уксусный	$100,3 \pm 0,3$	99,9
Пропионовый . .	$97,1 \pm 0,3$	97,2
Янтарный	$97,4 \pm 0,2$	97,5
Малеиновый . . .	$89,4 \pm 0,2$	90,0
Бензойный	$78,0 \pm 0,4$	99,2
Фталевый	$51,2 \pm 0,2$	99,0
Фуруновый . . .	$72,2 \pm 0,5$	94,8

Применению этого метода анализа мешали также ангидриды, реакции которых, вероятно, можно представить в виде следующих уравнений [11]:



Было установлено, что реакция с участием уксусного ангидрида, растворенного в диоксане, проходила примерно на 61% [11]. Однако, если в качестве растворителя применяли метанол, реакция с алифатическими ангидридами, как правило, проходила до конца, о чем можно судить на основании данных табл. 133. В этой таблице полученные результаты сопоставлены с данными, найденными по методу Смита и Брайанта, основанному на применении едкого натра и метилата натрия [13]. Поправки на содержание свободной кислоты, которые необходимо вносить при анализе по методу Фишера, вычисляли на основании результатов ацидиметрического титрования. Как и следовало ожидать, ароматические и гетероциклические ангидриды не реагировали полностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hanak A., Kürschner K., Z. Untersuch. Lebensm., **60**, 278 (1930).
2. Osburn O. L., Wood H. G., Werkman C. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 247 (1933).
3. Wiehe H. D., Jacobs P. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 44 (1936).
4. Reid J. D., Wiehe H. D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 271 (1938).
5. Frehden O., Fürst K., Mikrochemie, **25**, 256 (1938).
6. Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., **48**, 1447 (1926).
7. Singh B., Singh S., J. Indian Chem. Soc., **16**, 343 (1939).
8. Ruziczka W., Z. anal. Chem., **126**, 94 (1943).
9. McNair J. B., J. Am. Chem. Soc., **54**, 3249 (1932).
10. Rosenthaler L., Pharm. Acta Helv., **17**, 196 (1942).
11. Mitchell J., Jr., Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **62**, 4 (1940).
12. Mitchell J., Jr., Smith D. M., неопубликованные данные.
13. Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **58**, 2452 (1936.)

Глава XI

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНГИДРИДОВ КИСЛОТ

ВВЕДЕНИЕ

Многие из прежних методов определения ангидридов были основаны на реакции гидролиза; образовавшуюся свободную кислоту титровали едкими щелочами. Эти методы не позволяют четко устанавливать различие между ангидридами и свободными кислотами. То же самое относится и к методам, основанным на реакции этерификации или аминирования [1]. Лукашевич [2] предложил метод с применением гидролиза и ацилирования:



При проведении анализа по этому методу одну пробу образца кипятили с водой (в избытке), а вторую пробу — с метанолом. По разности между результатами титрования свободной кислоты находили количество ангидрида. В отсутствие катализатора этерификации свободные кислоты не мешали определению ангидрида, так как содержание их можно было установить при титровании щелочью.

Смит и Брайант [3] предложили усовершенствованный метод, при котором реакции быстро доходили до конца при комнатной температуре. По этому методу взвешенное количество образца подвергали гидролизу непосредственно при комнатной температуре с применением избытка воды с пиридином в качестве катализатора, и затем кислоту титровали стандартным водным раствором едкого натра. Вторую пробу образца титровали непосредственно спиртовым раствором метилата натрия:



При этих условиях (низкая температура и применение пиридина) реакция этерификации кислоты с метанолом, содержащимся в реактиве, не протекала, что давало возможность определять ангидриды в присутствии свободных кислот. Однако результаты не получались точными при небольших концентрациях ангидрида в кислоте; титрованию мешало наличие в растворе легко гидролизующихся сложных эфиров и некоторых неорганических кислот, в частности слабых кислот, которые не могли быть оттитрованы полностью.

Два метода без применения ацидиметрического титрования были предложены Смитом, Брайантом и Митчелом [4, 5]. Один из них основан на реакции гидролиза ангидрида, растворенного в уксусной кислоте, которая протекает под влиянием трехфтористого бора [4], а другой, получивший более широкое применение, — на гидролизе в пиридиновом растворе с применением

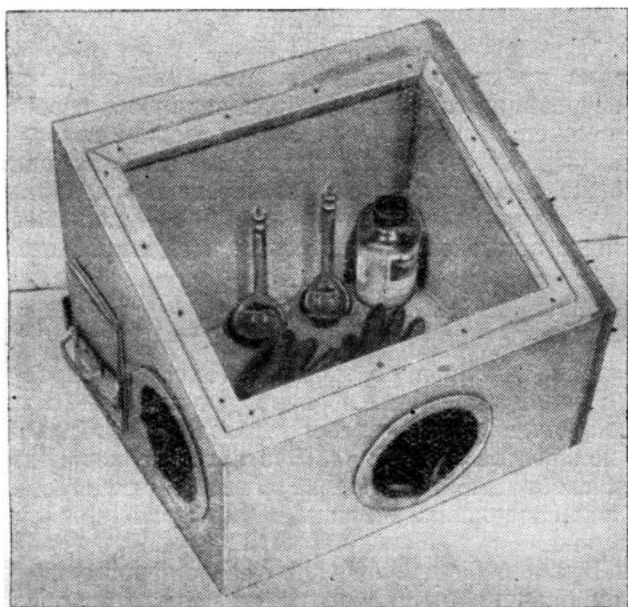


Рис. 44. Приспособление для работы с гигроскопичными материалами [6].

нидистого натрия в качестве катализатора [5]. В обоих случаях количество воды, вошедшей в реакцию, определяли после окончания гидролиза путем титрования раствора реактивом Фишера. При этом методе, в отличие от описанного выше, свободные кислоты не мешали проведению анализа и легко гидролизуемые сложные эфиры не вступали в реакцию вследствие относительно низкой концентрации воды в применяемых реактивах.

Твердые ангидриды обычно поглощают воду из воздуха. Для того чтобы предотвратить это поглощение при работе с такими веществами, опыты проводили в приборе (рис. 44), через который пропускали сухой воздух. Экспериментатор мог производить различные операции внутри этого прибора (используя большие резиновые перчатки) и одновременно наблюдать через плоское стеклянное окошко. В боковой стенке ящика имелаась небольшая

защелкивающаяся дверца, через которую быстро вносили небольшие предметы, склянки и т. п. Противоположную стенку можно было удалять для внесения более крупных приборов, как, например, торсионных весов, допускающих нагрузку до 120 г [6].

РАЗРАБОТКА МЕТОДА КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА

В первоначальных опытах пробы пропионового ангидрида по 5 мл, растворенные в диоксане (2,1 мМ на 5 мл), обрабатывали 20 мл раствора трехфтористого бора в уксусной кислоте (100 г BF_3 на 1 л), содержавшего около 7,5 мМ воды; ангидрид гидролизовался на 93,5, 98,5 и 99,8% соответственно через 1 час при комнатной температуре и через 1 и 2 часа при 60°. Были проведены опыты также и с другими ангидридами; для анализа брали пробы в количестве 5 мл раствора ангидрида в диоксане и оставляли их в течение 2 час. при 60°. Полученные результаты представлены в табл. 134.

Таблица 134
ГИДРОЛИЗ АНГИДРИДОВ В ДИОКСАНОВОМ РАСТВОРЕ [6]

Ангидрид	Взятое количество, мМ		Степень гидролиза, %
	ангидрид	вода	
Уксусный	2,62	7,63	100
Пропионовый	2,10	7,50	99,8
н-Масляный	1,73	7,63	99
Кротоновый	2,01	7,63	100
Капроновый	1,92	7,63	95
Гептиловый	1,89	7,61	94
Янтарный	2,05	7,61	90

При применении вместо диоксана уксусной кислоты, а также при непосредственном взвешивании образцов удавалось избежать получения слишком низких результатов. Изменение концентрации катализатора оказывало заметное влияние на скорость гидролиза ангидридов. Пробы ангидрида в количестве 5 мМ, растворенные в уксусной кислоте, обрабатывали 20 мл раствора катализатора, содержавшего трехфтористый бор в различных концентрациях, и нагревали в течение 2 час. при 60°. Результаты опытов графически изображены на рис. 45. Известный интерес представляют опыты с ангидридами двуосновных кислот. Эти ангидриды, за исключением глутарового, оказались наиболее реакционноспособными в присутствии относительно небольшого количества трехфтористого бора [3].

При рассмотрении рис. 45 становится ясным, что можно разработать приближенный метод, позволяющий различать некоторые ангидриды. При таких анализах необходимо проводить контрольные опыты для определения величины возможной ошибки.

В гл. V было указано, что скорость процесса гидролиза ангидридов сравнительно невелика в отсутствие катализатора или акцептора кислоты. Поэтому во всех случаях, за исключением тех, когда было заранее известно, что подлежащий анализу образец не содержал воды, титрование для определения свобод-

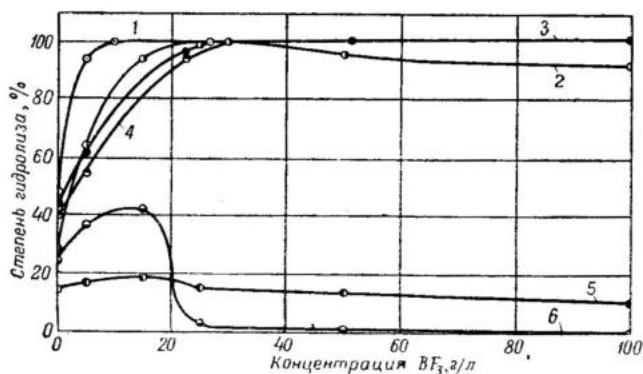


Рис. 45. Гидролиз ангидридов с применением растворов катализатора различной концентрации [4].

1 — глютаровый ангидрид; 2 — янтарный ангидрид; 3 — уксусный ангидрид; 4 — капроновый ангидрид; 5 — фталевый ангидрид; 6 — малеиновый ангидрид.

ной воды в исходном образце проводили одновременно с титрованием смеси, образовавшейся в результате гидролиза. Найденное количество воды в образце прибавляли к количеству, определенному в контрольном опыте, поскольку оно не содержалось в смеси, исследуемой в контрольном опыте.

РЕАКТИВЫ

Раствор катализатора готовят путем разбавления смеси 210 мл (278 г) $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ и 6,5 мл воды химически чистой ледяной уксусной кислотой до 1 л. Применяемые при проведении анализа уксусная кислота и пиридин также должны быть химически чистыми (в каждом веществе менее 0,1% воды). О приготовлении $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ см. стр. 274.

Раствор катализатора имеет такую же концентрацию трехфтористого бора, как и раствор, применяемый для определения содержания спиртового гидроксила, а именно 100 г на 1 л. Количество воды, содержащейся в реактиве, в 2 раза превышает количество, требуемое для полного гидролиза ангидрида.

МЕТОД КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА

Образец, содержащий около 4 мМ ангидрида, вводят в колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл. (Образец взвешивают не-

посредственно или предварительно растворяют в уксусной кислоте, и для анализа берут пробы в 5 мл этого раствора.) В колбу добавляют 20 мл раствора катализатора. Эту колбу, а также колбу (контрольный опыт), в которой содержится 20 мл раствора катализатора (и 5 мл уксусной кислоты, если для анализа была взята проба раствора образца в уксусной кислоте), помещают в водяную баню при $60 \pm 1^\circ$. Пробки на мгновение открывают для выравнивания давления воздуха, снова плотно закрывают и затем нагревают раствор в течение 2 час. После охлаждения до комнатной температуры в каждую колбу осторожно вводят по 5 мл химически чистого пиридина, и воду титруют реактивом Фишера. Общее содержание ангидрида находят по разности между количеством взятой воды, которое определяют в контрольном опыте, и количеством воды, найденным путем титрования после завершения реакции.

Количество свободной воды в образце определяют путем прямого титрования проб раствора в уксусной кислоте непосредственно после разбавления; в противном случае при стоянии заметные количества воды могут быть поглощены ангидридом. При желании, однако, взятые для анализа пробы раствора можно хранить в охлажденных стеклянных колбах с притертыми пробками до тех пор, пока не будут протитрованы другие растворы, так как при низких температурах (0° и ниже) в отсутствие катализатора скорость реакции ангидрида с водой обычно ничтожно мала [5]. При расчете количество свободной воды в образце добавляют к количеству, определенному в контрольном опыте.

Ниже приводится пример типичного анализа с необходимыми вычислениями: 5,3484 г уксусного ангидрида (мол. вес = 102,1) были разбавлены ледяной уксусной кислотой до 100 мл. Проба в 5 мл, взятая для анализа, содержала 0,2674 г (2,62 мМ, 0,3 мл) образца и 4,7 мл уксусной кислоты.

Раствор	Найденное количество воды, мМ	
	всего	с введенными поправками
Уксусная кислота (5 мл) . .	(a) 1,39	(a') 1,31 на 4,7 мл CH_3COOH
Раствор образца (5 мл) . . .	(b) 1,31	(b') 0,0 = (b - a') эквивалентно $0,00\% \text{H}_2\text{O}$
Уксусная кислота (5 мл) + катализатор (20 мл)	(c) 7,65	(c') 7,57 = [c - (a - a')]
Раствор образца (5 мл) + катализатор (20 мл)	(d) 4,97	(d') 2,60 = (c' - d)

$$\frac{2,60 \cdot 102,1}{1000 \cdot 0,2674} \cdot 100 = 99,4\% \text{ уксусного ангидрида.}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ

Некоторые ангидриды были проанализированы по этому методу и полученные результаты были проверены по методу, основанному на применении растворов едкого натра и метилата натрия [3]. Точность и воспроизводимость обычно составляли $\pm 0,3\%$. Экспериментальные результаты представлены в табл. 135. Глутаровый ангидрид гидролизировался количественно, другие же

Таблица 135

АНАЛИЗ АНГИДРИДОВ МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО
ГИДРОЛИЗА [4]

Ангидрид	Найденное количество ангидрида, вес. %	
	метод кислотного гидролиза ^a	метод с применением едкого натра и метилата натрия
Уксусный	(6) $100,0 \pm 0,2$	99,9
Пропионовый	(4) $97,0 \pm 0,3$	97,2
<i>n</i> -Масляный	(2) $85,5 \pm 0,5$	85,4
Кротоновый	(2) $89,6 \pm 0,0$	
<i>n</i> -Валериановый ^b	(2) $2,0 \pm 0,4$	1,9
Капроновый	(2) $78,6 \pm 0,4$	78,4
Гептиловый	(2) $92,0 \pm 0,3$	92,1
Глутаровый	(2) $95,3 \pm 0,3$	95,5
Бензойный	(4) $99,0 \pm 0,3$	99,2
Фурановый	(4) $95,1 \pm 0,5$	94,8

^a В скобках указано число отдельных определений.

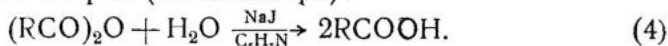
^b Старый образец, содержащий, главным образом, валериановую кислоту и примененный с целью выяснения пригодности метода для анализа образцов с низким содержанием ангидрида.

ангидриды двухосновных кислот полностью не вступали в реакцию гидролиза. Для малеиновой, фталевой и янтарной кислот степень гидролиза была соответственно равна 0, 11 и 91% (см. рис. 45).

Определению ангидридов мешали те же соединения, которые мешали определению гидроксильных соединений (см. гл. IX), в том числе альдегиды, циклогексанон, ацетали и ортоэфиры.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА

Второй метод, находящий гораздо более широкое применение для определения ангидридов при помощи реактива Фишера, основан на гидролизе, протекающем в присутствии пиридина под действием иодистого натрия (катализатора):



Избыток воды после реакции определяли путем титрования реактивом Фишера.

Было сделано предположение, что гидролиз ангидридов кислот в присутствии воды в количестве несколько большем, чем требуемое по теории, протекает количественно в тех случаях, когда органические основания применены в значительном избытке. Многие ангидриды обрабатывали непосредственно 25 мл пиридина с известным содержанием воды. По истечении некоторого времени (табл. 136) растворы подвергали титрованию по Фишеру.

Таблица 136

ГИДРОЛИЗ АНГИДРИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНА [6]

№ образ-ца ^a	Ангидрид	Взятое количество, мл		Условия проведения опыта		Степень гидролиза, %
		ангидрид	вода	часы	°C	
1	Уксусный	96,2	111,2	1	27	100,0
2	"	48,0	55,5	1	27	100,0
3	"	63,1	74,6	1	27	98,0
4	"	38,7	45,3	1	27	98,5
5	"	55,2	67,0	1	60	99,2
6	"	84,6	96,2	2	60	99,6
7	"	18,2	29,7	2	100	100,0
8	Пропионовый	34,8	55,4	1	27	86
9	"	14,3	16,6	2	100	97
10	Масляный	25,7	55,4	1	27	81
11	Кротоновый	26,0	55,4	1	27	73
12	"	12,8	16,2	2	100	86
13	Капроновый	17,5	55,4	1	27	85
14	"	8,9	15,3	2	100	96
15	Гептиловый	15,6	55,4	1	27	89
16	"	16,1	31,7	1	60	98
17	Камфарный	13,2	36,1	1	100	5
18	Фталевый	20,2	26,3	1	60	99

^a Образцы 1—7, 9, 12, 14, 16 и 18 титровали непосредственно; остальные разбавляли пиридином до 100 мл после хранения в течение указанного времени и порции по 10 мл титровали для определения содержания воды.

Количество израсходованной воды пересчитывали на количество ангидрида и сравнивали с данными анализов, полученными с применением едкого натра и метилата натрия [3].

Результаты этих опытов свидетельствуют о том, что при применении одного пиридина гидролиз ангидридов обычно протекал не до конца, несмотря на то, что в некоторых случаях вода в реакционной смеси присутствовала более чем в 100%-ном избытке. Отношение количества воды к количеству ангидрида, повидимому,

является не столь важным фактором, как температура. Поскольку опыты, проведенные при практически наиболее удобных условиях температуры и продолжительности реакции, не дали хороших результатов, были сделаны попытки применить в качестве катализаторов более сильные органические амины. Результаты, полученные при различных условиях, представлены в табл. 137. В этих опытах непосредственно перед титрованием реактивом Фишера к каждому образцу добавляли по 10 мл уксусной кислоты для связывания избыточного амина.

Сравнение табл. 136 и 137 показывает, что, как правило, гидролиз протекал более полно в тех случаях, когда вместо пиридина применяли более сильные основания. Однако эти реакции

Таблица 137

ГИДРОЛИЗ АНГИДРИДОВ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ [6]

Ангидрид	Взятое количество			Условия проведения опыта		Степень гидролиза, %
	ангидрид, мм	вода, мм	амин, мл	часы	°C	
Уксусный	18,6	26,8	ТБ ^а , 5	1	60	97
”	20,0	28,9	ТБ, 5	3	60	97
Кротоновый	13,6	22,2	ТБ, 5	3	60	98,5
Капроновый	8,0	21,5	ТБ, 5	3	60	99,5
Лауриновый	5,2	18,6	ТБ, 5	3	60	55
Малеиновый	12,6	20,3	ТБ, 5	3	60	93,5
Янтарный	19,6	24,2	ТБ, 5	3	60	93,5
”	16,8	23,6	ТБ, 10	3	60	93
”	21,2	30,2	ТБ, 10	2 часа при 60° + +1 час. при 90°		93,5
”	19,6	28,9	ТБ, 10	3	90	95
Камфарный	11,3	22,1	ТБ, 5	3	60	15
Бензойный	9,6	20,0	ТБ, 5	3	60	92
Фталевый	12,3	23,2	ТБ, 5	3	60	101
Фурановый	8,1	22,4	ТБ, 5	3	60	84
Пропионовый	16,3	23,0	ТЭ ^б , 5	1	27	90
”	14,4	20,0	ТЭ, 5	1	60	93
”	15,3	23,0	ТЭ, 5	2	60	97,5
”	15,5	24,6	ТЭ, 10	1	27	85,5
”	14,3	23,8	ТЭ, 10	1	60	94
”	16,5	24,6	ТЭ, 10	2	60	95
”	15,1	22,5	Б ^в , 5	1	60	84
”	15,8	22,8	Б, 5	2	60	99,5
”	15,1	23,8	Б, 5	3	60	100,5
”	14,4	20,8	Б, 5	4	60	101

^а Трибутиламин.^б Триэтиламин.^в n-Бутиламин.

в большинстве случаев не были количественными и не могли быть использованы для анализа ангидридов.

Дополнительные опыты, при которых обработку пиридином и трибутил-амином проводили одновременно или последовательно (т. е. сначала обрабатывали образец пиридином и нагревали в течение 2 час. при 60°, а затем добавляли трибутиламин и снова нагревали), не привели к лучшим результатам. При применении же этих аминов и метилата натрия в качестве акцептора кислоты результаты были немного лучше.

При одновременно проводимых опытах с двумя пробами уксусного ангидрида к одной пробе добавляли 25 мл пиридина, к другой — 25 мл пиридина и 25 мл диоксана и оставляли смеси стоять в течение 1 часа при 60°. Степень гидролиза была соответственно равна 99 и 51%. То же самое явление наблюдалось и в том случае, когда вместо пиридина был взят трибутиламин. Возможно, что и другие инертные растворители оказывают такое же влияние, как диоксан.

Было проведено исследование с целью найти какой-нибудь основной катализатор, активный в присутствии избытка амина. Было установлено, что иодистый натрий хорошо растворим в пиридине и инертен по отношению к реактиву Фишера [5]. Порции по 25 мл 1%-ного раствора воды в пиридине, содержавшие иодистый натрий в различных концентрациях, добавляли к пробам пяти различных ангидридов и нагревали в течение 1 часа при 60°; избыток воды составлял 40—60%. Значения степени гидролиза в процентах представлены на рис. 46. Во всех случаях реакция протекала количественно при концентрации иодистого натрия в пиридине, равной 10%. Интересно отметить, что гидролиз фталевого ангидрида протекал на 99% даже без добавления иодистого натрия, как и в случае уксусного ангидрида [5] (см. табл. 136). Однако для большинства других ангидридов для достижения полноты реакции требовалось выдерживать смесь в течение 45—60 мин. при 60° и применять 10%-ный раствор иодистого натрия в пиридине [6].

Характер каталитического действия иодистого натрия неизвестен, однако высокая электропроводность раствора NaI в пиридине (наблюдавшаяся в лаборатории авторов), вероятно, каким-то образом связана с его каталитической активностью.

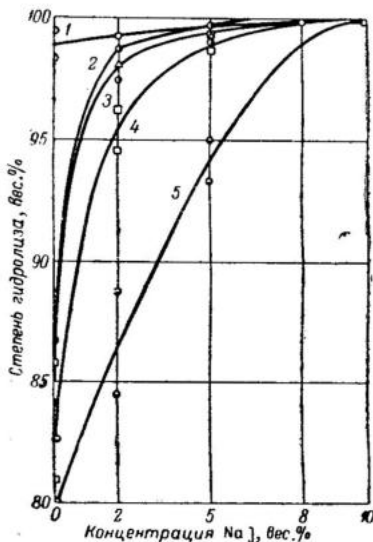


Рис. 46. Влияние концентрации иодистого натрия на степень гидролиза ангидридов [5].

1—фталевый ангидрид; 2—фурановый ангидрид; 3—пропионовый ангидрид; 4—капроновый ангидрид; 5—янтарный ангидрид.

РЕАКТИВЫ

Раствор щелочного катализатора готовят, растворяя 100 г химически чистого иодистого натрия и 8 мл воды в химически чистом пиридине и разбавляя затем полученный раствор до 1 л дополнительным количеством пиридина. Обычно химически чистый пиридин содержит около 0,2% воды, т. е. 2 г на 1 л. Поэтому для достижения требуемой концентрации в 1% следует добавить только около 8 мл воды.

МЕТОД ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА

Образец, содержащий около 10 мМ ангидрида, взвешивают в мерной колбе с притертой пробкой емкостью 250 мл (можно также взять для анализа 5 мл раствора образца в пиридине). Затем добавляют 25 мл раствора катализатора в пиридине.

Для анализа образца, содержащего до 10 мМ ангидрида, берут 25 мл раствора катализатора, содержащего около 14 мМ воды. При щелочном гидролизе для полноты реакции требуется избыток воды в 40%, в то время как при кислотном гидролизе — 100%.

Эту колбу вместе с колбой, содержащей 25 мл раствора катализатора и 5 мл пиридина (в том случае, если образец растворяли в пиридине), помещают в водяную баню, нагретую до $60 \pm 1^\circ$. Пробки открывают для выравнивания давления воздуха, снова закрывают и нагревают в течение 1 часа. После охлаждения до комнатной температуры избыток воды оттитровывают реактивом Фишера. Общее содержание ангидрида находят по разности между взятым количеством воды (количество воды, определенное в контрольном опыте, плюс количество свободной воды в образце) и найденным путем титрования после окончания реакции.

Определение свободной воды в образце при этом методе проводится при тех же условиях, что и при методе кислотного гидролиза (см. стр. 314). Способ вычисления результатов одинаков при обоих методах, хотя применяются различные растворители и реактивы (см. стр. 314).

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ

Одиннадцать ангидридов анализировали методом щелочного гидролиза, и результаты анализов проверяли либо методом с применением едкого натра и метилата натрия [3], либо методом кислотного гидролиза [4]. Точность и воспроизводимость результатов обычно составляли $\pm 0,3\%$. Экспериментальные данные представлены в табл. 138.

Таблица 138

АНАЛИЗ АНГИДРИДОВ МЕТОДОМ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА [5]

Ангидрид	Найденное количество ангидрида, вес. %		
	метод щелочного гидролиза ^a	метод кислотного гидролиза	метод с применением едкого натра и метилата натрия
Уксусный	(8) $99,5 \pm 0,4$	97,2	99,5
Пропионовый	(4) $97,4 \pm 0,2$	97,2	
<i>n</i> -Масляный	(2) $98,3 \pm 0,3$		98,3
Кротоновый	(2) $87,3 \pm 0,1$	87,1	
Капроновый	(4) $95,0 \pm 0,2$		94,8
Гептиловый	(4) $89,1 \pm 0,3$	89,2	
Янтарный ^b	(4) $91,0 \pm 0,5$		90,9
Глутаровый	(2) $100,1 \pm 0,2$	100,0	
Бензойный	(5) $89,7 \pm 1,0$		$89,8 \pm 0,5$
Фталевый ^b	(2) $98,9 \pm 0,2$		98,4
Фурановый	(2) $94,9 \pm 0,2$	94,9	

^a В скобках указано число отдельных определений.^b В присутствии кислоты реакция гидролиза не проходит до конца.

Большинство ангидридов двухосновных кислот реагировало количественно, в то время как из четырех ангидридов, исследованных методом кислотного гидролиза, только глутаровый реагировал полностью. Малеиновый ангидрид не удалось анализировать методом щелочного гидролиза. Он бурно реагировал с пиридином, вероятно, согласно реакции Дильса—Альдера. Камфарный ангидрид был единственным из исследованных ангидридов, который не вступал в реакцию полностью. Вероятно вследствие стерических препятствий, гидролиз протекал лишь в пределах до 1%. Кристаллы применявшегося бензойного ангидрида были покрыты бензойной кислотой, что было установлено при оптическом исследовании. Этим объясняется сравнительно плохая воспроизводимость результатов, полученных при пяти параллельных определениях [5].

Из рис. 46 и из табл. 138 очевидно, что метод щелочного гидролиза более широко применим по сравнению с методом кислотного гидролиза. Легко гидролизуемые сложные эфиры и большинство кислотных неорганических соединений в небольших концентрациях не мешали проведению анализа как методом кислотного, так и методом щелочного гидролиза.

Опыты показали, что метилформиат, метилацетат и метилпропионат не вступают в реакцию. Для образцов с высокой концентрацией неорганических кислотных соединений лучшие результаты получались при применении раствора трехфтористого бора в уксусной кислоте, так как при применении раствора иоди-

стого натрия в пиридине эти соединения в значительных количествах влияли на активность катализатора.

Наличие карбонильных соединений при определенных условиях не влияет существенным образом на результаты, получаемые методом щелочного гидролиза [6]. Это было установлено при анализе сложных смесей альдегидов с ангидридами. В качестве примера приведем результаты одного из анализов. Раствор, содержащий 25% воды, 13% ацетальдегида, 22% уксусного ангидрида и 40% уксусной кислоты, изготовляли и сохраняли при температуре ниже 0°, для того чтобы свести к минимуму гидролиз до начала опыта. При анализе было найдено $23,6 \pm 0,00\%$ воды (по циангидринному методу, см. стр. 154), $20,0 \pm 0,1\%$ уксусного ангидрида (по видоизмененному методу с применением иодистого натрия; изменение метода состояло в том, что образец оставляли на 1 час при комнатной температуре*, после чего добавляли цианистоводородную кислоту для связывания альдегида перед титрованием реактивом Фишера) и 13,3% ацетальдегида [по гидроксиламиновому методу Фишера (см. гл. XII) после предварительного проведения гидролиза ангидрида с применением раствора иодистого натрия в пиридине]. Пониженные значения содержания воды и ангидрида свидетельствуют о частичном гидролизе ангидрида до проведения анализа [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Malm C. J., Nadeau V., пат. США 2063324 (1936).
2. Лукашевич В. Д., ЖХП, 8, 1086 (1931).
3. Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., 58, 2452 (1936).
4. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., J. Am. Chem. Soc., 62, 608 (1940).
5. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., J. Am. Chem. Soc., 63, 1700 (1941).
6. Mitchell J., Jr., Smith D. M., неопубликованные данные.

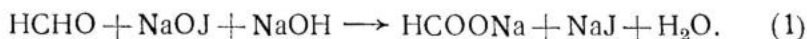
* При нагревании раствора, необходимым для завершения гидролиза некоторых ангидридов, мешающее действие альдегида обнаруживалось в большей степени.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Методы анализа отдельных представителей класса карбонильных соединений наиболее подробно разработаны для формальдегида. Этот альдегид определяют многими методами (кроме колориметрических методов, применяемых при анализе незначительных количеств).

Ромийн [1] предложил иодометрический метод, основанный на применении реакции



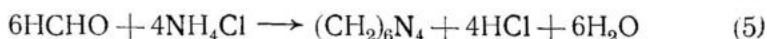
После подкисления не вошедший в реакцию иод определяли титрованием тиосульфатом. Этот метод нашел широкое применение при решении многих задач [2—4]. Риппер [5] и другие авторы [6—8] изучали реакцию присоединения бисульфита



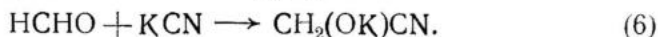
Избыток бисульфита определяли путем титрования иодом. При замене бисульфита сульфитом можно применять прямое ацидиметрическое титрование [9—11]:



Другие объемно-аналитические методы основаны на реакциях с участием аммиака [12, 13]:



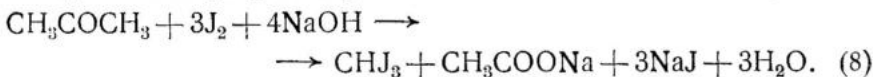
или с участием цианистого калия [1, 3]:



Имеется описание методов окисления перманганатом [14, 15], бихроматом [16], перекисью водорода [17, 18] и окисью серебра [19, 20]. Последний из перечисленных методов был использован и для определения масляного альдегида [21]. Реакция Канницарро также нашла применение для определения формальдегида [12, 22]:



Известны и весовые методы, в том числе осаждение анилином с образованием имина [23], осаждение сероводородом с образованием тритиоформальдегида [24, 25] и осаждение 5,5-диметил-1,3-циклогександионом (димедоном) с образованием метиленовых соединений [26—29]. Большинство из объемных и весовых методов рассмотрены в обзорных статьях Крэга [30] и Мантегацца [31]. Для определения ацетона часто используют иодометрический метод Мессингера [32—39]:



Повидимому, наиболее широко применимы методы определения карбонильных соединений, основанные на реакции этих соединений с хлористым гидроксиламмонием:



Ацидиметрический метод вначале применялся для анализа формальдегида [40], однако в дальнейшем он стал применяться и для целого ряда других карбонильных соединений [39, 41—48]. Метод был усовершенствован Брайантом и Смитом [49], которые применили пиридин. Это было сделано для двух целей: для образования оксимов и для доведения первоначальной смеси до нейтральной реакции по бромфеноловому синему, в результате чего устранялась необходимость контрольного титрования. Проведению различных анализов, при которых применяется пиридин, мешают вещества кислотного и основного характера. Кроме того, при этом методе ограничены допустимые концентрации органических растворителей, так как в некоторых случаях последние действуют на индикатор.

Реакция карбонильных соединений с хлористым гидроксиламмонием была применена для целей анализа и другим путем. Уравнения (9) и (10) показывают, что на каждый моль прореагировавшего карбонила образуется 1 моль воды. Образовавшуюся воду можно определить путем титрования реактивом Фишера [50]. При таком титровании не требуется специального индикатора и анализу не препятствуют даже большие количества инертных растворителей. Так как кислотность среды на результаты титрования не влияет, то последнее можно проводить даже при наличии большого избытка веществ с кислой реакцией.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТИВА ФИШЕРА

Данные Брайанта и Смита [49], полученные по разработанному ими ацидиметрическому методу с применением гидроксилamina, показали, что полное завершение реакции многих карбонильных

соединений происходит при повышенной температуре. Однако в случае циклогексанона вследствие легкости, с которой он образует оксимы, реакция может протекать, повидимому, и при комнатной температуре. При первых опытах к порциям по 10 мл метанольного раствора, содержавшим 9,6 мМ циклогексанона, добавляли 40 мл 0,5 н. раствора хлористого гидроксиламмония в метаноле или, в некоторых случаях, еще дополнительно 3 мл пиридина. После стояния в течение 30—60 мин. при комнатной температуре растворы титровали реактивом Фишера. При титровании образцов конечная точка получалась вполне отчетливой, однако при определении содержания воды в применяемых реактивах (контрольные опыты) окраска настолько быстро исчезала, что было невозможно получить надежные результаты. При всех указанных выше опытах циклогексанон вступал в реакцию по крайней мере на 90%. Такое заключение было сделано на основании опытов, при которых контрольные определения проводили следующим образом: титрование производили до первого появления окраски и применяли смесь, не содержащую пиридина, вследствие чего окраска исчезала не так быстро [51].

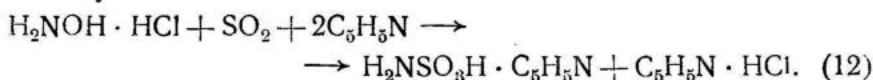
Реактив Фишера реагирует с солями гидроксиламмония (стр. 266), однако оксимы инертны по отношению к нему.

Успех этого метода зависел от нахождения такого реактива, который мог бы соединяться с избытком иона гидроксиламмония. Как уже указывалось, смеси, содержавшие образцы, в отличие от смесей, исследуемых в контрольных опытах, удавалось успешно титровать. Это дало основание предположить, что избыток воды оказывает некоторое влияние на ход процесса. Далее было установлено, что при добавлении достаточного количества воды к смеси, исследуемой в контрольном опыте, конечная точка титрования становится столь же отчетливой, как и в случае смесей, содержащих исследуемые образцы. Следует вспомнить также, что эфиры вступают во взаимодействие с гидроксиламином с образованием гидроксамоновых кислот. Так, этилацетат дает ацетилгидроксамовую кислоту



Было установлено, что если добавлять этилацетат в избытке до титрования, но после того, как карбонильное соединение уже прореагировало, то можно получить совершенно устойчивое изменение окраски в конце титрования. Порции метанольного раствора, из которых каждая содержала 4,8 мМ циклогексанона, обрабатывали 30 мл 0,5 н. раствора гидроксилamina и 25 мл пиридина. После получасового стояния при комнатной температуре 25 мл химически чистого абсолютного этилацетата добавляли к смеси и оттитровывали воду. Значение содержания кетона было

найден равно $98,3 \pm 0,2\%$, ацидиметрическим же методом было получено значение, равное $98,4\%$ [49]. При выдерживании смесей в течение 2 час. при 60° (вместо комнатной температуры) авторы получили количественные результаты для целого ряда других карбонильных соединений, в том числе для ванилина, диметилбензальдегида, диизопропилкетона и бензофенона. Не во всех случаях появлявшаяся в конечной точке окраска сохранялась в течение длительного времени, однако если в растворе гидросиламина присутствовало достаточное количество отработанного реактива Фишера, то окраска в конечной точке была вполне устойчивой. Повидимому, в тех случаях, когда в исходной смеси присутствовало достаточное количество воды и когда реактив Фишера приливали быстро, отработанный реактив вступал в реакцию с гидросиламином. Наиболее вероятно, что из компонентов реактива Фишера в реакцию вступал сернистый ангидрид, который, как известно, может образовывать сульфамовую кислоту



Эта реакция сходна с реакцией, лежащей в основе синтеза сульфамовой кислоты из гидросиламина и сернистого ангидрида по Рашигу [52]. Пиридин, как было установлено, ускоряет эту реакцию. Кристаллы сульфамата пиридина (температура разложения 117°) были выделены и идентифицированы путем определения их оптических свойств с помощью минералогического микроскопа.

В связи с вышеуказанным предположением к раствору хлористого гидросиламмония был добавлен в избытке раствор сернистого ангидрида в пиридине. В этих условиях при титровании по методу Фишера устанавливалась вполне стабильная конечная точка. Раствор сернистого ангидрида в метаноле, повидимому, также применим для этой цели; следует, однако, отметить, что реакция с гидросиламином в этом случае протекает значительно медленнее. В присутствии же пиридина реакция протекает до конца в течение 10 мин. при комнатной температуре. Было установлено, что 1 М раствор соединения пиридина с сернистым ангидридом в метаноле можно очень легко приготовить, что этот раствор вполне устойчив и, будучи добавлен в избытке к титруемой смеси, содержащей карбонильные соединения, полностью стабилизирует окраску в конечной точке [50].

РЕАКТИВЫ

Для приготовления приблизительно 0,5 н. раствора хлористого гидросиламмония в метаноле растворяют 35 г сухой тонкоизмельченной химически чистой соли в 1 л сухого метанола

(с содержанием воды, меньшим 0,1%); 1 М раствор соединения сернистого ангидрида с пиридином в метаноле готовят путем прибавления 45 мл жидкого сернистого ангидрида к охлажденному раствору 80 мл пиридина в 875 мл метанола (содержание воды в исходных реактивах должно быть минимальным, так как, в противном случае, приходится затрачивать большое количество реактива Фишера при титровании контрольной смеси; такие растворы легко приготовить, применяя сухой метанол). Пиридин, а также метанол, используемый в качестве растворителя для образцов, должны быть химически чистыми.

ОБЩИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

При помощи быстро опорожняющихся пипеток или автоматических градуированных приборов (рис. 47) в мерную колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл вводят 30 мл раствора хлористого гидроксиламмония и 5 мл пиридина. Затем в эту же колбу вводят образец, содержащий 10 мэкв карбонила (суммарное количество карбонила и воды не должно превышать 15 мэкв). Колбы (как основную, так и содержащую смесь для контрольного опыта) помещают в водяной термостат при $60 \pm 1^\circ$. Пробки на мгновение открывают для выпуска воздуха и затем плотно закрывают; смеси оставляют в термостате в течение 2 час. После охлаждения до комнатной температуры в колбы добавляют по 25 мл 1 М раствора соединения пиридина с сернистым ангидридом в метаноле; после стояния при комнатной температуре в течение 10—60 мин. раствор титруют реактивом Фишера для определения содержания воды.

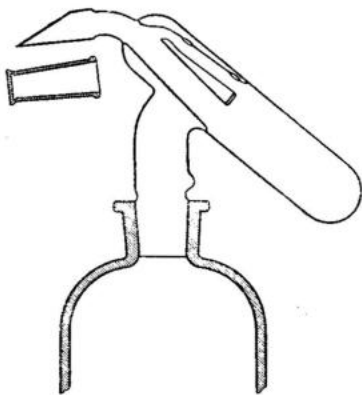


Рис. 47. Прибор для автоматического отбора проб [51].

Десяти минут при комнатной температуре достаточно для того, чтобы реакция дошла до конца. Иногда можно обнаружить присутствие кристаллов сульфата пиридиния до или во время титрования. Это соединение не оказывает никакого влияния на результаты титрования. Конечная точка определяется по изменению окраски жидкости, покрывающей кристаллы. Количество сульфата пиридиния увеличивается, если смесь сохраняется больше одного часа; так как при большом количестве осадка труднее определить конечную точку, то рекомендуется проводить титрование не позже чем через 1 час.

Первоначальное содержание воды в образце определяют после превращения альдегида или кетона в циангидрин (см.

стр. 26 и 154). В более устойчивых карбонильных соединениях свободная вода может быть определена путем прямого титрования образца, растворенного в избытке пиридина (см. стр. 148 и сл.).

Из количества реактива Фишера, идущего на титрование смеси, содержащей образец (основной опыт), вычитают количество, расходуемое в контрольном опыте. Полученное значение пересчитывают на число миллимолей воды, из которого вычитают количество воды, первоначально присутствовавшее в образце. Полученное значение эквивалентно количеству карбонильного соединения.

Образцы, не содержащие кислот, часто непосредственно растворяют в метаноле и берут для анализа определенное количество раствора, например 10 мл. Объем растворителя, равный объему взятой пробы, добавляют к смеси, исследуемой в контрольном опыте. В этом случае при вычислении истинного содержания воды следует учесть разницу между количеством растворителя в основном и контрольном опытах. Это достигается с достаточной точностью при внесении поправки на собственный объем анализируемого вещества во взятой пробе. (Для сухого метанола весь этот расчет приводит обычно лишь к незначительной поправке, однако химически чистый пиридин часто содержит довольно большое количество воды, и поправка является существенной.)

Для уменьшения до минимума наблюдающейся тенденции к этерификации у анализируемых веществ кислотного характера, следует сначала вводить в колбу гидроксиламиновый реактив, затем пиридин и последним анализируемое вещество.

При необходимости объем применяемого пиридина может быть увеличен вместе с увеличением количества кислотного соединения.

Ниже приведен типичный пример вычислений, проводимых при анализе. Для анализа было взято 0,8290 г образца 2,6 диметил-4-гептанона (диизобутилкетон; мол. вес 142,2). (См. табл. на стр. 329.)

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ

Результаты анализов для большого числа альдегидов и кетон-ов приведены в табл. 139. За исключением специально оговоренных случаев, титрование по методу Фишера проводили после 2-часового выдерживания смеси при 60°; для сравнения приведены данные, полученные путем ацидиметрического метода с применением гидроксилamina [49]; при этих опытах нагревание производилось в течение 2 час. при 100°. В большинстве случаев

анализу подвергались обычные химически чистые реактивы без какой-либо дополнительной обработки.

Титруемый раствор	Количество реактива Фишера, затраченного на титрование, ^a мл	Найденное количество воды, мМ	
		всего	с введенными поправками
Пиридин (25 мл)	10,2	(a) 1,73	
Диизобутилкетон (4 г) + пиридин (25 мл)	11,5	(b) 1,95	(b') 0,22 = (b - a) эквивалентно 0,1% H ₂ O
Раствор H ₂ NOH · HCl (30 мл) + пиридин (5 мл) + раствор SO ₂ (25 мл) (контрольный опыт)	7,7	(c) 1,30	
Раствор H ₂ NOH · HCl (30 мл) + пиридин (5 мл) + диизобутилкетон (0,8290 г) + раствор SO ₂ (25 мл) (основной анализ)	42,2	(d) 7,15	(d') 5,85 = (d - c)

^a Водяной эквивалент реактива Фишера составлял 0,1695 мМ воды на 1 мл.

Из (b') вычисляют количество миллимолей свободной воды в навеске 0,8290 г диизобутилкетона

$$\frac{0,22 \cdot 0,8290}{4} = 0,04.$$

Отсюда

$$\frac{(5,85 - 0,04) - 142,2}{1000 \cdot 0,8290} \cdot 100 = 99,7\% \text{ диизобутилкетона.}$$

Всего: 99,7 + 0,1 = 9,98%.

На основании данных, представленных в табл. 139, можно сделать вывод, что метод Фишера применим для альдегидов и кетонов алифатического, алициклического и ароматического рядов. Повидимому, камфора является единственным из исследованных веществ, которое не реагировало полностью. Низкие результаты в отдельных случаях, несомненно, связаны с наличием в образцах свободной кислоты. В среднем точность, достигаемая при этом методе, составляла $\pm 0,3\%$.

Некоторые смеси приготавливали весовым путем, используя реактивы известной степени чистоты [51], и затем определяли содержание всех компонентов. Результаты анализов приведены в табл. 140.

Содержание кетона в третьей и четвертой смеси (см. табл. 140) определяли после стояния смеси с раствором хлористоводородного гидроксиламмония и пиридина в течение 30 мин. при комнатной температуре. При этом в третьей смеси было найдено $9,2 \pm 0,0\%$ циклогексанона, а в четвертой $11,7 \pm 0,1\%$.

АНАЛИЗ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ [50]

Соединение	Найденное количество карбонильного соединения, вес. %		Найденное количество воды, вес. %	Всего, вес. %
	ацциметрический метод ^а	титрование реактивом Фишера		
Формальдегид ^б		(4) ^в $37,1 \pm 0,2^z$	50,6	87,7
n-Масляный альдегид . .	$93,9 \pm 0,5$	(2) $94,2 \pm 0,2$	0,2	94,4
2-Этилмасляный альдегид	$83,2 \pm 0,8$	(6) $83,5 \pm 0,6$	0,2	83,7
2-Этилгексана	$95,8 \pm 0,4$	(2) $98,3 \pm 0,2$	0,1	98,4
Декстроза		(4) $102,2 \pm 1,0$	0,0	102,2
Бензальдегид	98,6	(4) $98,6 \pm 0,1^z$	0,1	98,7
Диметилбензальдегид . .	$98,5 \pm 0,5$	(4) $98,6 \pm 0,2$	0,05	98,6
Салициловый альдегид . .	$98,1 \pm 0,1$	(2) $99,7 \pm 0,2$	0,1	99,8
Коричный альдегид . .	99,2	(2) $99,1 \pm 0,2$	0,1	99,2
Ванилин		(2) $99,8 \pm 0,2$	0,05	99,8
Ацетон		(6) $98,9 \pm 0,2$	0,4	99,3
		(2) $99,6 \pm 0,2^z$	0,4	100,0
2-Метил-3-бутанон . . .	$83,4 \pm 0,4$	(4) $83,5 \pm 0,3$	1,2	84,7
2-Метил-4-бутанон . . .	$96,9 \pm 0,6$	(4) $97,5 \pm 0,2$	0,1	97,6
2,4-Диметил-3-пентанон		(4) $99,5 \pm 0,2$	0,05	99,5
2,6-Диметил-4-гептанон .		(10) $99,4 \pm 0,3$	0,1	99,5
Циклопентанон	$97,6 \pm 0,2$	(6) $98,6 \pm 0,1$	0,2	98,8
Циклогексанон	$99,0 \pm 0,2$	(8) $99,0 \pm 0,3^z$	0,1	99,1
II-Камфора	$98,8^д$	(2) $84,6 \pm 0,2$	0,0	84,6
		(2) $96,1 \pm 0,0^e$	0,0	96,1
Бензофенон	$100,9^ж$	(2) $100,3 \pm 0,0$	0,0	100,3
Бензоин	$102,4^з$	(3) $102,7 \pm 1,2$	0,0	102,7

^а С применением гидроксилamina.^б 37%-ный формалин с содержанием метанола приблизительно 12%.^в В скобках указано число отдельных определений.^г 0,5 часа при комнатной температуре ($27 \pm 2^\circ$).^д 5 час. при 100° .^е 4 часа при 60° .^ж 3 часа при 100° .^з 1 час при 100° .

Таблица 140

АНАЛИЗ СПЕЦИАЛЬНО ПРИГОТОВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ [51]

№ смеси	Компоненты смеси	Состав смеси, вес. %	
		вычисленный	найденный ^а
1	Циклогексанон	10,0	10,0 ± 0,1
	Уксусная кислота	89,5	89,4
	Вода	0,5	0,6 ± 0,0
2	Циклогексанон	40,6	40,4 ± 0,1
	Уксусная кислота	58,2	58,2
	Вода	1,2	1,2 ± 0,1
3	Циклогексанон	9,2	9,3 ± 0,1
	Уксусная кислота	86,5	86,5
	Вода	4,3	4,3 ± 0,1
4	Циклогексанон	11,8	11,7 ± 0,1
	Циклогексан	87,1	
	Циклогексанол	1,0	0,9
	Вода	0,1	0,1 ± 0,0
5	Циклогексанон	51,8	51,9 ± 0,3
	Циклогексанол	47,8	47,5
	Вода	0,4	0,2 ± 0,0
6	Ацетон	56,2	55,8 ± 0,2
	Метанол	41,0	40,2
	Вода	2,8	3,0 ± 0,1
7	Ацетон	56,6	56,8 ± 0,2 ^б
	Вода	43,4	43,5 ± 0,2
8	Масляный альдегид	75,0	74,6 ± 0,2
	Масляная кислота	4,6	4,8
	Этилацетат	18,5	
	Вода	1,9	2,0 ± 0,1

^а Уксусную кислоту определяли путем титрования раствором щелочи; при определении масляной кислоты применяли раствор метилата натрия; в случае спиртов — хлористый ацетилпиридиний [53]; в случае воды — реактив Фишера (предварительная обработка цианистым водородом, стр. 26).

^б 0,5 часа при комнатной температуре; во всех остальных случаях 2 часа при 60°.

ВЕЩЕСТВА, МЕШАЮЩИЕ ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗА

Описанный выше общий метод анализа был применен без каких-либо изменений для растворов, содержавших высокие концентрации кислот, простых и сложных эфиров, спиртов и углеводов.

Свободные щелочи титровались реактивом Фишера в том же соотношении, что и вода, так как 1 моль щелочи эквивалентен 1 молю воды; поэтому было легко ввести количественные поправки на содержание щелочи. В присутствии этерифицирующего

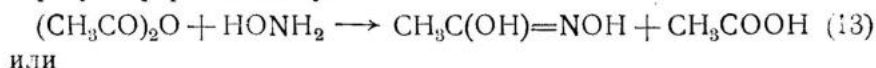
катализатора органические кислоты вступали во взаимодействие с метанолом, образуя воду. Поэтому образцы, содержавшие кислотные соединения (как неорганические, так и органические), растворяли в пиридине, а не в метаноле.

При применении метанола образование ацеталей и кеталей с выделением воды в присутствии водородных ионов проходило чрезвычайно быстро. В случае 10%-ного раствора циклогексана в метаноле, содержавшего следы соляной кислоты, реакция протекала на 50% в течение 5 дней при комнатной температуре, в случае же масляного альдегида или бензальдегида реакция в течение 24 час. протекала на 30—45%, что было установлено по количеству образующейся воды [51]. Пиридин реагировал с кислотой, в результате чего не происходило образования ацетала, и поэтому не требовалось вводить поправку на содержание свободной воды, образующейся в результате этой реакции.

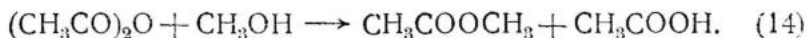
Перекисные соединения, повидимому, мешали проведению анализа, так как они реагировали с гидроксиламином. 2,38 мМ циклогексанона, содержащего 0,21 мМ перекиси бензоила, анализировали по описанному выше общему методу определения карбонильных соединений. С учетом всех поправок было найдено 3,02 мМ воды. Избыток в 0,64 мМ воды указывает на то, что, повидимому, при этой реакции на каждый моль перекиси образовалось 3 моля воды [51].

При прямом титровании реактивом Фишера перекись бензоила медленно окисляла иодистый водород, всегда присутствующий в реактиве, до свободного иода (см. стр. 145).

Ангидриды мешали проведению анализа, если они предварительно не были подвергнуты гидролизу. Предполагалось, что, например, уксусный ангидрид реагирует либо с гидроксиламином, образуя гидроксамовую и уксусную кислоты, либо с метанолом, образуя эфир и кислоты:



или



Так как вода не участвует ни в одной из реакций, то полагали, что присутствие ангидрида не должно мешать проведению анализа. Однако при непосредственном анализе образца, содержащего 11% ацетальдегида и 35% уксусного ангидрида, растворенного в уксусной кислоте, было найдено значение, соответствующее приблизительно 20% альдегида. Для устранения мешающего действия ангидрида его подвергали гидролизу перед добавлением гидроксиламина [51]. Три смеси известного состава (см. табл. 141) растворяли в толуоле и сохраняли при 0°. Пробы для параллель-

ных анализов вводили в мерные колбы с притертыми стеклянными пробками емкостью 250 мл, в которых находилось по 25 мл пиридина, содержавшего 10% иодистого натрия и 1% воды (см. гл. XI). Растворы оставляли на 1 час при комнатной температуре. Затем в колбы добавляли по 30 мл 0,5 н. раствора хлористого гидроксиламмония в метаноле и оставляли раствор стоять в течение еще 30 мин. при комнатной температуре. После добавления 25 мл соединения пиридина с сернистым ангидридом растворы титровали реактивом Фишера. На основании найденного количества воды, с учетом соответствующих поправок *, было вычислено содержание альдегида. Результаты этого расчета приведены в табл. 141.

Таблица 141

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ
УКСУСНОГО АНГИДРИДА [51]

№ смеси	Компоненты смеси	Состав смеси, вес. %	
		вычисленный	найденный
1	Ацетальдегид	10,0	10,8 ± 0,4
	Уксусный ангидрид . . .	30,3	
	Уксусная кислота . . .	59,8	
2	Ацетальдегид	24,6	25,0 ± 0,5
	Уксусный ангидрид . . .	29,8	
	Уксусная кислота . . .	45,6	
3	Ацетальдегид	15,7	15,5 ± 0,1
	Уксусный ангидрид . . .	45,7	
	Этилацетат	38,6	

При больших концентрациях воды метод является менее чувствительным. Анализируемые образцы должны содержать не больше 15 мМ карбонила вместе с водой. В противном случае, при титровании расходуются слишком большие количества реактива. Так, например, при анализе раствора, содержавшего 99% воды и 1% циклогексанона, были взяты пробы весом лишь 0,27 г; в результате параллельных опытов было найдено 0,3 и 0,7% циклогексанона. Амины, которые не реагируют с альдегидными группами, в случае содержания их даже в больших концентрациях не мешали проведению анализа.

* При вычислении поправки учитывалось количество добавленной воды, из которого вычиталось количество воды, пошедшей на реакцию с ангидридом. Если количество присутствующего ангидрида неизвестно, то его необходимо определить в отдельном опыте (см. гл. XI).

Первичные амины и альдегиды вступают в реакции конденсации с образованием соответствующих иминов и воды (см. гл. XIII). Реакции такого типа, повидимому, могут быть проведены до конца перед анализом на содержание карбонильных групп, и поэтому они не мешают проведению этого анализа.

ДРУГИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

При анализе раствора № 5 (см. табл. 140) была сделана попытка определить содержание спирта и кетона одновременно. Циклогексанол определяли по методу Фишера, применяемому для анализа гидроксильных групп (см. гл. IX), и получили значение, равное 68%. Из этого следует, что кетон прореагировал приблизительно на 40%, если считать, что на 1 моль вступившего в реакцию циклогексанона образуется 1 моль воды. Другую порцию того же раствора сначала обрабатывали раствором трехфтористого бора в уксусной кислоте, применяемом при анализе на гидроксил. После 2 час. стояния при 65° раствор охлаждали до комнатной температуры и к нему осторожно добавляли 50 мл пиридина и твердый хлористый гидроксиламмоний в 100%-ном избытке по отношению к циклогексанону. После стояния при комнатной температуре смесь обрабатывали, как обычно, раствором соединения пиридина с сернистым ангидридом и титровали реактивом Фишера. После внесения поправки на содержание воды, образовавшейся в результате этерификации спирта, количество прореагировавшего циклогексанона оказалось равным 83—85% [51]. При этом, однако, остается неясным, объясняются ли эти результаты тем, что реакция кетона происходила неполностью, или тем, что во время этерификации протекала какая-то побочная реакция.

Пиридин применяли в качестве акцептора кислоты [49], однако даже в его отсутствие некоторые из низших альдегидов и кетонов реагировали до конца в течение 30 мин. при комнатной температуре [51]. Некоторые карбонильные соединения растворяли в сухом метаноле с образованием приблизительно 0,1 M растворов. Порции этих растворов по 10 мл обрабатывали 0,5 н. раствором хлористого гидроксиламмония в метаноле в количестве 30 мл. После стояния полученных смесей в течение получаса при $27 \pm 0,2^\circ$ к ним добавляли по 25 мл, 1 M раствора соединения пиридина с сернистым ангидридом в метаноле. После стояния в течение 10—60 мин. при комнатной температуре смеси титровали реактивом Фишера. Результаты приведены в табл. 142. В этой же таблице для сравнения приведены результаты, полученные при обычном титровании реактивом Фишера (после стояния в течение 2 час. при 60° [50]) и при применении ацидиметрического метода [49].

Для некоторых альдегидов, повидимому, могут быть применены более мягкие условия. Из четырех изученных альдегидов

Таблица 142

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, РЕАГИРУЮЩИХ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ [51]

Соединение	Найденное количество карбонильного соединения, вес. %		
	титрование реактивом Фишера		ацидиметрический метод (2 часа, 100°)
	без пиридина (0,5 часа, 27°)	с пиридином (2 часа, 60°)	
Формальдегид	37,3 ± 0,1	37,3 ± 0,1 ^a	
n-Масляный альдегид	97,3 ± 0,1	97,2 ± 0,2	95,8
Бензальдегид	95,6 ± 0,2		95,7
Салициловый альдегид	74,4 ± 0,2	98,1 ± 0,2 ^a	96,8
Ацетон	99,6 ± 0,2	99,6 ± 0,2 ^a	
2-Метил-4-пентанон	96,7 ± 0,5	96,9 ± 0,2	
2-Гептанон	98,3 ± 0,2		98,4
4-Гептанон	90,5 ± 0,3		94,3
Циклопентанон	76,2 ± 0,1	98,6 ± 0,1	
		92,4 ± 0,3 ^a	
Циклогексанон	91,8 ± 0,2	91,9 ± 0,2	
Ацетофенон	74,2 ± 0,0	98,6 ± 0,1 ^a	
Бензофенон	12,6 ± 0,3	100,3 ± 0,0	
		25,4 ± 0,1 ^a	
Бензoinн	54,4 ± 0,5	102,7 ± 1,2	
		88,2 ± 1,2 ^a	

^a 30 мин. при комнатной температуре (27 ± 2°).

только салициловый альдегид не вступал в реакцию при отсутствии пиридина. Активность различных кетонов была различна, однако обычно алифатические кетоны, не испытывающие стерических затруднений, вступали в реакцию количественно. Интересно отметить, что циклопентанон реагировал лишь частично, в то время как циклогексанон вступал в реакцию с большой легкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Romijn G., Z. anal. Chem., **36**, 18 (1897).
2. Hatcher W. H., Mueller W. H., Trans. Roy. Soc. Canada, **23**, 35 (1929).
3. Weinberger W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 357 (1931).
4. Коренман И. М., ЖПХ, **8**, 1476 (1935).
5. Ripper M., Monatsh., **21**, 1079 (1901).
6. Joslyn M. A., Comar C. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 364 (1938).
7. Donnally L. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 91 (1933).
8. Parkinson A. E., Wagner E. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 433 (1934).
9. Lumiere A. L., Seyewetz A., Bull. soc. chim. (3), **27**, 1212 (1902).
10. Seyewetz A., Gibello A., Bull. soc. chim. (3), **31**, 691 (1904); Compt. rend., **138**, 1225 (1904).

11. Feinberg B. G., Am. Chem. J., **49**, 87 (1913).
12. Legler L., Ber., **16**, 1333 (1883).
13. Foschini A., Talenti M., Z. anal. Chem., **118**, 94 (1940).
14. Smith H. M., Analyst, **21**, 148 (1896).
15. Jones H. C., Am. Chem. J., **17**, 539 (1895).
16. Nicloux M., Bull. soc. chem. (3), **17**, 839 (1897).
17. Blank O., Finkenbeiner H., Ber., **31**, 2979 (1898).
18. Foschini A., Talenti M., Z. anal. chem., **117**, 94 (1939).
19. Orchard R., Analyst, **22**, 4 (1897).
20. Grutzner A., Arch. Pharm., **234**, 634 (1896).
21. Алексеев С. В., Звягина С. И., Синтетический каучук, **5**, 19 (1936).
22. Palfray L., Sabetay S., Sontag D., Chimie et industrie, **29**, 1037 (1933).
23. Trillat M. A., Bull. soc. chim. (3), **9**, 305 (1893).
24. Baumann E., Ber., **23**, 60 (1890).
25. Hickling A., Rodwell F., J. Chem. Soc., **1941**, 51.
26. Vorlander D., Ible C., Volkholz H., Z. anal. Chem., **77**, 321 (1929).
27. Ionescu M. V., Bodea C., Bull. soc. chim. (4), **47**, 1408 (1930).
28. Yoe J. H., Reid L. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 238 (1941).
29. Stepp W., Feulgen R., Z. physiol. Chem., **114**, 301 (1921).
30. Craig A. G., J. Am. Chem. Soc., **23**, 638 (1901).
31. Mantegazza A., Materie plastice, **13**, 84, 117 (1935).
32. Messinger J., Ber., **21**, 3366 (1888).
33. Goodwin L. F., J. Am. Chem. Soc., **42**, 39 (1920).
34. Collischonn F., Z. anal. Chem., **29**, 562 (1890).
35. Squibb E. R., J. Am. Chem. Soc., **18**, 1068 (1896).
36. Kebler L. F., J. Am. Chem. Soc., **19**, 316 (1897).
37. Keppeler G., Z. angew. Chem., **18**, 464 (1905).
38. Marriot W. M., J. Biol. Chem., **16**, 281 (1913).
39. Haughton C. O., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 167 (1937).
40. Brochet A., Cambier R., Compt. rend., **120**, 449 (1895).
41. Bennett A. H., Analyst, **34**, 14 (1909).
42. Bennett A. H., Donovan F. R., Analyst, **47**, 146 (1922).
43. Bennett A. H., Salamon M. S., Analyst, **52**, 693 (1927).
44. Bennett A. H., Cocking T. T., Analyst **56**, 79 (1931).
45. Marasco M., Ind. Eng. Chem., **18**, 701 (1926).
46. Schultes H., Angew. Chem., **47**, 258 (1934).
47. Leithe W., Fette und Seifen, **11**, 615 (1938).
48. Eitel A., J. prakt. Chem., **159**, 292 (1942).
49. Bryant W. M. D., Smith D. M., J. Am. Chem. Soc., **57**, 57 (1935).
50. Mitchell J., Jr., Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **63**, 573 (1941).
51. Mitchell J., Jr., Smith D. M., неопубликованные данные.
52. Raschig F., Ber., **20**, 584 (1887).
53. Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **57**, 61 (1935).

Глава XIII

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОВ И НИТРИЛОВ

СУММАРНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ

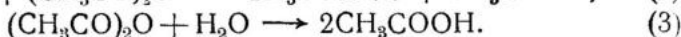
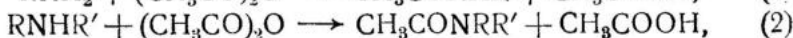
Методы анализа аминов

Существует лишь небольшое число практически применимых методов количественного определения органических азотистых соединений. Амины чаще всего определяют путем потенциометрического, а также визуального титрования раствором кислоты с применением индикаторов типа метилового красного или бром-фенолового синего в водном или спиртовом растворе. Слабо основные соединения обычно подвергают титрованию хлорной кислотой, растворенной в ледяной уксусной кислоте [1, 2]. С помощью этих методов, как правило, нельзя различить разные типы аминов, и поэтому получаемые значения соответствуют суммарному количеству присутствующих оснований. В некоторых случаях удавалось выделить и идентифицировать хлористоводородные соли различных аминов [3].

Аммиак может быть выделен в виде окиси меркураммония в результате обработки окисью ртути [4, 5] или в виде гексаметилентетрамина, образующегося при взаимодействии с формальдегидом [6, 7]. Гексаметилентетрамин подвергают гидролизу в кислой среде и определяют его по количеству образовавшегося формальдегида [8].

Для идентификации первичных и вторичных аминов иногда применяется метод ацилирования [9, 10]. Однако о количественных методах в настоящее время имеется мало сведений. Олсон и Фельдман несколько видоизменили ацидиметрический метод Смита и Брайанта для определения спиртовых гидроксильных групп с применением хлористого ацетила [11] и с помощью его получили количественные результаты для некоторых аминов [12]; однако, как правило, соответствующие реакции проходили лишь на 80—95%. В условиях, при которых проводились опыты, амиды также вступали в реакцию, и, следовательно, этим методом нельзя было различить эти классы соединений. Был разработан косвенный метод определения третичных аминов. Этот метод был основан на применении уксусного ангидрида, который вступает в реакцию с первичными и вторичными аминами. После ацелирования третичные амины определяли путем титрования в растворе ледяной уксусной кислоты [13], путем их отгонки [14, 15], а также методом, основанным на реакции с иодистым метилом, при которой происходит образование четвертичного соединения [16].

Уксусный ангидрид применяли также для определения первичных и вторичных аминов; соответствующие реакции выражаются следующими уравнениями:



Избыток уксусного ангидрида после реакции подвергали гидролизу, а избыток воды определяли титрованием реактивом Фишера в условиях, применяемых для анализа уксусного ангидрида (см. гл. XI) [17].

Было установлено, что этот метод применим для большого числа разнообразных первичных и вторичных аминов, а именно алифатических, алициклических, гетероциклических и ароматических аминов. Однако, как показали опыты, вторичные диарил-амины и пиррол не вступают в соответствующие реакции. Так как третичные амины не реагируют с уксусным ангидридом, то этот метод можно косвенно применить и для их определения путем вычитания из общего количества найденных оснований количества содержащихся в данной смеси первичных и вторичных аминов [17].

Для непосредственного определения третичных аминов Вагнер, Браун и Петерс [18] проводили реакции аммиака, первичных и вторичных аминов с уксусным ангидридом. После ацетилирования они определяли третичные амины прямым титрованием хлорной кислотой в уксуснокислом растворе [1, 2].

Разработка метода с применением реактива Фишера

Порции по 10 мл пиридинового раствора бутиламина или дибутиламина (10 экв амина) обрабатывали 100%-ным избытком раствора уксусного ангидрида в пиридине. Почти количественное ацетилирование было достигнуто в течение 30—60 мин. даже при комнатной температуре, что было установлено путем гидролиза избытка ангидрида в щелочной среде (см. гл. XI). При 60° реакция доходила до конца через 30—60 мин. При применении 200%-ного избытка ангидрида (либо 20 мл 1,5 М раствора либо 5 мл 6 М раствора уксусного ангидрида в пиридине) реакция ацетилирования протекала стехиометрически за 30 мин. при комнатной температуре; нагревание в течение 1 часа до 60° не приводило к ошибочным результатам. Менее концентрированный (1,5 М) раствор уксусного ангидрида в пиридине оказался более устойчивым и поэтому был принят в качестве стандартного.

Реактивы

Ацетилирующий реактив готовят путем смешивания 1,5 моля (142 мл) химически чистого уксусного ангидрида с таким количеством сухого пиридина, чтобы получить 1 л раствора.

Ацетилирующий реактив устойчив, и при хранении в закрытом сосуде остается эффективным в течение неопределенно долгого времени. Реактив при некоторых условиях разлагается.

Вилсон и Юз [19] нашли, что при нагревании сухого пиридина с уксусным ангидридом образуются смолистые продукты, однако продукты реакции такого частично разложившегося реактива не оказывают влияния на результаты анализа.

Гидролизующий реактив содержит 100 г химически чистого иодистого натрия в пиридине; в этот раствор добавляют такое количество воды, чтобы общее содержание воды в 1 л раствора было равно 31—32 г. (Количество воды, которое следует добавлять к гидролизующему реактиву, определяется в зависимости от содержания воды в пиридине и иодистом натрии.) Для растворения образца должен быть применен химически чистый сухой пиридин.

Метод анализа

Образец, содержащий до 10 экв первичных и вторичных аминов, вносят или непосредственно, или в виде пиридинового раствора в мерную колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл и добавляют 20 мл ацетилирующего реактива. Колбы с анализируемым раствором и по крайней мере с одним контрольным раствором закрывают и оставляют стоять в течение 30 мин. при комнатной температуре; затем в колбы добавляют при помощи градуированной пипетки по 25 мл гидролизующего реактива и помещают их в водяную баню при $60 \pm 1^\circ$. Колбы открывают на короткое время для выравнивания давления, снова плотно закрывают и оставляют в водяной бане на 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры растворы титруют реактивом Фишера для определения содержания воды.

Количество воды, добавленной с гидролизующим раствором, определяют путем титрования 10 мл этого раствора (из калиброванной пипетки) реактивом Фишера; по результатам этого титрования вычисляют содержание воды в 25 мл реактива.

Так как для анализа применяют около 30 мМ ангидрида, то для обеспечения полного гидролиза в контрольных опытах требуется свыше 30 мМ воды. Однако в контрольных опытах обычно не применяют такие большие объемы гидролизующего реактива, какие применяют при анализе. Вполне достаточно тщательно оттитровать порцию в 10 мл (содержащую 13—17 мМ) и по результату титрования вычислить точное количество воды в 25 мл гидролизующего реактива.

Свободную воду, первоначально присутствовавшую в образце, определяют путем титрования пробы образца, подкисленной ледяной уксусной кислотой.

Общее количество добавленного ангидрида эквивалентно количеству воды (с учетом необходимых поправок), затраченной на

гидролиз при проведении контрольного опыта. Количество ангидрида, не прореагировавшего при ацетилировании, определяют путем вычитания количества найденной воды из общего количества добавленной к образцу свободной воды (с учетом присутствовавшей первоначально). Количество прореагировавшего ангидрида эквивалентно (1 моль на 1 моль) суммарному содержанию в образце первичных и вторичных аминов.

Ниже приведен пример вычислений, проводимых при анализе. 13,0970 г (17,5 мл) дибутиламина (мол. вес = 129,16) было растворено в пиридине, и раствор доведен до 100 мл. В 10 мл раствора содержалось приблизительно 1,75 мл амина и 8,25 мл пиридина.

Титруемый раствор	Количество реактива Фишера, затраченного на титрование, ^a мл	Найденное количество воды, мМ	
		всего	с введенными поправками
CH ₃ COOH (10 мл)	7,6	(a) 1,58	
C ₅ H ₅ N (10 мл)	4,8	(b) 1,00	(b') 0,83 на 8,25 мл C ₅ H ₅ N
Анализируемая проба (10 мл) + CH ₃ COOH (10 мл) (определение содержания свободной воды)	12,2	(c) 2,54	(c') 0,13 = [c - (a + b')] эквивалентно 0,15% H ₂ O
Ацетирующий реактив (20 мл) + пиридин (10 мл) + гидролизующий реактив (25 мл) (контрольный опыт)	25,8	(d) 5,36 на 24,98 мл	
(поправочный множитель к объему калиброванной пипетки на 25 мл равен 0,9993; истинный объем пипетки 24,98 мл)			
Гидролизующий реактив (10 мл)	67,0	(e) 13,93 на 9,976 мл	
(поправочный множитель к объему калиброванной пипетки на 10 мл равен 0,9976; истинный объем пипетки 9,976 мл)			
Вычисленное количество воды в 24,98 мл гидролизующего реактива		(f) 34,81	
Анализируемый раствор (10 мл) + реактивы [см. (d)] после реакции (основной анализ)	73,4	(g) 15,27	

^a Водяной эквивалент реактива Фишера составлял 0,2080 мМ воды на 1 мл.

Вычисление количества добавленного уксусного ангидридаиз (f) 34,81 мМ H₂O в растворе NaJиз (b) 1,00 мМ H₂O в 10 мл C₅H₅N35,81 мМ H₂Oиз (d) 5,36 мМ H₂O30,45 мМ H₂O (эквивалентно (CH₃CO)₂O)**Вычисление содержания амина**из (f) 34,81 мМ H₂O в растворе NaJиз (b' + c') 0,96 мМ H₂O в 8,25 мл C₅H₅N + 1,75 мл амина35,77 мМ H₂Oиз (g) 15,27 мМ H₂O20,50 мМ H₂O (эквивалентно (CH₃CO)₂O, не вступившему в реакцию ацетирования)30,45 — 20,50 = 9,95 мМ (CH₃CO)₂O (эквивалентно присутствующему амину)

$$\frac{9,95 \times 129,2}{1000 \times 1,3097} \cdot 100 = 98,5\%$$

Всего: 98,5 + 0,15 = 98,65%.

Этот общий ход вычислений очень удобен, так как он позволяет оценить "силу" ацетилирующего реактива; см. (e) и (f).

Если эта величина найдена, т. е. если известны значения (e) и (f), то дальнейшие анализы могут быть упрощены.

Количество вступившего в реакцию ангидрида может быть вычислено как разность между количеством воды, найденной в основном анализе (с внесением поправки на свободную воду в исходном образце), и количеством воды, найденной в контрольном опыте (с внесением поправки на разные объемы пиридина в контрольном опыте и в основном анализе). Например, в данном случае:

$$5,19 \text{ мМ} = (d - b + b') \text{ (контрольный опыт)}$$

$$15,14 \text{ мМ} = (g - c') \text{ (основной анализ)}$$

Количество израсходованного (CH₃CO)₂O 15,14 — 5,19 = 9,95 мМ амина.

Результаты анализов

Результаты, полученные при анализах первичных аминов методом ацетилирования, приведены в табл. 143. Применяемые реактивы не подвергались специальной очистке (за исключением гексаметилендиамина, который был возогнан, и п-броманилина, который был перекристаллизован из хлороформа). В некоторых случаях чистота препарата была проверена путем ацидиметрического титрования с бромфеноловым синим.

Таблица 143

АНАЛИЗ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ [17, 20]

Соединение	Найденное количество, вес. %			
	амин (ацидиметрический метод)	амин (метод ацетилирования) ^а	вода	всего
Бутиламин	97,7	(10) $98,0 \pm 0,5$	1,7	99,7
Пропилендиамин		(2) $84,1 \pm 0,2$	13,9	98,0
Гексаметилендиамин		(4) $99,9 \pm 0,1$	0,1	100,0
Циклогексиламин		(2) $100,2 \pm 0,2$	0,0	100,2
о-Аминодиклогексил	96,2 ^б	(2) $96,7 \pm 0,3$	0,0	96,7
Бензиламин	92,8	(2) $92,7 \pm 0,2$	0,2	92,9
Анилин		(4) $100,8 \pm 0,1$	0,0	100,8
п-Толуидин		(2) $99,2 \pm 0,1$	0,0	99,2
п-Фенилендиамин		(4) $99,6 \pm 0,1$	0,0	99,6
п-Броманилин		(4) $99,4 \pm 0,1$	0,0	99,4
β-Нафтиламин	97,5	(4) $97,1 \pm 0,2$	0,0	97,1
о-Аминодифенил		(2) $99,0 \pm 0,2$	0,0	99,0
2-Аминопиридин		(2) $100,0 \pm 0,3$	0,0	100,0
2-Амино-2-метилциклопентиламин		(4) $96,4 \pm 0,2$	2,8	99,2
α-Аминоизовалеронитрил		(4) $93,0 \pm 0,2$	6,2	99,2
γ-Метилтиол-α-аминобутиронитрил		(2) $89,8 \pm 0,0$	9,8	99,6

^а Число отдельных определений указано в скобках.^б Вычислено из данных анализа по методу Кьельдаля.

Результаты анализов некоторых вторичных аминов приведены в табл. 144. Точность и воспроизводимость результатов, как правило, составляла $\pm 0,2\%$.

Таблица 144

АНАЛИЗ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ [17]

Соединение	Найденное количество, вес. %			
	амин (ацидиметрический метод)	амин (метод ацетилирования) ^а	вода	всего
Диэтиламин	99,7	(2) $99,7 \pm 0,1$	0,3	100,0
Дибутиламин	98,3	(10) $98,4 \pm 0,2$	0,1	98,5
Ди-(втор-бутил)-амин	99,5	(4) $83,5 \pm 0,2$	0,1	83,6
Диизобутиламин	100,1	(2) $100,1 \pm 0,1$	0,0	100,1
Метиланилин		(4) $98,8 \pm 0,1$	0,0	98,8
Морфолин ^б		(2) $104,1 \pm 0,2$	0,0	104,1
Пиперидин	99,4	(2) $99,8 \pm 0,2$	0,0	99,8
Пиперазингидрат		(2) $45,8 \pm 0,2$	53,8	99,6

^а Число отдельных определений указано в скобках.^б Технический продукт, все другие амины — чистые; никакой специальной очистки образцов перед анализом не производилось.

Интересно отметить, что оба анализированных α -аминонитрила $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{CN}$ и $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$ удалось ацетилировать без всяких затруднений.

Низкие значения, полученные для ди-(втор-бутил)-амина, возможно, объясняются присутствием в препарате некоторого количества третичных аминов. Дифениламин, карбазол и фенотиазин не реагировали, и для этих веществ после обработки при комнатной температуре или при 60° в течение 1 часа было получено нулевое значение. Для образцов свежеперегнанного пиррола после обработки уксусным ангидридом при 60° в течение 30 мин. и 3 час. были получены значения соответственно 0,6 и 2%. При комнатной температуре реакция не протекала. Дидиклогексиламин реагировал в очень незначительной степени; для него было получено значение $4,9 \pm 0,1\%$.

Вещества, мешающие проведению анализа

В условиях протекания описанных выше реакций количественное ацетилирование первичных спиртов не происходило. (Уксусный ангидрид широко применяют для определения спиртовых гидроксильных групп, см. гл. IX.)

Реакция с участием гидроксильной группы *n*-бутанола и гидроксиэтилэтилендиамина проходила соответственно на 86 и 91%. При уменьшении образцов до величины, при которой суммарное содержание амина и гидроксила не превышало 10 мэкв, и выдерживании смеси в течение 30 мин. при комнатной температуре, а затем в течение такого же промежутка времени при $60 \pm 1^\circ$ реакция первичных алифатических и фенольных гидроксидов проходила количественно, о чем можно судить на основании данных, приведенных в табл. 145.

Таблица 145

АНАЛИЗ АМИНОСПИРТОВ [17, 20]

Соединение	Найденное количество, вес. %		
	аминоспирт, (метод ацетилирования)	вода	всего
Моноэтаноламин . .	$99,5 \pm 0,1$	0,2	99,7
Диэтаноламин . . .	$99,6 \pm 0,1$	0,0	99,6
Оксиэтилэтиленди- амин	$99,1 \pm 0,2$	0,0	99,1
<i>m</i> -Аминофенол . . .	$100,0 \pm 0,1$	0,0	100,0

(Ср. реакции фенолов, не содержащих азот, с уксусной кислотой, указанные в гл. IX.)

Для первичных аминоспиртов, за исключением замещенных фенолов, можно получить точные результаты методом этерификации с применением трехфтористого бора (см. гл. IX).

Аминоспирты, содержавшие вторичную гидроксильную группу, не полностью ацетилизировались в условиях, применяемых для

Таблица 146

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ УКСУСНОГО
АНГИДРИДА ПРИ РЕАКЦИИ С НОРМАЛЬНЫМ
ВТОРИЧНЫМ И ТРЕТИЧНЫМ
БУТАНОЛОМ [17]

Соединение	Количество этерифициро- ванного гидроксиды, %
<i>н</i> -Бутанол	100
<i>н</i> -Бутанол + <i>н</i> -бутил- амин ^а	100 ^б
<i>втор</i> -Бутанол	71
<i>втор</i> -Бутанол + изобу- тиламин ^а	72 ^б
<i>трет</i> -Бутанол	6
<i>трет</i> -Бутанол + изобу- тиламин ^а	13 ^б

^а 5 экв амина.

^б С поправкой на количественную реакцию амина.

первичных гидроксильных групп, а аминоспирты с третичными гидроксильными группами вступали в реакцию лишь в незначительной степени. Так, например, диизопропаноламин этерифицировался лишь на 80%. При увеличении периода обработки при 60° от 30 мин. до 1 часа это значение увеличилось до 92% [17].

О влиянии типа спирта на ход анализа можно судить на основании данных, приведенных в табл. 146. В этой таблице представлены результаты анализа 5 экв бутанола в присутствии и в отсутствие бутиламина, полученные по методу определения первичных аминоспиртов.

Амиды, карбаматы, нитрилы и третичные амины

не мешали проведению анализа. Ацетамид, мочеви́на, уретан и ацетанилид не вступали в реакцию. Ацетонитрил и адипонитрил реагировали соответственно на 0,7 и 0,4% при обработке в течение 30 мин. при комнатной температуре или в течение 1 часа при 60°. Диметиланилин вступал в реакцию лишь на $1,3 \pm 1\%$, что, вероятно, объясняется наличием примеси вторичного амина. Небольшие количества перекиси бензоила не влияли на ход реакции. Так, например, при добавлении 10—20 мг этой перекиси к бутиламину, дибутиламину, анилину и дифениламину первые три амина реагировали количественно (результаты анализа совпадали с результатами, полученными при отсутствии перекиси, с точностью 0,1%). Дифениламин не вступал в реакцию.

Другие исследования

Опыты показали, что хлористый ацетил не является достаточно удовлетворительным ацетилирующим реагентом [20]. При добавлении проб по 10 мл раствора аминов в пиридине к хлористому ацетилпиридинию растворы окрашивались в такой темный цвет (вероятно, вследствие осмоления пиридина), что визуальное титрование становилось невозможным.

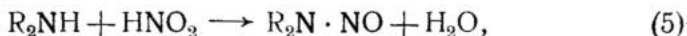
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ

Методы анализа первичных аминов

Первичные амины обычно определяли по несколько видоизмененному манометрическому методу Ван-Слайка с применением азотистой кислоты [21]:



Так как вторичные амины при этом образуют только нитрозамины и воду:



а третичные амины вообще не реагируют с азотистой кислотой, то количество выделяющегося азота является мерой содержания первичных аминов. Для определения небольших количеств этиламина с применением азотистой кислоты пользовались небольшим азотометром [16]. Для анализа ароматических аминов применяли метод титрования азотистой кислотой [22]. Некоторые из ароматических аминов определяли также при помощи других методов; например, анилин при помощи реакции с хлористым пикрилом [23] или с метилмагниййодидом [24], а толуидины — путем диазотирования [25, 26]. Фенилгидразин определяли, используя реакции с иодом [27, 28] или иодатами [29]. В некоторых случаях для специальных целей применяли реакции между первичными аминами и альдегидами, например для идентификации ароматических аминов [30, 31] — реакцию с формальдегидом, а для отделения первичных арильных аминов от вторичных алкиларильных аминов [32] — реакцию избирательного присоединения бисульфита натрия к бензальдегиду. Были описаны колориметрические методы для идентификации первичных аминов (основанные на реакции с ангидробисиндандионом [33]) и моноэаноламина [34].

Реактив Фишера оказался применимым [35] и для анализа первичных аминов, при котором используют реакцию Шиффа



Продукт конденсации инертен по отношению к реактиву Фишера, и воду, образующуюся при быстрой и количественно протекающей в присутствии пиридина реакции, можно оттитровывать

реактивом Фишера после связывания избытка альдегида цианистоводородной кислотой.

Этот метод применяли для определения алифатических, алициклических и ароматических первичных аминов, в том числе и аминспиртов. Аминспирты, содержавшие вторичные азотистые аминогруппы, также реагировали почти количественно. Гетероциклические вторичные амины мешали проведению анализа.

Метод иминирования в соединении с методом титрования реактивом Фишера для определения суммарного содержания первичных и вторичных аминов дает возможность быстро и точно определять первичные, вторичные и третичные амины в их смесях (в отсутствие четвертичных оснований).

Для определения содержания вторичных и третичных аминов в смесях Вагнер, Браун и Петерс [36] переводили первичные амины в имины в соответствии с уравнением (6), а затем титровали смесь раствором кислоты в органическом растворителе.

Разработка метода с применением реактива Фишера

Было замечено, что при обработке проб бензиламина, анилина и циклогексиламина в количествах по 1 мл с помощью 5 мл бензальдегида в течение 15 мин. при комнатной температуре вещества реагировали в заметных количествах. Применение избытка альдегида и цианистого водорода, растворенных в метаноле, содержащем цианистый натрий (обработка в течение 30 мин. при комнатной температуре), позволяло приблизительно определять образующуюся воду путем титрования реактивом Фишера. Однако изменение окраски в конечной точке было неустойчивым, и поэтому таким методом не удавалось получать точные результаты. Применение пиридина в качестве растворителя для цианистого водорода приводило к устойчивым конечным точкам. При этом было установлено, что для всех трех упомянутых выше аминов реакция происходила на 85—90%. Повидимому, вследствие нерастворимости катализатора (цианистого натрия) в пиридине требуется больше времени, а именно 45 мин. для завершения циангидриновой реакции и установления устойчивой конечной точки. После нахождения условий, необходимых для вступления в реакцию всего количества альдегида, были проведены исследования, имевшие целью обеспечить проведение стехиометрической реакции образования имина. Для этого порции по 10 мэкв бензиламина и бутиламина, растворенные в 10 мл пиридина, добавляли либо к 2 мл (19,6 мМ) перегнанного бензальдегида, либо к 5 мл 40%-ного раствора бензальдегида в пиридине. На основании найденных количеств воды было установлено, что для обоих аминов реакция проходила приблизительно на 95% после получасовой обработки при комнатной температуре и на 97—99% после обработки в течение 15—30 мин. при 60°. При применении 3 мл

чистого бензальдегида или 5 мл 60%-ного раствора бензальдегида в пиридине реакция протекала количественно в течение 15 мин. при 60°. Однако в случае других ароматических аминов, а также и диаминов для завершения реакции требовалась дополнительная обработка альдегидом в течение 15 мин. при 60°.

Салициловый и масляный альдегиды оказались менее эффективными, чем бензальдегид. При применении первого из них получались темноокрашенные растворы, которые с чрезвычайными трудностями удавалось оттитровать; второй был еще менее удобен, так как при обработке им амина протекали мешающие побочные реакции [35].

Реактивы

К свежеперегнанному бензальдегиду добавляют приблизительно 0,1% гидрохинона для максимально возможного уменьшения степени окисленности.

Можно применять реактив, состоящий из 40—60%-ного раствора бензальдегида в пиридине, однако обычно более удобно применять и хранить чистый альдегид. Бензальдегид должен быть совершенно свободен от примеси кислоты; достаточно прибавления 0,1% гидрохинона, чтобы предотвратить окисление альдегида.

Сухой цианистый натрий получают путем высушивания в вакууме химически чистого продукта и сохраняют в склянках с притертыми пробками. Шестипроцентный раствор цианистого водорода приготавливают, растворяя приблизительно 85 мл жидкого цианистого водорода в 915 мл холодного химически чистого пиридина. Этот реактив удобно приготавливать и хранить в литровой склянке с притертой пробкой в вытяжном шкафу (с хорошей тягой). Пиридин должен быть химически чистым.

Цианистый натрий очень гигроскопичен. Поэтому если применять исходный (не высушенный) продукт, то следует точно определить содержание в нем воды. Однако количество анализируемого продукта можно приблизительно определить при описанном выше способе высушивания, поскольку в цианистом натрии остается несколько тысячных долей процента воды.

Метод анализа

Образец, содержащий не более 0,05 экв первичного амина, взвешивают в мерной колбе с притертой пробкой емкостью 50 мл, приблизительно на $\frac{1}{3}$ заполненной сухим пиридином. После доведения объема раствора точно до метки путем прибавления пиридина (при термостатировании) порцию в 10 мл переводят в мерную колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл.

Иногда удобнее непосредственно взвесить образец, содержащий около 10 экв первичного амина. В этом случае к реакционной смеси должно быть добавлено 10 мл пиридина.

Затем в колбу вводят 3 мл (29,5 мМ) бензальдегида. Колбы, содержащие анализируемую смесь и смесь, исследуемую в кон-

трольном опыте, помещают в водяную баню при $60 \pm 1^\circ$. Колбы на мгновение открывают для выравнивания давления, затем плотно закрывают и оставляют стоять на 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры колбы переносят в вытяжной шкаф с хорошей тягой и добавляют по 0,2 г сухого цианистого натрия и по 30 мл 6%-ного раствора цианистого водорода в пиридине. Затем смесь энергично встряхивают в течение приблизительно 1 мин., оставляют в вытяжном шкафу на 45 мин. и титруют реактивом Фишера до визуальной устанавливаемой конечной точки.

Катализатор (цианистый натрий) нерастворим в пиридине. Необходимо энергично встряхивать смесь в течение короткого времени, для того чтобы началась циангидриновая реакция. Вследствие исключительной ядовитости цианистого водорода все операции с его растворами, включая титрование, необходимо проводить в вытяжном шкафу с хорошей тягой. Реактив Фишера следует добавлять весьма быстро, до появления первого отчетливого изменения окраски; в некоторых случаях после нескольких минут стояния оттитрованного раствора окраска не вступившего в реакцию иода исчезает.

Найденное при титровании количество воды, за вычетом воды, определенной в контрольном опыте, эквивалентно содержанию первичных аминов. Содержание свободной воды в образце определяют путем титрования исходного образца, растворенного в уксусной кислоте. Ниже приводится пример вычислений, проводимых при анализе. Навеска в 1,3009 г пропилендиамин (мол. вес = 74,13) была растворена в пиридине и объем раствора доведен до 50 мл. В порциях по 10 мл содержалось 0,2602 г диамин и приблизительно 9,7 мл пиридина.

Титруемый раствор	Количество ^a реактива Фишера, затраченного на титрование, мл	Найденное количество воды, мм	
		всего	с введенными поправками
CH ₃ COOH (10 мл)	15,1	(a) 2,13	
C ₅ H ₅ N (10 мл)	5,2	(b) 0,74	(b') 0,72 на 9,7 мл C ₅ H ₅ N
Анализируемый раствор (10 мл) + CH ₃ COOH (10 мл) (определение содержания свободной воды)	34,6	(c) 4,88	(c') 2,03 = [c - (a + b')] эквивалентно 14,1% H ₂ O
C ₅ H ₅ CHO (3 мл) + C ₅ H ₅ N (10 мл) (контрольный опыт)	25,5	(d) 3,60	(d') 3,58 = (d - b + b')
Анализируемый раствор (10 мл) + C ₅ H ₅ CHO (3 мл) (основной анализ)	82,6	(e) 11,66	(e') 6,05 = [e - (d' + c')]

$$\frac{6,05 \cdot 74,13}{1000 \cdot 0,2602 \cdot 2} \cdot 100 = 86,1\% \text{ пропилендиамина.}$$

$$\text{Всего: } 86,1 + 14,1 = 100,2\%.$$

^a Водяной эквивалент реактива Фишера составлял 0,1411 мм воды на 1 мл.

Результаты анализов

Некоторые первичные амины, а также смеси первичных и вторичных аминов были анализированы по описанному методу с применением реактива Фишера. Результаты этих анализов приведены в табл. 147. За исключением *п*-броманилина, который был перекристаллизован из хлороформа, реактивы, примененные для анализа, не подвергались дополнительной очистке. Расхождения при параллельных анализах не превышали $\pm 0,2\%$.

АНАЛИЗ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ [35]

Таблица 147

Соединение	Найденное количество амина, вес. % (разные методы)	Найденное количество с применением реактива Фишера, вес. %		
		амин ^а	вода	всего
Пропилендиамин		(2) $86,3 \pm 0,2$	14,1	100,4
Бутиламин		(6) $98,2 \pm 0,2$	1,7	99,9
Диэтилентриамин		(4) $96,7 \pm 0,1$	1,3	98,0
Гексаметилендиамин		(4) $97,2 \pm 0,1$	2,7	99,9
Декаметилендиамин		(2) $97,0 \pm 0,5$	1,8	98,8
Лауриламин	98,1 ^б	(2) $98,2 \pm 0,2$	0,6	98,8
Циклогексиламин	100,2 ^б	(4) $99,7 \pm 0,2$	0,3	100,0
2-Аминотетрагидропентиламин		(2) $94,2 \pm 0,3$	5,4	99,6
<i>о</i> -Аминобициклогексил	96,7 ^в , г	(2) $94,2 \pm 0,1$	0,1	94,3
Анилин	98,8 ^в	(2) $98,8 \pm 0,1$	0,1	98,9
<i>м</i> -Аминофенол		(2) $99,5 \pm 0,1$	0,0	99,5
<i>п</i> -Броманилин	99,4 ^в	(6) $94,8 \pm 0,3$	0,0	94,8
<i>п</i> -Фенилендиамин	99,6 ^в	(4) $99,9 \pm 0,0$	0,0	99,9
Бензиламин	92,8 ^б	(5) $92,5 \pm 0,2$	0,7	93,2
Толуидин		(2) $97,1 \pm 0,3$	0,0	97,1
<i>о</i> -Аминодифенил	99,0 ^в	(2) $92,6 \pm 0,2$	0,0	92,6
β -Нафтиламин	97,3 ^в	(4) $97,2 \pm 0,1$	0,0	97,2

^а В скобках указано число отдельных определений.

^б Титрование с бромфеноловым синим.

^в Ацетилирование по методу, применяемому для определения суммарного содержания первичных и вторичных аминов.

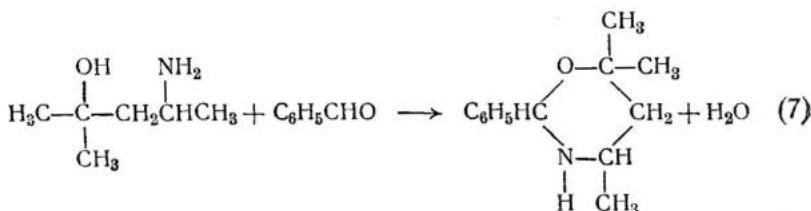
^г По методу Кьельдаля получено 96,2% (см. табл. 143).

Для *п*-броманилина получались воспроизводимые результаты; однако во всех случаях они были приблизительно на 5% ниже значений, полученных методом ацетилирования. Возможно, что аминобициклогексил и аминодифенил содержали некоторое количество вторичных аминов.

Аминоспирты, в которых имелись только первичные аминные группы, реагировали количественно. Их реакция с бензальдеги-

дом, по крайней мере в некоторых случаях, могла протекать по двум путям: либо происходило образование имина, либо в результате конденсации с участием как амини-, так и гидроксильных групп получались замещенные соединения типа оксазинов [35].

Так, например, Кон [37] выделил 4,6,6-триметил-2-фенилтетрагидрометоксазин после обработки бензальдегида 2-окси-2-метил-4-пентиламином:



Механизм реакции не установлен окончательно; следует заметить, что при обеих возможных реакциях на каждый моль аминоспирта, содержащегося в образце, образуется 1 моль воды. В табл. 148 приведены результаты анализов различных аминоспиртов.

Таблица 148

АНАЛИЗ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОСПИРТОВ [35]

Соединение	Найденное количество аминоспирта, вес. %
Моноэтаноламин ^а . . .	100,1 ± 0,2
2-Амино-2-метилпропанол	91,1 ± 0,2
2-Амино-2-метил-1,3-пропандиол	91,6
2-Амино-1-бутанол . . .	88,9 ± 0,2
Три-(оксиметил)-аминометан	96,1 ± 0,2

^а Очищено путем фракционирования; все другие вещества — технические препараты.

дибутиламина, объясняются, вероятно, наличием примеси первичных аминов [35].

Алифатические и ароматические вторичные и третичные амины не мешали сколько-нибудь заметным образом проведению анализа; это было проверено при опытах с диизобутиламином, метиланилином, дифениламином, с карбазолом, триэтанол амином и трипропанол амином. Значения соответственно — 1,5 и 2%, полученные для диэтиламина и

Вещества, мешающие проведению анализа

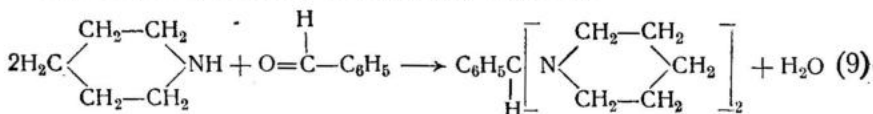
Аминоспирты, содержавшие вторичную аминную группу, обычно реагировали почти количественно. В условиях, принятых при данном методе, на 1 моль диэтанол амином образовывался 1 моль воды, а в случае диизопропанол амином и *N*-оксиэтил-

этилендиамина ($\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) получалось соответственно 0,9 и 1,8 моля воды (на 1 моль амина). При реакции диэтанол-амина с бензальдегидом было выделено соединение с температурой кипения 160° (при 10 мм Hg). По данным элементарного анализа, для этого соединения была установлена формула $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$:



Найденное значение для молекулярного веса этого соединения равно 180, а вычисленное по формуле равно 193. Присутствие в неизвестном веществе третичного аминного азота и свободной гидроксильной группы *, повидимому, указывает на то, что вещества, содержащие вторичные аминогруппы и первичные гидроксильные группы, также могут конденсироваться с бензальдегидом с образованием гетероциклических соединений [35].

Гетероциклические амины реагировали с бензальдегидом с образованием, N,N' -бензальдииминов, причем на каждые 2 моля амина выделялся 1 моль воды [35]. Так, например, с пиперидином реакция протекала следующим образом:



N,N' -Бензальдипиперидин с температурой плавления 83° был получен при реакции 1 моля пиперидина приблизительно с 3 молями бензальдегида. Для точки плавления этого соединения были найдены значения в пределах от 78 до 81° [38—40].

Кроме пиперидина, в соответствующие реакции вступали также пиперазин и морфолин. В случае трех упомянутых гетероциклических аминов получалось соответственно 0,91, 0,95 и 1,25 моля воды на 2 моля амина.

Затруднений не встречалось при анализе смесей, содержащих амиды. Мочевина и метилмочевина, однако, реагировали приблизительно на 10% (если принять, что на 1 моль мочевины образуется 1 моль воды). В трех случаях, когда получаются двузамещенные производные [41] по уравнению



эти значения должны быть удвоены, так как на 2 моля мочевины образуется только 1 моль воды.

Органические кислоты несколько мешали проведению анализа. Причина этого мешающего действия не была выяснена;

* В соответствии с уравнением (7) можно ожидать, что в реакцию вступает только одна гидроксильная группа.

возможно, что происходило образование соли соответствующего амина. Бензальдегид, содержащий 10% бензойной кислоты (приблизительно 3 мМ в анализируемом образце), вступал в реакцию с бензиламином только на 95%. Когда в смеси присутствовали спирты и кислоты, то получались несколько повышенные результаты, возможно, вследствие образования небольшого количества эфира или ацетала. Так, например, при смешении бензальдегида, содержащего 10% кислоты, с 10 мл метанола было найдено 110% бензиламина. При применении бензальдегида, не содержащего кислот, не возникало никаких затруднений в случае присутствия метанола.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИЛОВ

Методы анализа нитрилов

Нитрилы обычно определяли методом кислотного или щелочного гидролиза до соответствующих кислот [42—45]. В некоторых случаях применяли алкоголиз [46] или восстановление [47, 48]. При отсутствии других азотсодержащих соединений пользовались методом Кьельдаля [49, 50]. При реакции с меркаптоуксусной кислотой [51] и флороглюцином [52] получали кристаллические производные, которые служили для идентификации нитрилов. Вышеуказанные методы применяли для качественного анализа нитрилов; для количественных определений они оказались непригодны.

Для анализа нитрилов был предложен [53] метод титрования реактивом Фишера, основанный на избирательном гидролизе нитрилов с образованием соответствующих амидов:



Нитриды обрабатывали избыточным количеством воды в присутствии катализатора ($\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$). Не вошедшую в реакцию воду определяли путем титрования реактивом Фишера. Количество затраченной воды служило прямой мерой содержания нитрила, первоначально присутствовавшего в образце. Этот количественный метод оказался применимым при определении алифатических и большинства ароматических нитрилов.

Разработка метода с применением реактива Фишера

При изучении процесса этерификации спиртов под действием трехфтористого бора (см. гл. IX) было замечено, что присутствие нитрилов приводит к пониженным результатам, так как нитрилы вступают в реакцию с водой. Так, например, 5 мМ ацетонитрила, растворенных в 5 мл диоксана, реагировали с водой на 4,6%

(считая, что 1 моль воды приходится на 1 моль нитрила) при нагревании в течение 2 час. при 65° с 20 мл уксусной кислоты, содержащей в 2 г трехфтористого бора и 0,27 г (15 мМ) воды [20]. При применении вместо диоксана уксусной кислоты в качестве растворителя для нитрила это значение увеличилось до 9%. В связи с этими наблюдениями была изучена возможность применения кислотного гидролиза в качестве метода анализа нитрилов. К порциям по 5 мл растворов в диоксане или в уксусной кислоте, содержащих около 10 мэкв нитрила, добавляли по 20 мл раствора трехфтористого бора в уксусной кислоте, в котором находилось приблизительно 15 мМ воды. О влиянии времени, температуры и концентрации трехфтористого бора на степень гидролиза ацетонитрила и адипонитрила можно судить на основании данных, представленных в табл. 149.

Таблица 149

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ НИТРИЛОВ [20, 53]

Соединение	Растворитель	Количество BF ₃ , г/л	Условия проведения опыта ^а		Степень гидролиза ^б , %
			часы	°C	
Ацето- нитрил	Диоксан	100	1	Комнатная температура	0,0
		100	1	60	0,1
		100	2	60	4,0
		100	1	Комнатная температура	0,8
	Уксусная кислота	100	1	60	3,0
		100	2	60	8,5
		360 ^в	2	60	82
		360	2	80	90
	Диоксан	360	1	60	66
		360	2	60	91
Ади- понитрил	Уксусная кислота	360	1	80	95
		360	2	80	100
	Диоксан	100	2	60	4,5
		100	2	80	27
	Уксусная кислота	360	2	80	92
		100	2	60	8,5
		360	1	60	74
		360	2	60	92
	Диоксан	360	1	80	97
		360	2	80	100

^а Максимальная температура, при которой не происходит заметной потери воды, равна 80°.

^б Вычислено, считая, что на 1 моль нитрила затрачивается 1 моль воды.

^в BF₃·2CH₃COOH.

В условиях, при которых проводились опыты, нитрилы, повидимому, гидролизировались до соответствующих амидов гораздо легче, чем амиды гидролизировались до кислот. При наиболее жестких условиях, указанных в табл. 149 ($\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$; 2 часа, 80°), ацетамид гидролизировался лишь на 0,3%.

Условия, которые обеспечивали количественный гидролиз ацетонитрила и адипонитрила, оказались применимыми для аналитического определения других нитрилов.

Реактивы

Гидролизующий реактив готовят путем прибавления 6,5 мл (0,36 моля) воды к 500 мл $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$. Вместе с водой, обычно присутствующей в веществе, общее количество воды в реактиве составляет приблизительно 0,375 моля на 500 мл раствора. (Вода в реактиве находится не менее чем в 50%-ном избытке по отношению к нитрилам.)

Способ приготовления $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ описан в гл. IX. Для анализа применяют также ледяную уксусную кислоту и химически чистый пиридин.

Метод анализа

Образец, содержащий около 10 *мэкв* нитрила, взвешивают в мерной колбе с притертой пробкой емкостью 250 мл; в колбу добавляют 20 мл гидролизующего реактива.

При желании, образец можно растворять в ледяной уксусной кислоте и применять для анализа пробы по 5 мл этого раствора. Поскольку для определения содержания воды в образце уксусную кислоту и анализируемую пробу титруют отдельно, то нет необходимости в контрольном опыте применять такое же количество кислоты, как и в основном опыте. При нагревании на водяной бане колбу следует на мгновение приоткрыть, чтобы дать возможность нагретому воздуху выйти из колбы. При использовании сушильного шкафа колбы следует с самого начала плотно закрыть притертыми пробками и тщательно закрепить последние пружинными зажимами.

Закрытые колбы со смесями, исследуемыми в основном и контрольном опытах, помещают в сушильный шкаф или на водяную баню при температуре $80 \pm 2^\circ$ (температура не должна быть выше 82° , так как при более высоких температурах теряется заметное количество воды). Колбы открывают, чтобы выпустить нагретый воздух, после чего их снова закрывают и закрепляют пробки. После нагревания в течение 2 час. и последующего охлаждения до комнатной температуры колбы помещают в таз с мелко раздробленным льдом, и в каждую из них осторожно вводят по 15 мл химически чистого пиридина.

Добавление пиридина перед титрованием весьма существенно. Пиридин соединяется с BF_3 , предотвращая таким образом взаимодействие уксусной кислоты с метанолом, содержащимся в реактиве Фишера. Реакция с пиридином является сильно экзотермической, и потому рекомендуется приливать пиридин из пипетки, перемещая кончик пипетки круговым движением внутри горлышка охлаждаемой колбы.

Гомогенные растворы титруют непосредственно реактивом Фишера.

Количество воды, остающейся в смеси после окончания реакции, вычитают из суммарного количества воды, найденной в контрольном опыте и введенной вместе с образцом. Число миллимолей воды, с учетом поправок, эквивалентно содержанию нитрила в образце. Так как нитрильная группа не мешает определению свободной воды в исходном образце, то это определение может быть сделано путем непосредственного титрования образца.

Ниже приводится типичный пример вычислений, производимых при анализе.

3,0432 г бутиронитрила (мол. вес равен 69,10) было растворено в ледяной уксусной кислоте, и объем раствора доведен точно до 25 мл (в термостате).

Порции по 5 мл, согласно вычислению, содержали 0,6086 г (0,5 мл) нитрила и приблизительно 4,5 мл уксусной кислоты.

Титруемый раствор	Количество реактива Фишера, затраченного на титрование ^a , мл	Найденное количество воды, мм	
		всего	с введенными поправками
Уксусная кислота (5 мл)	3,5	(a) 0,58	(a') 0,53 на 4,5 мл
Анализируемый раствор (5 мл) (определение содержания свободной воды)	5,5	(b) 0,92	(b') 0,39 = (b - a') эквивалентно 1,20% H_2O
Катализатор (20 мл) (контрольный опыт)	100,6	(c) 16,79	
Анализируемый раствор (5 мл) + + катализатор (20 мл) (основной анализ)	53,9	(d) 9,88	(d') 8,73 = c + b - d

$$\frac{8,73 \cdot 69,10}{1000 \cdot 0,6086} \cdot 100 = 99,0\% \text{ бутиронитрила.}$$

$$\text{Всего: } 99,0\% + 1,2\% = 100,2\%$$

^a Водяной эквивалент реактива Фишера был равен 0,1667 мм воды на 1 мл.

Результаты анализов

Этим методом были анализированы различные алифатические и ароматические нитрилы. Соединения, которые подвергались гидролизу с количественным образованием амидов, приведены в табл. 150. Как правило, расхождения в параллельных определениях не превышали $\pm 0,3\%$.

Таблица 150

АНАЛИЗЫ НИТРИЛОВ [20, 53]

Соединение	Найденное количество, вес. %		
	нитрил ^а	вода	всего
Ацетонитрил	(10) $97,6 \pm 0,2$	2,3	99,9
Пропионитрил	(6) $98,7 \pm 0,3$	1,6	100,3
Цианоацетамид ^б	(2) $94,7 \pm 0,2$	0,8	95,5
<i>n</i> -Бутиронитрил	(2) $99,0 \pm 0,2$	1,2	100,2
<i>n</i> -Валеронитрил	(2) $99,4 \pm 0,0$	0,4	99,8
Триметилацетонитрил ^в	(2) $100,6 \pm 0,1$	0,0	100,6
Лауронитрил ^в	(2) $100,2 \pm 0,0$	0,0	100,2
1, 4-Дигидро-2-бутен ^в	(4) $99,9 \pm 0,0$	0,1	100,0
Адионитрил ^в	(10) $99,8 \pm 0,2$	0,0	99,8
Себацонитрил ^в	(4) $100,0 \pm 0,4$	0,0	100,0
Фенилацетонитрил	(2) $99,6 \pm 0,2$	0,2	99,8
<i>m</i> -Толуонитрил	(2) $100,6 \pm 0,2$	0,1	100,7
<i>p</i> -Толуонитрил	(2) $100,8 \pm 0,4$	0,1	100,9
<i>p</i> -Хлоробензонитрил	(2) $97,6 \pm 0,3$	0,1	97,7
β -Нафтонитрил	(6) $96,5 \pm 0,4$	0,1	96,6

^а В скобках указано число отдельных определений.

^б Технический продукт, все остальные нитрилы — чистые реактивы.

^в Очищено путем дробной перегонки; все другие анализы проведены с веществами, не подвергнутыми очистке.

В настоящее время не имеется указаний на то, является ли этот метод применимым для количественного определения нитрилов в присутствии других азотсодержащих соединений. При анализе значительного числа нитрилов, указанных в табл. 150 (особое внимание следует обратить на результаты для 5 очищенных нитрилов), были получены почти 100%-ные значения; на основании этих данных можно заключить, что метод является количественным. Для выяснения вопроса о том, не содержат ли нитрилы, для которых были получены пониженные результаты, некоторое количество безазотистых инертных соединений, было определено общее количество азота по методу Кьельдаля с при-

менением окиси ртути в качестве катализатора. Для цианоацетамиды, хлоробензонитрила и нафтонитрила соответствующие значения оказались равными 95,8, 98,5 и 96,8%.

Ацетонитрил и адипонитрил также были анализированы по методу Кьельдаля; при этом было найдено $97,5 \pm 0,1$ и $99,9 \pm 0,1\%$ при пересчете всего азота на соответствующие нитрилы [20]. При анализе 1,4-дициано-2-бутена, имеющем целью определить количество ненасыщенных связей при помощи бромид-броматного метода с ртутным катализатором, было получено иодное число, равное 240 ± 3 ; вычисленное значение равно 240 [20]. В этом веществе по методу Кьельдаля было обнаружено $26,35 \pm 0,06\%$ азота; вычисленное значение равно 26,40%.

Некоторые ароматические нитрилы, повидимому, не реагировали полностью. В то время как *m*- и *p*-толуонитрилы реагировали количественно, *o*-толуонитрил и α -нафтонитрил реагировали лишь на $89,5 \pm 0,5$ и $80,9 \pm 0,2\%$ соответственно [53]. При анализе по Кьельдалю были получены значения соответственно 97,4 и 95,8%. Аليفатический динитрил цианоацетонитрил вступил в реакцию на $88,8 \pm 0,9\%$; несколько неожиданным оказалось то, что техническая цианоуксусная кислота прореагировала только на $37,1 \pm 1,4\%$ [53]. (Для цианоацетонитрила было получено значение, равное 96,7% по методу Кьельдаля, а для цианоуксусной кислоты — равное 93,6%.)

Амиды лишь весьма мало, а в некоторых случаях совсем не мешали проведению анализа. Так, например, для формамида, ацетамиды и адипамида были получены значения соответственно 0,0, 0,3 и 0,2% [53].

Описанный метод гидролиза оказался применимым для анализа многих сложных органических смесей. Результаты некоторых опытов приведены в табл. 151.

Вещества, мешающие проведению анализа

Вещества, мешающие определению гидроксильных групп методом Фишера (см. гл. IX), мешают также определению нитрилов методом гидролиза. Поскольку спиртовый гидроксил количественно этерифицируется, его можно определить независимым методом и внести точные поправки в результаты анализа нитрилов. (При отсутствии аминного азота может быть использован ацидиметрический метод по Смит и Брайанту [11] с применением хлористого ацетила.)

Для циангидрина вследствие одновременно происходящих реакций гидролиза нитрильной группы и этерификации гидроксильной группы было получено значение, равное нулю [20]. Это было показано при анализе очищенных циангидринов следующих альдегидов: формальдегида $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CN}$,

Таблица 151

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ДРУГИХ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КИСЛОТ [20]

Смеси известного состава				
Компоненты смеси	Количество, вес. %			
	вычисленное	найденное	вычисленное	найденное
Ацетонитрил	39,6	39,4 ± 0,1	4,3	4,3 ± 0,1
Уксусная кислота	40,2		65,7	
Ацетамид	13,5		20,6	
Вода	6,7	6,7 ± 0,0	9,4	9,3 ± 0,1
Всего	100,0		100,0	
Адипонитрил	27,5	27,3 ± 0,2	68,7	68,8 ± 0,2
Адипамид	54,6		13,2	
Адипиновая кислота	13,9		14,8	
Вода	4,0	4,1 ± 0,0	3,3	3,3 ± 0,1
Всего	100,0		100,0	
Смеси неизвестного состава				
Компоненты смеси	Найденное количество, вес. %			
Адипонитрил	3,6 ± 0,1 ^в	0,2 ± 0,1 ^в	13,2 ± 0,2 ^в	
δ-Циановалерамид ^а	27,6 ± 0,2	55,2 ± 0,2	60,1 ± 0,3	
Адипамид ^б	67,1	43,3	27,5	
Вода	1,6	0,5	0,0	
Всего	99,7	99,2	100,8	
Адипонитрил	37,1 ± 0,3	47,6 ± 0,2		
Адипамид ^б	51,5	42,6		
Вода	0,7	2,2		
Адипиновая кислота	10,3	3,3		
Адипат аммония	0,0	3,8		
Всего	99,6	99,5		

^а По дегидратационно-ацидиметрическому методу, описанному на стр. 396 [54].

^б Адипамид был осажден из смеси при помощи хлористого метилена; из всех присутствующих компонентов только адипамид нерастворим в этих условиях.

^в В результат анализа введена поправка на содержание циановалерамида.

ацетальдегида $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$ и β -метилтиопропионового альдегида $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$. Присутствие аминогрупп в той же молекуле приводило к пониженным значениям, что, повидимому, объясняется (по крайней мере частично) соединением аминогрупп с трехфтористым бором и понижением вследствие этого эффективности последнего (см. стр. 291).

Так, например, при добавлении пиридина к реактиву, состоявшему из BF_3 и CH_3COOH , реакция уксусной кислоты с метанолом, содержавшимся в реактиве Фишера при начале титрования, не происходила.

Для аминокетонитрила $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN}$ было при анализе получено значение $95,5 \pm 1,5\%$; для метиленаминоацетонитрила $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CN}$ $80,9 \pm 0,2\%$; для α -аминокапронитрила $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CN}$ $82,5 \pm 0,0\%$ *. Для γ -метилтиол- α -аминобутиронитрила было найдено значение, равное $85,7 \pm 0,3\%$, а для содержащейся в нем воды — равное $9,8\%$; при анализе этого же соединения ацетилированием аминокетонитрила по методу определения суммарного содержания первичных и вторичных аминов было получено $89,8\%$ (см. стр. 337).

ЛИТЕРАТУРА

1. Thomann J., Pharm. Acta Helv., **5**, 11 (1930).
2. Spengler H., Kaelin A., Hundert Jahre Schweiz. Apoth.-Ver., Centenaire Soc. Suisse Pharm., 1843—1943, p. 542 (1943).
3. Hierneis J., Die Chemie, **56**, 136 (1943).
4. Francols M., Compt. rend., **144**, 567, 857 (1907).
5. Pugh C. E. M., Quastel J. H., Biochem. J., **31**, 282 (1937).
6. Delepine M., Compt. rend., **122**, 1064 (1896).
7. Benoit G. J., Jr., Norris E. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 823 (1942).
8. Rapine M., Ann. chim. anal. et chim. appl., **25**, 113 (1943).
9. Alexander J. W., McElvain S. M., J. Am. Chem. Soc., **60**, 2285 (1938).
10. Billman J. H., O'Mahoney E., J. Am. Chem. Soc., **61**, 2340 (1939).
11. Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **57**, 61 (1935).
12. Olson V. R., Feldman H. B., J. Am. Chem. Soc., **59**, 2003 (1937).
13. Blumrich K., Bandel G., Angew. Chem., **54**, 374 (1941).
14. Haslam J., Guthrie A. H. S., Analyst, **68**, 328 (1943).
15. Haslam J., Hearn P. F., Analyst, **69**, 141 (1944).
16. Wilson H. N., Heron A. E., Analyst, **70**, 33 (1945).
17. Mitchell J., Jr., Hawkins W., Smith D. M., J. Am. Chem. Soc., **66**, 782 (1944).
18. Wagner C. D., Brown R. H., Peters E. D., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2609 (1947).
19. Wilson H. N., Hughes W. C., J. Soc. Chem. Ind., **58**, 74 (1939).
20. Mitchell J., Jr., Smith D. M., неопубликованные данные.
21. Van Slyke D. D., Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **7**, 468 (1910).
22. Phillips J., Lowy A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 381 (1937).
23. Spencer G., Brumley J. E., J. Soc. Chem. Ind., **64**, 53 (1945).
24. Ritter F. D., Ind. Eng. Chem., **28**, 33 (1936).
25. Evers H. H., Strafford N., J. Soc. Chem. Ind., **46**, 114 (1927).
26. Benbrook C. H., Kienle R. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 427 (1942).
27. Fischer E., Ber., **10**, 1331 (1887).
28. Meyer E., J. prakt. Chem., **36**, 115 (1887).
29. Miller C. D., Fierman N. H., J. Am. Chem. Soc., **59**, 161 (1937).
30. Альпер-Юльчевская В. Я., Лаб. практ. СССР, **16**, 6 (1941).
31. Schoorl N., Pharm. Weekblad, **77**, 1381 (1940).
32. Ferry C. W., Buck J. S., J. Am. Chem. Soc., **58**, 2444 (1936).
33. Wanag G., Z. anal. Chem., **113**, 21 (1938).

* Ср. с другими соединениями, которые вступают в реакцию не полностью (стр. 357).

34. Shupe I. S., J. Assoc. Official Agr. Chem., **24**, 754 (1941).
35. Hawkins W., Smith D. M., Mitchell J., Jr., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1662 (1944).
36. Wagner C. D., Brown R. H., Peters E. D., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2611 (1947).
37. Kohn M., Monatsh., **26**, 956 (1905).
38. Laun W., Ber., **17**, 675 (1884).
39. Ehrenberg A., J. prakt. Chem., **36** (2), 117 (1887).
40. Lachowicz B., Monatsh., **9**, 695 (1888).
41. Schiff H., Ann., **291**, 367 (1896).
42. Frankland E., Kolbe H., Ann., **65**, 288 (1848).
43. Angelescu E., Vasiliu G., Radvan S., Bull. sect. sci. acad. roumaine, **22**, 220 (1939).
44. Rovira S., Paliray L., Compt. rend., **210**, 396 (1940).
45. Rabinovitch B. S., Winkler C. A., Can. J. Research, **20B**, 221 (1942).
46. Backunts H., Otto R., Ber., **9**, 1590 (1876).
47. Ladenberg A., Ber., **18**, 2956 (1885).
48. Cutter H. B., Tarras M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 830 (1941).
49. Rose E. L., Ziliotto H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 211 (1945).
50. Petersen G. W., Radke H. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 63 (1944).
51. Condo F. E., Hinkel E. T., Fassero A., Shriner R. L., J. Am. Chem. Soc., **59**, 230 (1937).
52. Howells H. P., Little J. G., J. Am. Chem. Soc., **54**, 2451 (1932).
53. Mitchell J., Jr., Hawkins W., J. Am. Chem. Soc., **67**, 777 (1945).
54. Mitchell J., Jr., Ashby C. E., J. Am. Chem. Soc., **67**, 161 (1945).

Глава XIV

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКИСЕЙ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

При обсуждении вопроса об определении воды в присутствии перекисей (стр. 145) было указано, что реакции перекисей с реактивом Фишера различны в зависимости от структуры последних. Были рассмотрены три важнейших класса соединений: 1) гидроперекиси (ROOH) и соединения, представляющие собой продукты присоединения перекиси водорода ($\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$), 2) диалкилперекиси (ROOR') и 3) диацилперекиси ($\text{RCOOOOR}'$).

При титровании реактивом Фишера перекиси первой группы преимущественно реагировали с сернистым ангидридом, содержащимся в реактиве с образованием кислых сульфатов (см. стр. 144). Перекиси второй группы — диалкилперекиси — оказались инертны по отношению к реактиву Фишера, а перекисные соединения третьей группы окисляли иодистоводородную кислоту, находящуюся в отработанном реактиве Фишера, с образованием свободного иода (см. стр. 145).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ И ДИАЛКИЛПЕРЕКИСЕЙ

Методы анализа

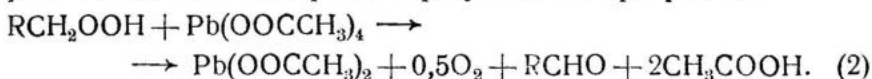
Диалкилперекиси оказались сравнительно устойчивыми соединениями; их не удавалось определить при помощи обычного метода восстановления иодистоводородной кислотой. Изменив состав применяемого для определения перекисей реактива путем добавления к нему в качестве катализатора ионов закисного железа, Виланд и Франке [1] получили количественные результаты для диэтилперекиси. Эти результаты были подтверждены в лаборатории авторов [2]. Следует, однако, отметить, что ди-(трет-бутил)-перекись весьма медленно вступала во взаимодействие с реактивом даже и при этих условиях [2].

Гидроперекиси легко окисляли иодистоводородную кислоту в отсутствие сернистого ангидрида:

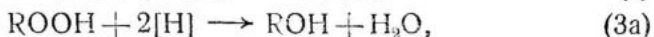


Криге, Пильц и Флайгар [3] разработали специальный манометрический метод для определения гидроперекисей. Они изме-

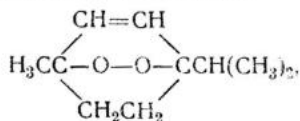
ряли количество кислорода, образующегося при реакции



Другой метод для определения диэтилперекиси был описан Байером и Виллигером [4]. По этому методу перекись восстанавливали до спирта водородом, образующимся при действии цинка на уксусную кислоту или на смесь уксусной и соляной кислот. Количество поглощенного при этом водорода служило мерой количества активного кислорода. Эта реакция восстановления была положена в основу нового метода определения диалкилперекисей и гидроперекисей с применением реактива Фишера [2]. Процессы, происходящие при определении вышеуказанных соединений, выражаются следующими уравнениями:



При проведении анализа образец обрабатывали реактивом, который состоял из цинка, суспендированного в уксусной кислоте, содержавшей BF_3 . При одновременно протекающих реакциях восстановления и этерификации в соответствии с уравнениями (3), (3a) и (4) на каждый моль вступавшей в реакцию перекиси * образовывалось 2 моля воды. Воду определяли путем титрования реактивом Фишера. Этот метод был с успехом применен для определения диэтил-ди-(трет-бутил)-перекиси и для трет-бутилперекиси; он, повидимому, применим для определения и других диалкилперекисей, за исключением тех, для которых вследствие их структуры возможно возникновение стерических препятствий. Так, например, аскаридол



являющийся диалкилперекисью, не вступал в реакцию при указанных выше условиях.

Разработка метода с применением реактива Фишера

При первоначальных исследованиях образец диэтилперекиси сперва подвергали восстановлению водородом, образующимся при действии цинка на уксусную кислоту, и затем этерифициро-

* Уравнение (4) выражает реакцию, лежащую в основе метода определения спиртового гидроксидла (см. гл. IX).

вали при помощи реактива, состоявшего из трехфтористого бора и уксусной кислоты (100 г BF_3 на 1 л). Было установлено, что эти две реакции могут протекать одновременно при действии комбинированного реактива. Непосредственное титрование смеси реактивом Фишера приводило к несколько повышенным результатам. Повидимому, в восстановительной среде (непрореагировавший цинк всегда присутствовал в реакционной смеси) происходило восстановление иода, содержавшегося в реактиве. Для устранения этой трудности анализируемую смесь разбавляли диоксидом, а для титрования отбирали порцию прозрачной жидкости над осадком. (Влияние небольшого количества цинка на величину объема раствора оказалось ничтожным.)

Реактивы

Кислотный реактив, содержащий 100 г трехфтористого бора на 1 л раствора, готовят путем разбавления ледяной уксусной кислотой 210 мл (278 г) $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ до объема 1 л (о подробностях приготовления $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ см. гл. IX). Химически чистую цинковую пыль, ледяную уксусную кислоту и химически чистый пиридин не подвергают дальнейшей очистке. Очистка диоксида необходима (см. стр. 156).

Метод анализа

Около 0,3 г химически чистой цинковой пыли отweighивают в сухой мерной колбе емкостью 100 мл. Затем в колбу вводят образец, содержащий до 5 мэкв перекиси, после чего добавляют 5—10 мл уксусной кислоты и 20 мл катализирующего раствора, состоящего из трехфтористого бора и уксусной кислоты.

Если это представляется более удобным, то можно растворять образец в уксусной кислоте и анализировать 5—10 мл этого раствора. В этом случае не требуется вводить дополнительные количества уксусной кислоты.

Колбу, соединенную с обратным холодильником, снабженным защитной трубкой с осушителем (рис. 48), помещают в водяную баню, нагретую до $70 \pm 5^\circ$. После двух часов стояния при этой температуре колбу охлаждают до комнатной температуры и в нее осторожно вводят через холодильник 5 мл химически чистого пиридина.

Добавление пиридина необходимо для предотвращения возможной в присутствии трехфтористого бора реакции уксусной кислоты с метанолом, содержащимся в реактиве Фишера (см. гл. IX).

В колбу вводят 5 мл сухого диоксида, затем ее отъединяют, раствор разбавляют дополнительным количеством диоксида до

объема 100 мл и встряхивают, после чего дают осесть суспендированному веществу. Порцию в 50 мл титруют реактивом Фишера. Для каждой серии образцов проводят по крайней мере один контрольный опыт. Найденное количество воды после вне-

сения всех необходимых поправок эквивалентно количеству перекиси. Первоначальное содержание воды в образце определяют путем прямого титрования образца, растворенного в инертном растворителе, например в метаноле.

Ниже приводится в качестве примера анализ диэтилперекиси (мол. вес = 90) с необходимыми вычислениями. В анализируемом веществе было найдено 76,0% перекиси (по методу восстановления [1] подистоводородной кислотой с применением ионов закисного железа в качестве катализатора) и 11% этанола (по общему методу этерификации с титрованием по Фишеру; см. гл. IX). На основании изучения спектра поглощения инфракрасных лучей было установлено присутствие заметного количества этилового эфира. Образец весом 0,1849 г взвешивали в колбе, в которую затем вносили 10 мл ледяной уксусной кислоты и другие необходимые реактивы. После того как реакция была завершена, смесь разбавляли сухим диоксаном и объем доводили до 100 мл; затем порцию раствора в 50 мл титровали реактивом Фишера (чистый вес образца во взятой порции 0,0925 г). Контрольный опыт

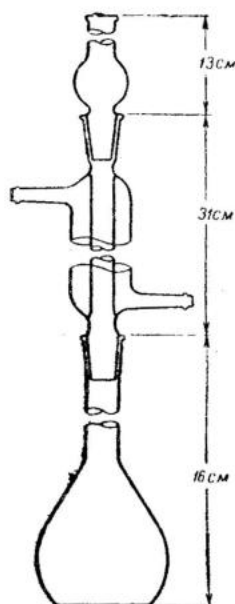


Рис. 48. Прибор для определения диалкил- и гидроперекисей [2].

со всеми перечисленными реактивами, но без образца проводили таким же путем. Количество свободной воды определяли в отдельной навеске образца, равной 3,065 г, растворенной в 25 мл сухого метанола. (См. табл. на стр. 365.)

Результаты анализов

Две диалкилперекиси и одна гидроперекись были анализированы по описанному методу; для анализа брали 0,3 — 1,65 мм перекиси. Данные приведены в табл. 152. В полученные результаты для диэтилперекиси была внесена поправка на найденное при анализе количество этанола (11,0%) (см. гл. IX) и количество свободной воды (1,3%), для трет-дибутилгидроперекиси была внесена поправка на содержание трет-бутанола (45,9%) и воды (3,5%). Насколько известно авторам, для определения ди-(трет-

Титруемый раствор	Количество реактива Фишера, затраченного на титрование (0,1590 мМ воды на 1 мл), мл	Найденное количество воды, мМ	
		всего	с введенными поправками
Метанол (25 мл)	1,8	(a) 0,29	(b') 3,10 = (b - a)
Анализируемый образец + метанол (25 мл)	21,3	(b) 3,39	эквивалентно 1,8 ⁰ / ₀ Н ₂ О
Раствор в диоксане (50 мл) (контрольный опыт)	23,8	(c) 3,78	
Раствор образца в диоксане (50 мл)	35,7	(d) 5,68	(d') 1,90 = (d - c)

Вычисленное количество миллимолей свободной воды в 0,0925 г образца равно 0,09.

Вычисленное количество миллимолей свободного этанола в 0,0925 г образца равно 0,24.

$$\frac{[1,90 - (0,09 + 0,24)] \cdot 90}{1000 \cdot 0,0925 \cdot 2} \cdot 100 = 76,4\% \text{ диэтилперекиси.}$$

-бутил)-перекиси не существует другого сколько-нибудь надежного метода. Наивысшее среднее значение, а именно 95,6%, было получено для технического сорта этого продукта, который под-

Таблица 152

АНАЛИЗ ДИАЛКИЛ- И ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ [2]

Соединение	Растворитель	Объем раствора, мл	Количество перекиси, вес. %	
			вычисленное	найденное ^a
Диэтилперекись	Уксусная кислота	10	75,1 ^б	(6) 75,6 ± 0,4
	Бензол	5	5,4 ^б	(2) 5,4 ± 0,1
	"	25	1,0 ^б	(2) 0,9 ± 0,0
Ди-(трет-бутил)-перекись	Уксусная кислота	10		(3) 95,6 ± 0,3
	Бензол	5	45,0 ^в	(2) 44,4 ± 0,1
	"	50	0,30 ^в	(2) 0,24 ± 0,01
Трет-бутилгидроперекись	Уксусная кислота	5	50,6 ^г	(3) 50,0 ± 0,4

^a В скобках указано число отдельных определений.

^б Найдено с применением ионов закисного железа в качестве катализатора [1].

^в Вычисленное значение для раствора образца в бензоле.

^г Найдено восстановлением иодистоводородной кислотой; см. гл. V.

вергали анализу без предварительной очистки. Результаты для других разведений были вычислены на основании этого значения.

Диацилперекиси, например перекись бензоила, не мешали проведению анализа. При анализе перекиси бензоила после внесения поправки на содержание 0,8% свободной воды было получено значение $0,0 \pm 0,0\%$. Поэтому новый метод Фишера в соединении с методом определения гидроперекисей, основанным на применении тетраацетата свинца [3], может быть использован для идентификации и количественного определения диалкилперекисей.

Вещества, мешающие проведению анализа

При анализе перекисей проведению анализа могут мешать спирты и все соединения, которые мешают определению гидроксила методом Фишера (см. гл. IX), а именно альдегиды, циклогексанон, ортоэфиры, меркаптаны и ацетали. На основании результатов, полученных при определении этанола в присутствии диэтилперекиси (стр. 285), естественно предположить, что спирты, ортоэфиры и некоторые ацетали могут быть определены в присутствии диалкилперекисей при помощи обычного «гидроксильного» метода, а так как эти реакции являются количественными, то при анализе перекисей можно вводить поправки, учитывающие содержание указанных типов соединений. Под влиянием перекисей (действующих в этом случае как катализатор) вступают в реакцию кетоны, и поэтому в присутствии кетонов нельзя определять перекиси описанным методом.

Реакции диацилперекисей

Диацилперекиси реагировали почти количественно при выдерживании в течение 30 мин. при комнатной температуре смеси их с иодистоводородной кислотой, содержащейся в отработанном реактиве Фишера [2].

Для опытов применяли реактив Фишера, в который сернистый ангидрид был введен приблизительно за месяц до его применения. По истечении этого срока скорость побочных реакций с участием содержащегося в реактиве иода была минимальной (см. гл. III). В связи с этим иод, образующийся в результате окисления иодистоводородной кислоты перекисью, повидимому, не вступал в сколько-нибудь заметном количестве в побочные реакции при непродолжительном времени контакта.

Реакции с перекисью бензоила (не содержащей воды) и лаурилперекисью, повидимому, были количественными. Как было показано в гл. V, и в других диацилперекисях можно найти приближенные значения содержания свободной воды, допуская, что эти соединения реагируют полностью с отработанным реактивом Фишера.

Образец в 2,76 мМ перекиси бензоила [при анализе которого по методу с применением иодистоводородной кислоты (см. гл. V) было получено значение 99,8%] растворяли в 25 мл этилового эфира, и раствор после добавления к нему 25 мл отработанного реактива Фишера оставляли стоять 30 мин. при комнатной температуре. Количество иода, найденного путем обратного титрования стандартным раствором воды в метаноле, было эквивалентно $100,1 \pm 0,1\%$ перекиси бензоила [2].

В лаурилперекиси удавалось, повидимому, полностью определить содержание свободной воды. К образцу в 1,144 мМ (определено методом с применением иодистоводородной кислоты, описанным в гл. V), в котором при прямом титровании реактивом Фишера вода не была обнаружена, прибавляли 5,01 мМ воды. Смесь титровали реактивом Фишера (обнаружено 5,07 мМ воды) и оставляли стоять в течение 30 мин. при комнатной температуре перед проведением обратного титрования. Количество обнаруженного иода было эквивалентно 1,152 мМ перекиси.

Другие исследованные диацилперекиси вступали в реакцию со значительно большей скоростью, чем перекись бензоила. В противоположность перекиси бензоила, содержание воды в которой можно было определить путем быстрого прямого титрования, все другие перекиси этого типа не удавалось оттитровать даже при такой низкой температуре, как -40° . Этот факт дал основание предположить, что ацетилперекись и сукцинилперекись полностью вступают в реакцию (см. стр. 145).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wieland H., Franke W., Ann., **469**, 257 (1929).
2. Mitchell J., Jr., Smith D. M., неопубликованные данные.
3. Criegee R., Pilz H., Flygare H., Ber., **72**, 1799 (1939).
4. Baeyer A., Villiger V., Ber., **33**, 3387 (1900).

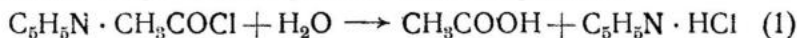
Глава XV

РАЗНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В дополнение к рассмотренным в предыдущих главах важнейшим методам анализа с применением реактива Фишера, в этой главе будут описаны некоторые другие методы с применением этого же реактива, которые либо имеют более ограниченную область применения, либо еще не достаточно исследованы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИСТОГО АЦЕТИЛА И ХЛОРИСТОГО АЦЕТИЛСУЛЬФАНИЛИЛА

Реакция гидролиза хлористого ацетилпиридиния



вследствие легкости ее протекания была использована Смитом и Брайантом [1] в качестве основной реакции при разработке ацидиметрического метода определения воды. При применении избыточного количества воды эту же реакцию можно использовать для определения хлористого ацетила [2] и хлористого ацетилсульфанилила [3]. (Хлористый ацетилсульфанилил является промежуточным продуктом при производстве лекарственных сульфамидных препаратов. Он имеет формулу $\text{CH}_3\text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$.) Так как давление насыщенного пара этих двух соединений весьма различно, то для них различны и условия количественного протекания гидролиза.

Разработка метода для определения хлористого ацетила

Для приготовления приблизительно 1,5 М раствора хлористого ацетила, 118 мл технического хлористого ацетила растворяли в толуоле или диоксане и объем этих растворов доводили до 1 л. Порции раствора по 15 мл вносили в мерные колбы с притертыми пробками емкостью 250 мл. Колбы охлаждали льдом, после чего в них вводили по 3 мл химически чистого пиридина.

Вследствие высокого давления пара хлористого ацетила при комнатной температуре необходимо принимать специальные меры для предотвращения значительных потерь хлористого ацетила. Это удалось успешно осуществить путем образования устойчивых, но нерастворимых пиридиниевых солей.

После добавления взвешенных количеств воды колбы закрывали и помещали на 10 мин. при комнатной температуре в ап-

парат для встряхивания. Избыток воды находили путем титрования реактивом Фишера [4]. Общую кислотность определяли ацидиметрически в отдельных пробах, приготовленных одновременно. Полученные результаты приведены в табл. 153. Значения, определенные ацидиметрическим методом, включают и количество свободной кислоты, присутствовавшей в хлористом ацетиле, и потому неудивительно, что эти значения несколько превышают полученные по методу гидролиза. Как видно из табл. 153, результаты параллельных анализов (опыты № 3 и 4) совпадали с точностью до $\pm 0,1\%$; воспроизводимость при многократных определениях, повидимому, составляла около $\pm 0,2\%$.

Таблица 153

АНАЛИЗ ХЛОРИСТОГО АЦЕТИЛА МЕТОДОМ ГИДРОЛИЗА [4]

№ опыта	Растворитель	Количество воды, мл			Количество хлористого ацетила, найденное ацидиметрическим методом, мл
		добавленное ^a	найденное	вступившее в реакцию	
1	Толуол . . .	32,11	6,83	25,28	25,84
2	Диоксан . . .	30,71	7,11	23,60	23,96
3	Толуол . . .	30,10	6,75	23,35	23,73
		30,90	7,57	23,33	23,71
4	Диоксан . . .	32,00	8,27	23,73	23,87
		29,62	5,94	23,68	23,83

^a Включая воду, содержащуюся в растворителе и в пиридине.

Для изучения влияния продолжительности перемешивания применяли более концентрированные растворы. В этой системе, включавшей нерастворимую соль пиридиния, гидролиз являлся гетерогенной реакцией, которая значительно ускорялась непрерывным перемешиванием. При обработке порций по 50 мл приблизительно 2 М раствора хлористого ацетила в диоксане с помощью 15 мл пиридина и воды (см. выше) гидролиз полностью завершался при комнатной температуре [4] через 15 мин. (при встряхивании раствора). Полученные результаты приведены в следующей таблице:

Продолжительность встряхивания, мин.	Количество воды, мл		
	добавленное	найденное	вступившее в реакцию
15	129,66	17,87	111,79
20	128,58	16,77	111,81
30	131,07	18,89	112,18

Рекомендуемый метод определения хлористого ацетила

В результате проведенных исследований был предложен описанный ниже метод. Полученные данные позволяют с уверенностью утверждать, что этот метод вполне надежен. Других анализов, кроме приведенных в таблицах, выполнено не было.

Образец, содержащий 25 мМ хлористого ацетила, взвешивают в мерной колбе с притертой пробкой емкостью 250 мл, в которой содержится 20 мл химически чистого толуола или очищенного диоксана. Колбу охлаждают льдом и к смеси осторожно добавляют 15 мл химически чистого пиридина. Затем колбу встряхивают, вынимают из ледяной бани, добавляют 0,55—0,60 г (30,5—33 мМ) воды и взвешивают (удобнее добавлять воду, растворенную в пиридине или диоксане; в этом случае вводят определенный объем этого раствора. Концентрацию воды в нем определяют в контрольном опыте). Колбу плотно закрывают и помещают в аппарат для встряхивания на 10—15 мин. при комнатной температуре, после чего смесь титруют реактивом Фишера.

Общее число миллимолей добавленной воды, за вычетом количества воды, найденной при титровании, эквивалентно числу миллимолей хлористого ацетила в образце. Общее количество добавленной воды складывается из воды в обеих жидкостях (20 мл растворителя и 15 мл пиридина), определенной титрованием, и взвешенного количества фактически добавленной воды.

Метод определения хлористого ацетилсульфанилила [3]

Навеску в 1—2 г (приблизительно эквивалентную 4—8 мМ хлористого ацетилсульфанилила) взвешивают в сухой конической колбе емкостью 125 мл, закрытой резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставлена трубка с осушителем, через другое отверстие в колбу входит кончик бюретки, защищенной трубкой с осушителем и содержащей 1,5%-ный раствор воды в пиридине. Колбу охлаждают в ледяной бане, и к смеси добавляют 10 мл реактива из бюретки (несмотря на местный перегрев, возникающий при экзотермическом образовании соли пиридиния, потери воды не происходит, так как колбу охлаждают льдом). Затем колбу отделяют от бюретки, отверстие в пробке закрывают и сосуд осторожно вращают (для перемешивания содержимого) до тех пор, пока образец не перейдет в раствор; колбу вынимают из ледяной бани, и раствор оставляют стоять около 10 мин., пока он не примет комнатную температуру. После этого к раствору добавляют 25 мл сухого метанола. (Метанол добавляют для того, чтобы ослабить интенсивность желтой окраски раствора и облегчить таким образом визуальное

определение конечной точки при титровании.) Полученный раствор непосредственно титруют реактивом Фишера. Контрольный опыт с 10 мл водного пиридина и 25 мл метанола проводят таким же способом, как и основной анализ.

Для определения количества свободной воды 2—2,5 г образца растворяют в 25 мл сухого метанола с известным содержанием воды, и полученный раствор немедленно титруют реактивом Фишера. В отсутствие акцептора кислоты хлорангидрид гидролизуется весьма медленно (повидимому, одновременно происходит и этерификация). Однако при определении свободной воды процесс гидролиза в некоторой степени все же протекает, причем скорость его пропорциональна общему количеству присутствующей воды.

Мешающий проведению анализа процесс гидролиза во время определения свободной воды, повидимому, вызывается каталитическим действием пиридина, содержащегося в реактиве Фишера. Эту реакцию можно свести к минимуму и даже совершенно устранить, если вместо метанола в качестве растворителя применить избыток уксусной кислоты, так как в этом случае раствор остается кислым на протяжении всего титрования.

Концентрацию свободной воды в образце P_{H_2O} (в %) можно вычислить по уравнению

$$P_{H_2O} = \frac{T(1,05K - L)}{m} 100,$$

где T — водной эквивалент реактива Фишера (граммы воды на 1 мл реактива); K — число миллилитров реактива Фишера, затраченного на титрование образца и 25 мл метанола; L — число миллилитров реактива Фишера, затраченного на титрование 25 мл метанола; m — вес образца. Это выражение мало отличается от опубликованного ранее [3] уравнения:

$$P_{H_2O} = \frac{T(1,0473K - L) - 0,298 \cdot 10^{-3}}{m} 100.$$

Разность между результатами вычисления по полному и по упрощенному уравнениям, повидимому, не выходит за пределы ошибок опыта.

Содержание (P) хлористого ацетилсуфанилила (мол. вес равен 233,67) в образце (в %) эквивалентно количеству воды, вступившей в реакцию

$$P = \frac{[(A + B) - C] 233,67}{1000 m} 100,$$

где A — число миллимолей воды, определенное в контрольном опыте (10 мл пиридинового реактива + 25 мл метанола), B — число миллимолей воды, первоначально присутствовавшей в образце, и C — число миллимолей воды после реакции.

Обсуждение метода определения хлористого ацетилсульфанилила

Для нахождения ошибки при определении свободной воды был поставлен ряд опытов, в которых к хлористому ацетилсульфанилилу (дважды перекристаллизованному из хлороформа) добавляли известные количества воды. Значение содержания воды в пробах образца (без поправки) для первых опытов было равно 0,019%, для последних — равно 0,036%. Порции хлористого ацетилсульфанилила взвешивали в конических колбах, затем добавляли 25 мл сухого метанола и закрытые колбы осторожно вращали до растворения образца. К смеси добавляли взвешенные количества воды, после чего их немедленно титровали реактивом Фишера. Результаты анализов приведены в табл. 154.

Таблица 154

ОШИБКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВОДЫ [3]

Количество изытого хлористого ацетил- сульфанилила, г	Количество воды, мг		
	вычисленное ^a	найденное	разность между вычисленным и найденным количеством воды
2,594	3,0	3,0	0,0
2,589	3,3	3,0	0,3
2,096	3,3	3,8	— 0,5
2,496	6,1	6,3	— 0,2
2,717	7,5	7,7	— 0,2
2,277	8,3	8,2	0,1
2,721	12,5	12,2	0,3
2,021	12,7	12,4	0,3
2,432	13,3	13,1	0,2
1,961	15,2	14,6	0,6
1,770	15,6	15,2	0,4
2,163	15,9	15,3	0,6
1,927	16,0	15,4	0,6
2,075	18,2	18,0	0,2
2,358	20,8	19,9	0,9
2,464	22,8	22,1	0,7
1,974	25,5	24,7	0,8
1,952	33,3	32,4	0,9
2,263	44,4	42,3	2,1
2,173	60,1	57,0	3,1
2,098	71,1	68,4	2,7

^a Сумма свободной воды в исходном реактиве, в метаноле и воды, добавленной к смеси.

Исследователи, проводившие описанные опыты [3], предположили, что количество потерянной воды (разность между количествами присутствовавшей и найденной воды) является

линейной функцией количества найденной воды. Пользуясь методом наименьших квадратов, они нашли коэффициенты этой линейной функции.

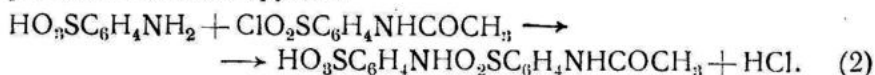
Следует отметить, что среднее из указанных в табл. 154 значений для потерянной воды, соответствующих 18 мг найденной воды и меньшим количествам, в пределах ошибок опыта эквивалентно приблизительно 0,1 мл реактива Фишера.

Данные общего анализа образцов хлористого ацетилсульфанилила не приведены; однако авторы указывают, что в некоторых образцах содержание хлористого ацетилсульфанилила было найдено равным 100%.

Вещества, мешающие проведению анализа хлористого ацетилсульфанилила

Свободные кислоты не мешали гидролизу хлористого ацетилсульфанилила. Следует отметить, что обычно кислоты, не содержавшие других функциональных групп, не препятствовали проведению анализа.

В присутствии сульфаниловой кислоты получались неправильные результаты; по всей вероятности, протекала реакция ацилирования аминной группы:



Разные количества хлористого ацетилсульфанилила и сульфаниловой кислоты отвешивали в сухих конических колбах, к ним добавляли по 10 мл водного пиридина, причем соблюдались описанные выше условия анализа. О влиянии, оказываемом сульфаниловой кислотой на результаты анализа, можно судить на основании данных, представленных в табл. 155. (В некоторых образцах хлористого сульфанила сульфаниловая кислота не содержалась в сколько-нибудь заметном количестве [3].)

Присутствие ацетона в метаноле даже в очень малых количествах недопустимо: Образцы хлористого ацетилсульфанилила растворяли в метаноле, содержащем различные количества ацетона, и полученные растворы титровали для определения количества свободной воды [3]. Данные, полученные при анализе, представлены в таблице.

№ опыта	Количество ацетона в метаноле, вес. %	Найденное количество воды, вес. %
1а	0,003	0,06
1б	0,34	0,50
2а	Следы	0,13
2б	0,35	0,79

Окраска в конечных точках была вполне отчетливой. Симон, Нортон и др. [3] объясняли высокие значения, найденные в

Таблица 155

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ХЛОРИСТОГО АЦЕТИЛСУЛЬФАНИЛА [3]

Добавленное количество сульфаниловой кислоты, мм	Количество хлористого ацетилсульфанила, мм			Отношение количества вступившего в реакцию хлорида к добавленному количеству кислоты
	взятое	найденное	вступившее в реакцию с сульфаниловой кислотой	
0,0583	7,006	6,942	0,064	1,10
0,1243	5,853	5,742	0,111	0,89
0,1942	4,243	4,099	0,144	0,74
0,4131	5,079	4,651	0,428	1,04
0,6390	5,923	5,189	0,734	1,15
0,6674	4,380	3,690	0,690	1,03
				Среднее: 0,99

присутствии ацетона, образованием кеталей при каталитическом действии хлористого сульфанила.

Увеличение содержания воды подтверждает протекание этой побочной реакции. Так, например, в опыте № 2 б, при котором 2,5 г образца растворяли в 25 мл растворителя, количество воды в присутствии 1,2 мм ацетона оказалось на 1 мм больше.

Общий метод определения галоидангидридов кислот

Можно найти условия для количественного гидролиза большинства галоидангидридов кислот. Для высококипящих веществ стадия образования соли (например, соединение с пиридином), вероятно, не обязательна, так как в этом случае нет опасности улетучивания образца; однако присутствие пиридина в качестве катализатора все же является необходимым. В некоторых случаях желательно применять раствор иодистого натрия в водном пиридине, используемый при определении ангидридов (см. гл. XI). Однако полный гидролиз может происходить и при менее жестких условиях, так как галоидангидриды обычно более активны, чем соответствующие ангидриды кислот.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ**Разработка метода с применением реактива Фишера**

В результате исследования процесса омыления различных сложных эфиров в щелочной среде были установлены условия для количественного определения ряда эфиров [4]. Вследствие

применения воды и щелочей в ограниченных количествах требовались более жесткие условия, чем при некоторых ацидиметрических методах [5, 6]. Реакция протекала по следующему уравнению:



что было установлено на основании результатов, полученных при титровании щелочи реактивом Фишера (см. гл. VIII).

Были применены следующие растворы: 1 н. раствор едкого натра в растворителях, состоявших из 99% метанола, 1% воды и из 99% нормального бутанола, 1% воды, а также 1 н. раствор едкого кали в диэтиленгликоле.

Последний реактив был рекомендован Редеманном и Лукасом [7], применявшими его при разработанном ими методе ацидиметрического омыления. Едкое кали было применено вследствие его более легкой растворимости по сравнению с едким натром в диэтиленгликоле.

Различные сложные эфиры подвергали омылению с помощью этих реактивов при условиях, указанных в табл. 156; после этого избыток щелочи (и воды) титровали реактивом Фишера.

Таблица 156

ОМЫЛЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ [4]

Соединение	Степень омыления, %								
	1 н. раствор едкого натра в 99%-ном метаноле			1 н. раствор едкого натра в 99%-ном бутаноле			1 н. раствор едкого кали в диэтиленгликоле		
	0,5 часа, 60°	1 час, 60°	2 часа, 60°	0,5 часа, 100°	1 час, 100°	2 часа, 100°	0,5 часа, 107°	0,5 часа, 112°	0,5 часа, 128°
Метилацетат . . .	96	100	100						
Этилпропионат .	88	98	100				100	100	100
Изобутилацетат .	97	100	100						
Изобутил-изобутират		66	73	94	97	100	94	98	100
Этилцитрат . . .									
Циклогексил-ацетат	97	100	100						100
Фенилацетат . . .	80	85	90	100	100	100	98	100	100

На основании приведенных данных можно заключить, что алициклические и алифатические ацетаты с неразветвленными цепями количественно реагировали с едкими щелочами в метанольном растворе при обработке в течение 1 часа при 60°. Другие, менее активные сложные эфиры омылялись через 2 часа при 100° при действии раствора едкой щелочи в бутаноле или через 0,5 часа при 128° в случае, когда применялся раствор щелочи

в диэтиленгликоле. Можно предположить, что диэтиленгликоль является наиболее подходящей средой ввиду его общей применимости, а также потому, что в присутствии его реакция протекает значительно быстрее.

Реактивы

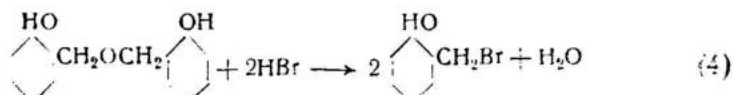
Для приготовления 1 н. раствора едкого кали в техническом диэтиленгликоле 14,5 г едкого кали (в палочках) взвешивают в мерной колбе с притертой пробкой емкостью 250 мл и растворяют примерно в 100 мл гликоля при 60°. После охлаждения до комнатной температуры раствор разбавляют гликолем до объема 250 мл (приготовленный таким образом раствор имеет лишь слабую окраску; при растворении едкого кали сразу во всем количестве гликоля окраска получается гораздо более темной).

Метод анализа

Образец, содержащий не свыше 5 мэкв сложного эфира, взвешивают вместе с кислотой в мерной колбе с притертой пробкой емкостью 250 мл; вокруг пробки имеется специальный желобок, наполняемый высокоплавкой смазкой для обеспечения герметичности колбы при высоких температурах (см. стр. 396). Затем в колбу добавляют 10 мл реактива и закрепляют смазанную пробку при помощи пружинного зажима. В другую колбу вводят 10 мл реактива (контрольный опыт). Сосуды помещают в термостат при температуре $128 \pm 2^\circ$ на 30 мин.; по истечении этого времени их вынимают из термостата, и после охлаждения до комнатной температуры производят титрование реактивом Фишера. Сумма числа миллимолей воды, найденной после реакции (с поправкой на количество воды, обнаруженной в контрольном опыте), и воды, первоначально присутствовавшей в образце, эквивалентна содержанию сложного эфира в образце. (Методы для определения свободной кислоты описаны в гл. X.)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИБЕНЗИЛЭФИРНЫХ СВЯЗЕЙ В ФЕНОЛАХ И ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛАХ

Структуру эфиров этого типа обычно устанавливали путем анализа бромметильного соединения, полученного при расщеплении молекул под действием газообразного бромистого водорода; в качестве примера можно указать на следующую реакцию:



При анализе бромированного продукта методами, основанными на определении брома при сжигании, приходилось, как указывают некоторые авторы, встречаться с значительными трудностями. Необходимо было очищать бромистый водород от примеси брома, а также полностью удалять бромистый водород из всех продуктов до проведения анализа. Бромэтиловые соединения часто самопроизвольно разлагались [8].

Лилли и Осмонд [8] нашли, что большинство из этих затруднений можно обойти, если определять воду, образующуюся при реакции (4), по методу Фишера. Они применяли в качестве растворителя хлороформ. При условиях проведения реакции (4) содержащиеся в образце метилольные группы переходят в соответствующие бромиды:



и потому следует вводить стехиометрическую поправку к общему количеству найденной воды (или брома). Был разработан удобный иодометрический метод с применением водного раствора иода [9]:



Лилли и Осмонд [8] отметили, что расщепление эфиров под действием бромистого водорода протекало, повидимому, быстро, но бромирование метилольных групп происходило сравнительно медленно и требовало для своего завершения почти 24 час. при комнатной температуре.

Реактивы

Хлороформ высушивают над металлическим кальцием в течение 3—4 дней. Применяют реактив Фишера с водяным эквивалентом, равным приблизительно 2 мг воды на 1 мл.

Аппаратура

Прибор, применяемый для описываемого анализа, состоит из следующих частей: а) генератор газообразного бромистого водорода, образующегося при взаимодействии бромистого калия и ортофосфорной кислоты; б) большая склянка Бюхнера для поглощения воды, увлекаемой из генератора (склянка погружена в холодную воду); в) ловушка с красным фосфором для поглощения брома; г) две поглотительные колонки с хлористым кальцием (размельченным и просеянным через сито в 14 меш); д) две колонки, снаряженные «ангидроном» (драйерит, повидимому, также можно применять в качестве осушителя); е) реакционный сосуд, состоящий из колбы емкостью 75 мл, в которой

содержится 40 мл сухого хлороформа; ж) две дополнительные колбы емкостью по 75 мл, каждая из которых содержит 40 мл сухого хлороформа для улавливания паров воды, образующихся при реакции; з) охлаждающие бани, содержащие смесь сухого льда с метанолом, в которые погружены колбы с хлороформом; и) вакуумный насос.

Метод анализа

Первоначально проводят контрольный опыт, для того чтобы удостовериться, что в реакционные сосуды не попадает вода из генератора, содержащего бромистый водород; после этого проводят опыт с заранее известным количеством воды, которую добавляют в основной реакционный сосуд (е), содержащий 40 мл сухого хлороформа. Затем в сосуде с 40 мл свежеперегнанного хлороформа тщательно взвешивают приблизительно 300 мг образца и при помощи насоса через весь аппарат пропускают слабый ток бромистого водорода в течение 30 мин. После этого жидкость, содержащуюся в двух улавливающих сосудах (ж), немедленно титруют для определения содержания воды, а основной реакционный сосуд (содержащий анализируемый образец) до титрования оставляют стоять 12—24 часа при комнатной температуре, чтобы обеспечить полноту реакции метилольных групп, если таковые в образце имеются.

После внесения поправки на содержание метилольных групп [9] и свободную воду, первоначально присутствовавшую в образце, количество затраченного реактива Фишера является эквивалентным (моль на моль) содержанию эфирных групп в образце.

Результаты анализов

Описанный метод был проверен при опытах с некоторыми тщательно приготовленными дибензиловыми эфирами. Результаты этих анализов приведены в табл. 157.

Несколько типов фенольных смол было проанализировано с применением реактива Фишера; эти данные представлены в табл. 158, где они сопоставлены с результатами, полученными по методу определения общего количества брома, и с результатами полного анализа этих смол.

Лилли и Осмонд [8] считают, что результаты анализов по разработанному ими методу (с применением реактива Фишера) могут помочь выяснению структуры фенольных смол, связи между их структурой и результатами воздействия на них нагревания, а также установлению механизма их взаимодействия с ненасыщенными соединениями.

Таблица 157

АНАЛИЗ ДИБЕНЗИЛОВЫХ ЭФИРОВ [8]

Эфир	Эфирная группа —CH ₂ OCH ₂ —, вес. %	
	вычислено	найдено
<i>бис</i> -(2, 6-Дибром-3, 5-диметил-4-оксibenзиловый) . .	7,67	7,5 ± 0,1
<i>бис</i> -(3, 5-Диметил-4-оксibenзиловый)	15,38	15,2 ± 0,1
<i>бис</i> -(3, 5-Дихлороксibenзиловый)	12,02	12,25 ± 0,05
<i>бис</i> -(3-Бром-5-метил-2-оксibenзиловый)	11,35	11,2 ± 0,0
<i>бис</i> -(3-Циклогексил-2-окси-5-метилбензиловый)	11,17	11,0 ± 0,1
<i>бис</i> -(5- <i>трет</i> -Бутил-2-окси-3-метилбензиловый)	13,84	13,7 ± 0,1
<i>бис</i> -[2-Гидрокси-3-(2-окси-5-метилбензил)-5-метил- бензиловый]	8,83	8,8 ± 0,05

Таблица 158

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРНЫХ ГРУПП В ФЕНОЛЬНЫХ
СМОЛАХ [8]

Образец	Эфирная группа —CH ₂ OCH ₂ —, вес. %		
	титрование с применением реактива Фишера	метод, основанный на определении брома	полный анализ ^а
1 ^б	2,2 ± 0,2	2,4	2,2
2 ^б	0,55 ± 0,05	0,55	0,6
3 ^б	2,8 ± 0,0	2,7	2,6
4 ^в	9,7 ± 0,3		9,8
5 ^в	1,0 ± 0,2		1,1

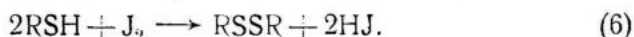
^а Вычислено по данным сжигания, полагая, что весь кислород входит в состав эфирной группы.

^б Смолы, полученные с аммиачным катализатором.

^в Смолы, полученные с натриевым катализатором.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕРКАПТАНОВ

В гл. V было указано, что меркаптаны легко окисляются с образованием дисульфидов при взаимодействии с иодом, содержащимся в реактиве Фишера:



Во многих случаях эта реакция протекала количественно.

Для устранения мешающего влияния меркаптанов при определении воды (см. стр. 137) совместно с реакцией (6) проводят

реакцию присоединения олефинов, катализируемую трехфтористым бором. В этом случае при титровании реактивом Фишера можно вычислить содержание меркаптанов в анализируемых образцах. Некоторые образцы, растворенные в 25 мл метанола, были подвергнуты анализу на содержание воды и меркаптана в присутствии и в отсутствие дополнительно введенной воды. Для сравнения были проведены анализы на содержание тиоловых групп иодометрическим методом [10] и методом с применением азотнокислого серебра [11]. Результаты этих анализов приведены в табл. 159. За исключением гексилмеркаптана, который был перегнан, все остальные соединения были анализированы без предварительной очистки (тиобензанилид — вещество, мешающее проведению анализа, — вступал в реакцию лишь частично; при прямом титровании было найдено, что он прореагировал лишь на $16,8 \pm 0,2\%$).

Таблица 159

АНАЛИЗ МЕРКАПТАНОВ И ДРУГИХ ТИОСОЕДИНЕНИЙ [4]

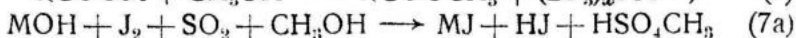
Соединение	Взятое количество соединения, <i>м.м</i>	Найденное количество меркаптана, <i>вес. %</i> (различные методы)	Добавленное количество воды, <i>м.м</i>	Полный анализ с применением реактива Фишера, <i>вес. %</i>		
				меркаптан	вода	всего
Этилмеркаптан	5,6	99,1 ^а	0,0	98,8	0,5	99,3
Изопропилмеркаптан . .	6,2	94,3 ^а	0,0	94,1	0,9	95,0
	6,5		8,2	94,1 ^в		
Бутилмеркаптан	10,0	92,6 ^а ; 92,5 ^б	0,0	92,2	0,8	93,0
	8,5		0,9	92,7 ^в		
	8,5		8,2	92,5 ^в		
Изоамилмеркаптан . . .	6,0	98,3 ^б	0,0	98,7	0,4	99,1
Гексилмеркаптан	7,2	99,2 ^а ; 99,8 ^б	0,0	99,7	0,2	99,9
Гептилмеркаптан	6,8	97,9 ^б	0,0	98,7	0,7	99,4
Тиофенол	7,2	95,0 ^а	0,0	95,8	0,3	96,1
Бензилмеркаптан	6,6	98,7 ^а	0,0	98,4	0,3	98,7
	6,6		8,2	98,0 ^в	—	—
Тиогликолевая кислота .	9,5	93,1 ^а	0,0	94,0	3,8	97,8
Этилтиогликолат	10,2	98,9 ^а	0,0	99,0	0,5	99,5
	10,2		6,8	98,8 ^в	—	—
Тио- β -нафтол	7,4	99,8	0,0	100,0	0,1	100,1
	7,4		6,8	100,2 ^в		

^а Иодометрический метод.^б Титрование нитратом серебра.^в После внесения поправок на первоначальное содержание воды и добавленную воду.

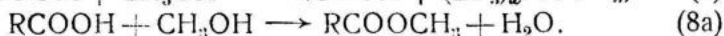
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Общие сведения

Соли щелочных металлов органических кислот обычно титруют потенциометрически в органической или водной среде раствором кислоты, причем количество израсходованной кислоты служит мерой общего содержания металлического иона. Соли органических кислот (за исключением ароматических кислот), как было найдено, вступают в количественную реакцию с метанолом, содержащим 100 г трехфтористого бора на 1 л (карбоксильный катализатор, см. гл. X) [4]. Ход реакции может быть выражен двумя различными уравнениями:



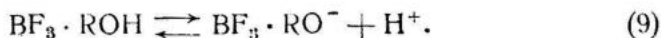
или



Однако при последующем титровании в обоих случаях расходуется одинаковое количество реактива Фишера.

Интересно отметить, что соли ароматических кислот, так же как и свободные кислоты, вступали в реакцию только частично.

Алкоголяты трехфтористого бора, как указывают некоторые авторы, являются сильно ионизированными соединениями и ведут себя, как сильные кислоты [12—14]:



Комплексы алкоголятов с трехфтористым бором, например $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{ONa}$, образовывались весьма легко [15]. Как показали опыты, раствор трехфтористого бора в метаноле весьма эффективно устранял мешающее действие метилата натрия при титровании реактивом Фишера. В присутствии трехфтористого бора проводилось также титрование гидроокисей металлов с помощью реактива Фишера [4].

Реактивы

Раствор 100 г трехфтористого бора в 1 л метанола готовят путем разбавления метанолом 150 мл (195 г) $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ до 1 л (о приготовлении $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ см. стр. 300); применяемый пиридин должен быть химически чистым.

Метод анализа

Образец, содержащий около 10 мэкв соли, взвешивают непосредственно в мерной колбе с притертой пробкой емкостью 250 мл. Затем туда добавляют 20 мл метанольного реактива. Колбу вместе с другой колбой, в которой содержится смесь, исследуемая в контрольном опыте, помещают в водяную баню на 1 час при $60 \pm 1^\circ$. После кратковременного открывания пробок для выпуска нагретого воздуха колбы снова плотно закрывают.

После охлаждения до комнатной температуры к смеси осторожно добавляют 5 мл пиридина, и полученный раствор титруют реактивом Фишера.

Содержание свободной воды определяют путем прямого титрования образца, диспергированного в 25 мл сухого метанола (см. гл. VII). Разность между количествами воды, найденной в основном анализе образца и в контрольном опыте, за вычетом первоначального содержания свободной воды в образце, является мерой суммарного содержания соли и свободной органической кислоты в образце.

Результаты анализов

Результаты анализов многих химически чистых солей, большинство из которых представляли собой гидраты, приведены в

Таблица 160

АНАЛИЗ СОЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ [4]

Соединение	Найденное количество с применением реактива Фишера, вес. %		
	соль ^a	вода	всего
Формиат натрия	(2) 99,9 ± 0,2	0,1 ± 0,0	100,0
Ацетат аммония	(2) 95,7 ± 0,6	0,9 ± 0,2	96,6
" бария	(4) 93,9 ± 0,9	2,1 ± 0,0	96,0
" кадмия	(2) 85,1 ± 0,3	13,4 ± 0,0	98,5
" кобальта	(2) 70,6 ± 0,2	28,9 ± 0,1	99,5
" закисной меди	(2) 87,5 ± 0,0	5,2 ± 0,2	92,7
" свинца	(2) 85,5 ± 0,2	13,8 ± 0,0	99,3
" магния	(2) 66,5 ± 0,6	33,9 ± 0,2	100,4
" ртути	(2) 92,4 ± 0,5	3,7 ± 0,2	96,1
" никеля	(2) 70,9 ± 0,4	28,7 ± 0,1	99,6
" серебра	(2) 78,6 ± 0,1	2,2 ± 0,0	80,8
" натрия	(8) 60,4 ± 0,2	39,4 ± 0,2	99,8
" стронция	(2) 95,2 ± 0,2	3,8 ± 0,0	99,0
" уранила	(4) 92,6 ± 0,1	8,4 ± 0,0	101,0
" цинка	(3) 81,9 ± 0,4	16,4 ± 0,0	98,3
Оксалат аммония	(2) 87,6 ± 0,2	11,2 ± 0,1	98,8
Пропионат кальция	(4) 88,9 ± 0,3	8,3 ± 0,0	99,3
Малонат кальция	(2) 81,5 ± 0,0	18,3 ± 0,2	99,7
Сукцинат натрия	(6) 62,8 ± 0,6	36,5 ± 0,5	99,3
Цитрат аммония	(2) 94,6 ± 0,2	0,2 ± 0,0	94,8
" натрия	(2) 86,6 ± 0,3	11,7 ± 0,2	98,3
Лактат кальция	(2) 72,2 ± 0,6	28,5 ± 0,2	100,7
Тартрат натрия	(2) 70,6 ± 0,1	15,3	85,9
Битартрат калия	(2) 84,9 ± 0,4	0,2 ± 0,0	85,1
Стеарат цинка	(2) 99,8 ± 0,3	0,2 ± 0,0	100,0
Циклогексанкарбо- кислат натрия	(2) 95,6 ± 0,3	0,1 ± 0,0	95,7

^a В скобках указано число отдельных определений.

табл. 160. Ни одно из этих соединений не вступало в окислительно-восстановительную реакцию с реактивом Фишера. (В случае протекания таких реакций можно, повидимому, вводить соответствующие поправки, см. гл. VIII.)

Основные соли уксуснокислого алюминия и щавелевокислого калия оказались нерастворимы в применяемом реактиве. Полученные при анализе этих солей значения равны соответственно 17 и 30%. Возможно, что при анализе нерастворимых соединений целесообразно применять смеситель с высокоскоростной мешалкой (см. стр. 202).

Несмотря на то, что соли ароматических кислот — *м*-нитробензоат натрия и кислый фталат калия — хорошо растворимы, значения, полученные при анализе, составляли соответственно 65 и 60% от теоретических значений [4].

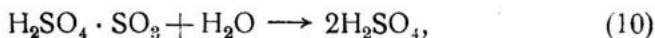
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНОГО АНГИДРИДА В ДЫМЯЩЕЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Общие сведения

Содержание серного ангидрида в серной кислоте обычно определяли титрованием щелочью. Паркер [16] предложил метод прямого титрования водой до момента, когда образец перестает дымить на воздухе. Бранд [17], стремясь уменьшить потери вещества вследствие улетучивания, видоизменил этот метод, понизив температуру титруемой смеси с 45 до 13°.

При определении Аксфордом и Сагденом [18] содержания серного ангидрида в сернистом ангидриде (при концентрации SO_3 до 2%) образец поглощался раствором едкого натра, затем в результате подкисления выделялся сернистый ангидрид, который вытеснялся током азота. После нейтрализации смесь титровали кондуктометрически раствором нитрата свинца.

Был разработан метод определения серного ангидрида с применением реактива Фишера. При этом методе проводили реакцию гидролиза:



после чего титровали избыток воды реактивом Фишера [4].

Реактивы

Для анализа применяют концентрированную серную кислоту, содержащую около 4% воды и раствор равных объемов химически чистого пиридина и технического диоксиана.

Метод анализа

В мерную колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл при помощи специальной прецизионной пипетки (рис. 49) вводят точно воспроизводимое количество (приблизительно 2 мл) концентрированной серной кислоты. Затем в этой колбе отвешивают порцию исследуемого образца (2—2,5 г) (нужно тщательно следить за тем, чтобы добавляемая жидкость не стекала по стенкам колбы, а вливалась непосредственно в кислоту, предварительно введенную в колбу).

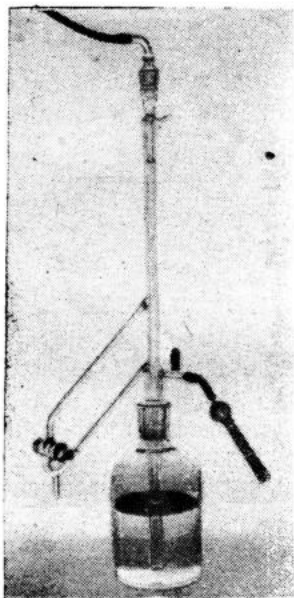


Рис. 49. Прецизионная пипетка [4].

Вышеуказанное соотношение между весом анализируемого образца и количеством введенной воды соблюдают при концентрации сернистого ангидрида, не превышающей 25%. При более высоких концентрациях серного ангидрида следует вводить соответственно большие порции кислоты или (что лучше) меньшие порции образца. Избыток воды должен составлять приблизительно 1 мМ (не считая воды в пиридиново-диоксановом реактиве) для образцов, содержащих 25% серного ангидрида.

Колбу охлаждают льдом, после чего в нее вводят 30 мл холодного пиридиново-диоксанового реактива.

Пиридин, соединяясь с серной кислотой, препятствует установлению неверной конечной точки при титровании реактивом Фишера; диоксан является растворителем. В отсутствие диоксана образующаяся соль пиридина растворяется с трудом.

Смеси дают нагреться до комнатной температуры, и затем ее титруют реактивом Фишера. Общее количество вводимой воды определяют в контрольном опыте, титруя смесь, содержащую 2 мл серной кислоты и 30 мл пиридиново-диоксанового реактива. Число вступивших в реакцию миллимолей воды (разность между числом миллимолей воды, найденным в контрольном опыте и в основном опыте с образцами) эквивалентно содержанию серного ангидрида в образце.

Результаты анализов

При анализе образца дымящей серной кислоты описанным выше методом было получено для серного ангидрида в результате четырех параллельных опытов значение, равное $22,3 \pm 0,2\%$; ацидиметрическим методом было найдено 21,5%.

Описанный метод с применением реактива Фишера несомненно окажется эффективным при определении содержания серного ангидрида и в других веществах, например, в сернистом ангидриде.

Другие исследования

Попытки гидролизовать серный ангидрид непосредственно на холоду (ледяная баня) водным раствором пиридина в диоксане не имели успеха; во время экзотермического процесса гидролиза и нейтрализации всегда терялась некоторая часть анализируемого вещества. Так, для дымящей серной кислоты при ацидиметрическом анализе было найдено 21,5% серного ангидрида, а описываемым методом — не больше 14,5%.

Низкие результаты были получены также при попытке ввести воду, необходимую для гидролиза, добавлением трехводного уксуснокислого натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **57**, 841 (1935).
2. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., Доклад, представленный секции физической и неорганической химии 100-го съезда Американского химического общества, Детройт, сентябрь 1940.
3. Seaman W., Norton A. R., Woods J. T., Massad E. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 517 (1944).
4. Mitchell J., Jr., Smith D. M., неопубликованные данные.
5. Bryant W. M. D., Smith D. M., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1014 (1936).
6. Mitchell J., Jr., Smith D. M., Money F. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 410 (1944).
7. Redemann C. E., Lucas H. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 521 (1937).
8. Lilley H. S., Osmond D. W. J., J. Soc. Chem. Ind., **66**, 425 (1947).
9. Lilley H. S., Osmond D. W. J., J. Soc. Chem. Ind., **66**, 340 (1947).
10. Kimball J. W., Kramer R. L., Reid E. E., J. Am. Chem. Soc., **43**, 1199 (1921).
11. Borgstrom P., Reid E. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **1**, 186 (1929).
12. Bowlus H., Nieuwland J. A., J. Am. Chem. Soc., **53**, 3838 (1931).
13. O'Leary L. A., Wenzke H. H., J. Am. Chem. Soc., **55**, 2117 (1933).
14. Meerwein H., Ber., **B66**, 411 (1933).
15. Meerwein H., Pannwitz W., J. prakt. Chem., **141**, 123 (1934).
16. Parker R. G., J. Soc. Chem. Ind., **76**, 692 (1917).
17. Brand J. C. D., J. Chem. Soc., **1946**, 585.
18. Axford D. W. E., Sugden T. M., J. Chem. Soc., **1946**, 901.

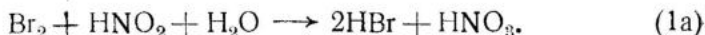
НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРИМЕНЕНИЮ РЕАКТИВА ФИШЕРА

ВОЗМОЖНЫЕ ВИДОИЗМЕНЕНИЯ РЕАКТИВА (ГЛ. II И III)

Реактив Фишера, составленный из иода, сернистого ангидрида и пиридина, растворенных в метаноле, является особенно удобным, так как он в большинстве случаев дает возможность титровать до визуально определяемой конечной точки и сам служит индикатором при проведении реакции. Главным недостатком является его неустойчивость. В результате побочных реакций постепенно уменьшается водяной эквивалент реактива и требуется ежедневно определять его титр. (Различные партии реактива различаются по своей устойчивости.) Как указывалось в гл. III, были подробно исследованы различные растворы иода и сернистого ангидрида, в которых применялись другие амины вместо пиридина и другие растворители вместо метанола. Однако, насколько известно авторам, не было проведено опытов с реактивами, содержащими пятый компонент, который служил бы ингибитором побочных реакций. Не исследовались также растворы, содержащие другие активные составные части. Было бы интересно изучить реакцию восстановления брома, который в водной среде реагирует аналогично иоду:



Бром и азотистая кислота реагируют с водой согласно следующему уравнению:



Следует ожидать, что в этой системе пиридин окажется неудовлетворительным акцептором кислот вследствие реакции присоединения брома. В этом случае возможно применение насыщенных третичных аминов, например трибутиламина.

Реактив Фишера измененного состава был предложен Иогансоном [1]; этот реактив может быть успешно использован в лабораториях, в которых определение воды производится не систематически. Иогансон применял два раствора. Раствор I состоял из 300 мл сухого метанола, 300 мл сухого пиридина и 60 г сернистого ангидрида. Раствор II представлял собой метанол, содержащий около 30 г иода на 1 л. Для титрования целлюлозы и аналогичных материалов Иогансон [1] вводил исследуемый образец (непосредственно или раствор его в спирте) в раствор I,

предварительно оттитрованный раствором II. После короткого периода экстрагирования (около 20 мин. при комнатной температуре для дефибрированной древесной массы и 60—90 мин. для недефибрированной древесной массы с кусками размером $1 \times 2 \times 20$ мм) Иогансон титровал полученную смесь или до визуального определяемой конечной точки, или по методу обратного титрования «до остановки» раствором II. Титр реактива определялся аналогичным путем, с той только разницей, что вместо образца вводилось известное количество (около 50 мг) воды.

При сравнении результатов, полученных при определении воды в очищенной целлюлозе по этому методу и по методу высушивания в сушильном шкафу, были получены следующие значения: для содержания воды в небеленой сульфитной древесной массе 9,29 вес. % по методу титрования и 9,31 вес. % по методу высушивания в течение 48 час. при 105° ; для содержания воды в беленой сульфитной древесной массе, сульфатной древесной массе, волокнистой целлюлозе, древесных опилках и дефибрированной древесной массе соответственно 6,40; 7,80; 9,95; 8,70 и 6,61 вес. % по методу титрования и 6,47; 7,83; 10,32; 8,67 и 6,49 вес. % по методу высушивания в течение 48 час. при 105° .

Все вещества, исследованные Иогансоном [1], содержали воду (4,0—42,6%). Иогансон указывает, что его метод устраняет необходимость защиты от попадания воды из атмосферы, так как ни один из реактивов не является особенно гигроскопичным. Следует, однако, отметить, что ошибка, связанная с неучтенными побочными реакциями, может оказаться значительной в тех случаях, когда содержание воды в образцах мало. Исследование природы реактива Фишера (см. гл. III) показало, что скорость разложения свежеприготовленного реактива первоначально высока. Ошибку, вызванную этим, следует особенно учитывать при проведении не прямого, а обратного титрования, так как свободный иод присутствует в смеси лишь в течение короткого времени.

ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МИКРОМЕТОД ПРЯМОГО ТИТРОВАНИЯ (ГЛ. IV)

В связи с успехами электрометрических методов макротитрования следует ожидать, что будут разработаны также более совершенные методы микротитрования.

ЗАТРУДНЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ПРИСУТСТВИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ГЛ. V)

При дальнейшем исследовании влияния органических функциональных групп на реактив Фишера, следует провести также опыты с дитиокислотами и надкислотами. Согласно предположе-

нию авторов (см. гл. V), дитиокислоты должны окисляться до дисульфидов под действием иода, содержащегося в реактиве Фишера, а надкислоты — быстро окислять иодистый водород, всегда присутствующий в растворе. Для того чтобы иметь возможность использовать реактив Фишера в присутствии этих соединений, последние следует перевести в вещества, инертные по отношению к реактиву Фишера. Соответствующий метод для надкислот, вероятно, сможет быть применен и для наиболее активных диацилперекисей, в которых в настоящее время содержание воды определяют только косвенным путем. Все остальные реактивы должны быть также инертны по отношению к реактиву Фишера и в окисленной и в восстановленной форме. Затруднения, вызываемые при анализах присутствием *l*-аскорбиновой кислоты и хинона, вероятно, также можно устранить путем применения соответствующих слабых окислителей и восстановителей, инертных по отношению к реактиву Фишера.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКТИВА ФИШЕРА ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОМЫШЛЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ (ГЛ. VI)

Для того чтобы выяснить, возможно ли применять реактив Фишера для анализа ряда промышленных материалов, требуется провести дополнительные исследования. Можно предсказать поведение тех или иных растворимых материалов по отношению к реактиву Фишера при условии, что их состав известен. В гл. V — VIII были приведены подробные сведения о большом числе чистых соединений. Однако вещества, требующие экстрагирования, должны дополнительно изучаться. В некоторых случаях можно применять соответствующие растворители; полигликоли, например, растворяют сахара и солодовую патоку. В тех случаях, когда неизвестна термическая устойчивость материала, следует более подробно изучить возможность низкотемпературного экстрагирования. При достаточно высокой степени дисперсности материала и при сравнительно больших объемах экстрагируемых веществ можно, как правило, проводить экстрагирование при комнатной температуре и ниже. В некоторых случаях необходимо повторное экстрагирование. Например, для древесины, псевдиму, устанавливается равновесие после извлечения 96—97% воды, и для извлечения всей воды необходимо повторное экстрагирование. Желательно разработать методы анализа жиров, восков, мяса, кожевенных продуктов. В СССР были поставлены некоторые работы по применению видоизмененного реактива Фишера (с более высокой концентрацией пиридина) для определения воды в кожевенных продуктах [2].

Многие исследователи, как было указано в гл. VI, применяли для экстрагирования не более 10 мл метанола. В некоторых случаях применение больших количеств, а именно 50—100 мл метанола или другого смешивающегося с водой растворителя было бы более эффективным. Если применять растворители, содержащие воду в незначительных количествах (в обычном абсолютном метаноле имеется не более 0,03% воды), поправки на количество воды в таких объемах будут невелики.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ГЛ. VIII)

Сравнительно мало внимания уделялось разработке методов анализа неорганических соединений с применением реактива Фишера. Авторы показали, что для ряда различных неорганических веществ реакции протекают количественно. При соответствующих условиях многие ионы металлов можно осадить и выделить в виде гидроокисей (путем экстрагирования), окислов или карбонатов и затем оттитровать стехиометрически реактивом Фишера. Авторы изучали реакцию образования гидроокисей свинца, меди и бария при взаимодействии едкого натра с ацетатами этих металлов в неводных растворителях:



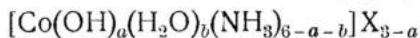
Предварительные данные показывают, что, по крайней мере в некоторых случаях, целесообразно количественно выделять гидроокиси и высушивать их.

Окислы, образующиеся после количественного обезвоживания гидроокисей, обычно вступали в реакции с реактивом Фишера стехиометрически, при условии, что их предварительно не прокаливали.

Образец ацетата кальция (11 мМ) обрабатывали 10 мл 23%-ного водного раствора едкого натра. Осадок выделяли и высушивали при 140°. Затем добавляли 10 мл ледяной уксусной кислоты и смесь подвергали титрованию реактивом Фишера. Количество израсходованного иода было эквивалентно 94% взятого для анализа кальция.

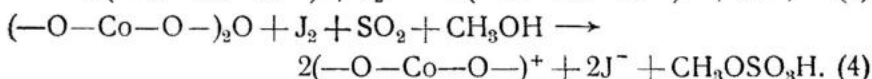
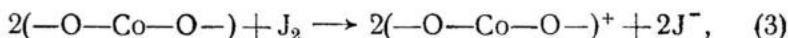
Тетраэтилсвинец и другие вещества, восстанавливающие иод или окисляющие иодистый водород, были успешно оттитрованы реактивом Фишера.

Четыре соединения кобальта с общей формулой



титровали реактивом Фишера в различных условиях [3]. При суспендировании в метаноле или в растворе трехфтористого бора с уксусной кислотой были получены слишком низкие и непостоянные результаты, по всей вероятности, по причине неполноты реакции. Все четыре образца растворяли в 96%-ной серной кислоте; кислые растворы охлаждали до 0° и добавляли пиридин

Можно предположить, что при титровании проходили следующие реакции:



Уравнение (3) выражает реакцию комплексного иона двухвалентного кобальта с иодом, при которой образуется комплексный ион трехвалентного кобальта. Уравнение (4) выражает реакцию комплексного окисного соединения трехвалентного кобальта с реактивом Фишера. Аналогичные реакции протекали и с окислами других металлов (см. стр. 251).

Комплексное соединение трехвалентного кобальта после отделения кислорода в результате обработки спиртовым раствором хлористого водорода и высушивания не вступало во взаимодействие с реактивом Фишера.

При анализе окисленного соединения 2 г образца взвешивали в колбе для электрометрического титрования, снабженной притертой пробкой. Затем туда же вводили 100 мл сухого метанола и реактив Фишера в избытке. Колбу присоединяли к прибору для титрования (см. стр. 95), и смесь подвергали обратному титрованию стандартным раствором воды в метаноле «до остановки». Для титрования восстановленного соединения образцы в колбе для титрования нагревали в течение 1,5 часа при 100° в атмосфере азота, и в атмосфере же азота охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе, после чего добавляли метанол. Во всех остальных отношениях метод титрования был тот же, что и для окисленного соединения.

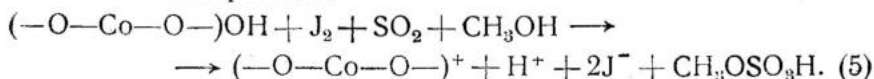
Во время первой стадии восстановления была удалена также вся свободная вода. Поэтому разность между количествами реактива Фишера, затраченного на титрование окисленного и восстановленного соединений (если принять, что изменение веса происходило вследствие потери летучих веществ), являлась мерой первоначально присутствовавшей воды.

В случае поглощения кислорода восстановленным продуктом результаты титрования по Фишеру (в пересчете на кобальт) не изменялись для отдельного цикла.

Так, например, при анализе порций по 10 мМ окисленного и восстановленного образцов значение «кажущегося» содержания воды было найдено равным $5,5 \pm 0,2$ и соответственно $4,9 \pm 0,1$ мМ. Разность, составляющая 0,6 мМ, соответствовала содержанию свободной воды.

В случае применения этанольного раствора полученное комплексное соединение содержало гидроксильные группы. В одном случае количество реактива Фишера, израсходованного на

1 граммом кобальта, было эквивалентно 0,94 моля иода, что соответствовало реакции



Эта реакция сходна с реакциями щелочей (стр. 251).

В дальнейших опытах было показано, что некомплексный ион двухвалентного кобальта не взаимодействует с реактивом Фишера и что комплексные соединения кобальта не вступают в реакцию с реактивом Фишера, из которого удален сернистый ангидрид. Это справедливо лишь для исследованных типов комплексных соединений кобальта. Как показали опыты, могут быть получены комплексные соединения кобальта с этилендиамином (особенно легко в присутствии кислорода) и салицилэтилендинимидом (салицилальдоксим в присутствии воздуха соединялся с кобальтом, образуя соединение, не вступавшее во взаимодействие с реактивом Фишера).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ГЛ. IX—XV)

О методах анализа органических соединений (с использованием реактива Фишера) с точки зрения их разработки и применения можно судить на основании схемы, представленной на рис. 50. В схеме указаны классы соединений, для которых эти методы предназначены.

Полностью заштрихованные прямоугольники соответствуют методам, детально изученным и имеющим общее применение; частично заштрихованные прямоугольники — не достаточно разработанным методам, имеющим ограниченное применение. Незаштрихованные прямоугольники указывают на то, что для данных соединений могут быть разработаны соответствующие методы анализа.

С помощью реактива Фишера стало возможно определять такие вещества, для которых ранее не существовало методов анализа (например, нитрилы), а также вещества, содержащие различные функциональные группы, анализ которых был ранее труден, а часто практически невыполним (например, сложные смеси, содержащие спиртовые и карбоксильные группы). Метод Фишера удобно сочетать с другими аналитическими методами. Так, например, полный анализ смесей аминов возможен при сочетании метода Фишера, позволяющего определить суммарное содержание первичных и вторичных аминов, с ацидиметрическим методом для определения третичных аминов и для определения суммарного содержания вторичных и третичных аминов (см. стр. 337 и 345).

Реакция присоединения меркаптанов к олефинам, которую, как указывалось в гл. V, необходимо проводить для определения воды в меркаптанах, может лечь в основу нового объемно-аналитического метода анализа ненасыщенных соединений:



При предварительных опытах, выполненных в лаборатории

Ацеталы $RCH(OR')_2$	Карбонильные соединения $RCHO, RCOR$	Нитрилы RCN	Галогидангидриды кислот $RCOX$
Фенолы $C_6H_5-n(OH)_n$	Спирты RCH_2OH, R_2CHOH, R_3COH	Амины RNH_2	Меркаптаны RSH
Олефины $RCH=CHR'$	Ангидриды $(RCO)_2O$	Амины RNH_2, R_2NH	Тиоэфиры RSR'
	Кислоты $RCOOH$	Аминоспирты $H_2N R OH$	Ксантогенаты $ROC(S)S Na$
	Эфиры $RCOOR'$	Аминокислоты $H_2N R COOH$	
	Перекиси ацилов $(RCOO)_2$	Амиды $RCO NH_2$	
	Перекиси алкилов R_2O_2	Анилиды $C_6H_5 NH CO R$	
	Гидроперекиси $ROOH$	Имины $RCH=NR'$	

Рис. 50. Методы анализа с точки зрения их разработки и применения.

авторов, было найдено, что реакция этого типа происходила при добавлении избытка гексилмеркаптана к октену и циклогексену в присутствии комплексного соединения трехфтористого бора с этиловым эфиром. Степень протекания реакции была определена путем титрования меркаптана до и после реакции.

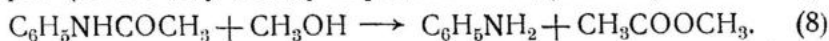
При титровании реактивом Фишера меркаптаны окисляются количественно с образованием дисульфидов (см. гл. XV).

Для удаления алифатических нормальных олефинов Хуг и Эйхвальд [5] обрабатывали смесь углеводородов тиогликолевой кислотой, взятой в 300%-ном избытке. Обработка производилась при комнатной температуре; для образования гомогенной среды применяли пропионовую кислоту.

Процессы гидролиза или алкоголиза можно использовать для анализа амидов и анилидов. Однако попытки провести гидролиз ацетамида при действии 100 %-ного избытка воды в присутствии уксусной кислоты, содержавшей 100 г трехфтористого бора в 1 л, оказались безуспешными:

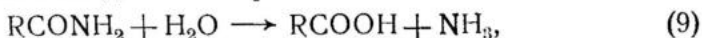


Вода не вступала в реакцию при нагревании 10 мМ ацетанилида с 20 мл катализирующего раствора, содержащего 20 мМ воды, в течение 2 час. при 100°. При нагревании 8 мМ ацетанилида при 60° в течение 1—3 час. с раствором 2,5 мл $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ в 10 мл диоксана реакция протекала лишь на 2—3%, что было установлено последующим определением непрореагировавшего спирта (по общему методу определения гидроксила, см. гл. IX):



На основании результатов, полученных при изучении реакции гидролиза нитрилов (см. гл. XIII), можно заключить, что присоединение 1 моля воды к нитрилам с образованием соответствующих амидов протекает сравнительно легко. Поэтому можно ожидать, что гидролиз нитрилов с образованием кислот будет происходить при тех же условиях, что и гидролиз амидов.

Влияние кислот и оснований на степень гидролиза было изучено в опытах с амидами и нитрилами:



Количественный метод, при котором осуществляют совместный гидролиз нитрилов и амидов в комбинации с методом, применяемым для определения нитрилов (см. гл. XII), позволил бы определять содержание амидов и нитрилов в присутствии других веществ.

Были проведены две серии опытов с применением серной кислоты. В первой серии 5 экв ацетонитрила или адипонитрила, растворенных в 5 мл уксусной кислоты, обрабатывали 5 мл концентрированной серной кислоты [3] (22 мМ воды, 90 мМ кислоты) при нагревании в течение 1 или 2 час. при 80°. По прошествии 1 часа было найдено, что реакция для обоих нитрилов протекала на $48 \pm 5\%$, а по прошествии 2 час. — на $51 \pm 3\%$ (проценты вычислялись по отношению к полному гидролизу с образованием кислоты).

Полученные данные указывают на то, что реакция протекала только до образования амидов. Во второй серии опытов те же количества нитрилов обрабатывали 20 мл концентрированной серной кислоты и пробы раствора титровали после нагревания

до 80°. Воспроизводимость результатов была весьма малой, и данные колебались между 40 и 58%. Адипамид и ацетамид в тех же условиях совершенно не вступали в реакцию [3].

При изучении щелочного гидролиза нитрилов и амидов [3] порции приблизительно в 2 мМ ацетамида с 20 мл 1 н. раствора едкого натра в 98%-ном метаноле нагревали при 60°. За 1 и 3 часа нагревания реакция протекала только соответственно на 11 и 27,5%. Наилучшие результаты были получены при следующих опытах: 4 мэкв амида отвешивали в мерных колбах с притертыми пробками емкостью 250 мл. В эти же колбы добавляли по 10 мл 1 н. раствора едкого кали в хорошо обезвоженном этиленгликоле (этот реактив был предложен Редеманом и Лукассом [6] для омыления сложных эфиров). Колбу со смесью, содержащей образец, и колбу со смесью, исследуемой в контрольном опыте, помещали в сушильный шкаф, нагретый до 125—128°С.

В пробках был вырезан желобок размером 1×2 мм на 3 мм выше нижнего края пробки, что позволяло пользоваться смазкой во время нагревания. Перед помещением образцов в сушильный шкаф желобок заполняли высокоплавкой смазкой для стеклянных кранов и пробки закрепляли пружинными зажимами.

После нагревания в течение 1—3 час. при указанной температуре колбы вынимали из сушильного шкафа и охлаждали до комнатной температуры. Затем добавляли по 5 мл ледяной уксусной кислоты, для того чтобы связать выделяющийся аммиак, и раствор титровали реактивом Фишера. В некоторых случаях к амидам до проведения реакции были добавлены известные количества воды.

Результаты опытов приведены в табл. 161. Эти данные показывают, что реакции с формамидом, ацетамидом и адипамидом

Таблица 161
ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ АМИДОВ [3]

Соединение	Добавленное количество воды, мг	Время нагревания при 128°, часы	Степень гидролиза, %
Формамид . .	0,0	1	98,5 ± 0,5
	66,2	1	99,7
	0,0	2	98,0 ± 0,5
Ацетамид . . .	0,0	1	95,5
	0,0	2	100,5 ± 0,1
	65,3	2	99,2
Адипамид . .	0,0	2	87,5
	0,0	3	96,5 ± 2,5
	64,0	3	90,0

протекали полностью в течение соответственно 1, 2 и 3 час. Однако результаты при этих исследованиях были плохо воспроизводимы. Для того чтобы изучить реакцию при более высоких температурах, применяли [3] особую ампулу, изображенную на рис. 51, А, что позволяло осуществлять нагревание в замкнутом

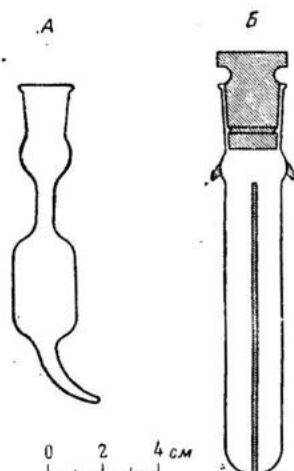


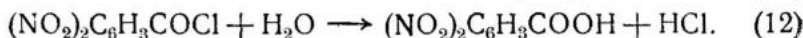
Рис. 51. А — ампула;
Б — видоизмененная
трубка Крайсселя.

сосуде. Навески ацетамида, адипамида, ацетонитрила и адипонитрила величиной приблизительно 5 *мэкв* взвешивали в ампулах. После добавления приблизительно 5 г 3,7 н. раствора едкого кали в диэтиленгликоле закрытые ампулы охлаждали сухим льдом и запаивали. Затем их нагревали в течение 30 мин. при 100° и еще 2 часа при 180°. После охлаждения ампулы помещали в склянку объемом 500 мл, содержащую 26 мл ледяной уксусной кислоты, и раздавливали стеклянной палочкой. Полученные в результате анализа значения заключались в пределах от 38 до 55%. Проценты вычислялись по отношению к продукту полного гидролиза амидов до кислот.

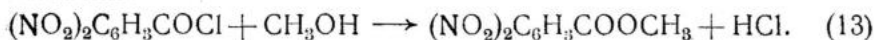
Полагая, что эти низкие выходы связаны с неблагоприятными термодинамическими условиями, поскольку переход аммиака в газовую фазу затруднен наличием ограниченного пространства над жидкостью, авторы [3] применили для опытов видоизмененную трубку Крайсселя (рис. 51, Б). В одном из опытов ацетамид с 7 мл 2 н. раствора едкого кали в диэтиленгликоле вводили в одну половину такой трубки, а лауриновую кислоту — в другую половину. Кислоту применяли для связывания аммиака. Результаты титрования показали, что после 2-часового нагревания до 130° реакция с участием ацетамида протекала лишь на 63%.

Можно разработать метод анализа амидов с применением реактива Фишера, основанный на дегидратации амидов под действием хлористого 3,5-динитробензоила.

Для определения амидов, так же как и нитрилов, обычно проводят реакцию кислотного или щелочного гидролиза. Был описан [7] специальный метод ацидиметрического определения первичных амидов, основанный на их количественной дегидратации под действием хлористого 3,5-динитробензоила с образованием соответствующих нитрилов:



Избыток реактива переводили в другое соединение обработкой сухим метанолом:

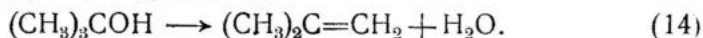


Найденное количество кислоты (после внесения поправки на количество воды и свободной кислоты, первоначально присутствовавших в образце) было эквивалентно содержанию первичного амида в образце.

Такой метод имел бы особое значение для определения амидов в растворах с высокой концентрацией кислот. Поскольку после дегидратации амида, очевидно, должен происходить гидролиз избытка хлорангидрида кислоты, следует вводить стехиометрическую поправку на содержание в смеси спиртов или аминов. Есть основание полагать, что оба эти типа соединений количественно реагируют с хлористым 3,5-динитробензоилом.

Для анализа фенолов может быть применена реакция ацилирования (например, реакция с хлористым ацетилом) с последующим гидролизом для определения избытка галоидангидрида. Опыты, поставленные с этой целью в лаборатории авторов [3], показали, что реакция хлористого ацетила с фенолом протекала приблизительно на 90%. Это было установлено определением количества кислоты, образующейся в результате последующего гидролиза. Полученное низкое значение, повидимому, объясняется экспериментальными трудностями, так как известно, что фенолы реагируют количественно с галоидангидридами в условиях проведения ацидиметрического метода [8].

Для определения третичных спиртов в присутствии первичных и вторичных спиртов можно применить реакцию дегидратации. Соответствующая реакция, например для *трет*-бутанола, выражается следующим уравнением:



При применении раствора 100 г трехфтористого бора в 1 л метанола *трет*-бутанол дегидратировался на 37% при нагревании в течение 2 час. при 60° (см. гл. IX).

Для определения ацеталей и кеталей могут быть разработаны избирательные методы, основанные на кислотном гидролизе:

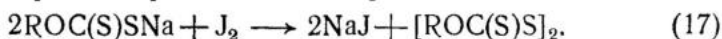


Подобная же реакция, возможно, применима и для определения иминов:



Образовавшиеся в результате реакций (15) и (16) альдегиды следует перевести в другие соединения, например в циангидрины (стр. 154).

Ксантогенаты вследствие легкости, с которой они восстанавливают иод [9, 10], можно было бы определять путем непосредственного титрования реактивом Фишера:



В литературе описаны [11] методы, основанные на окислении тиоэфиров перекисями:



Так как перекись водорода не мешает при титровании реактивом Фишера, то можно разработать метод, в котором вода, образующаяся в соответствии с уравнением (18), будет служить мерой содержания тиоэфиров.

Приведенные выше примеры иллюстрируют только некоторые возможные применения реактива Фишера. Почти любая реакция с выделением или поглощением воды, протекающая количественно, может быть использована для аналитических целей. Можно ожидать, что реактив Фишера найдет широкое применение в аналитической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Johansson A., Svensk Papperstidn., **50**, No. 11B, 124 (1947).
2. Беркенгейм Т. И., Труды Московского технологического института легкой промышленности им. Кагановича, **1941**, № 3.
3. Mitchell J., Jr., Smith D. M., неопубликованные данные.
4. Calvin M., Bailes R. H., Wilmarth W. K., J. Am. Chem. Soc., **68**, 2254 (1946).
5. Hoog H., Eichwald E., Rec. trav. chim., **58**, 481 (1939).
6. Redemann C. E., Lucas A. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 521 (1937).
7. Mitchell J., Jr., Ashby C. E., J. Am. Chem. Soc., **67**, 161 (1945).
8. Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., **57**, 61 (1935).
9. Whitmore W. F., Lieber E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **7**, 127 (1935).
10. Sermis B., Rev. gén. mat. plastiques, **12**, 165, 167 (1936).
11. Toennies G., Callan T. P., J. Biol. Chem., **129**, 481 (1939).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абиетиновая кислота, определение воды** 114
Адипамид 288, 357, 395, 396
 — определение воды 129
Адипиновая кислота, определение 303
 — — — воды 114, 303
Адилоактон, определение воды 120
Адипонитрил, определение 356, 358
 — — — воды 129, 356
 — факторы влияющие на гидролиз 353
Азеотропная перегонка, см. Перегонка
Азеотропы 9, 70, 122
Азосоединения, определение воды 129
Азотистая кислота 345
 — — — реакция с бромом и водой 386
 — — — с иодистоводородной кислотой 42
Азотистые соединения органические, определение воды 127
Азотная кислота, определение воды 248, 249
Акрилаты, определение воды 120
Акриловая кислота, определение воды 114
Акрилонитрил 140
 — определение воды 129
Ализарин, определение воды 149
Алкидные смолы типа лаков, определение воды 217
Аллиловый спирт, определение 279
 — — — воды 117, 279
Аллилсульфид, определение воды 134, 136
Аллилформиат, определение воды 120
Аллоксан, определение воды 129, 161
Алоин, определение воды 129
Альдегиды 149, 285, 290, 308 (см. также карбонильные соединения)
 — анализ альдегидо — ангидридных смесей 322, 332, 333
 — определение 323, 330, 331, 333, 335
 — — — воды 10, 149, 154, 155, 157, 330
 — — — реакция с пиридином — двуокисью серы 151
Алюминий серноокислый, определение воды 238
 — уксуснокислый основной 383
Алюминий уксуснокислый, реакция с реактивом Фишера 261, 266
 — хлористый, реакция с реактивом Фишера 265
Алюминия окись 124
 — — — активированная, определение воды 239
 — — — реакция с реактивом Фишера 252
Амиды 288, 306, 344, 351, 357
 — ацидиметрическое определение 396
 — возможные методы анализа 394
 — определение воды 127
Амилен, определение воды 123
Амилмеркаптан, определение 380
 — — — воды 139, 380
Амиловый спирт, определение воды 117
Аминоазобензол, определение воды 128, 129
Аминоацетонитрил, определение 359
 — — — воды 129
Аминобутанол, определение 294, 350
 — — — воды 294
Аминовалеронитрил, определение 342
 — — — воды 342
Аминодифенил, определение 342, 349
 — — — воды 129, 342, 349
Аминокапронитрил, определение воды 359
Аминокислоты, определение 114
 — — — воды 114
Аминометилпропандиол, определение 294, 350
 — — — воды 129, 294
Аминометилпропанол, определение 294, 350
 — — — воды 129, 294
Аминометилциклопентиламин, определение 342, 349
 — — — воды 342, 349
Аминопиридин, определение 342
 — — — воды 129, 342
Аминоспирты 349, 350
 — метод анализа 293
 — мешающие вещества 294
 — определение 35, 291, 343
 — — — воды 129, 293, 294
 — реактивы 293

- Аминофенол, определение 294, 343, 349
 — — воды 129, 130, 343, 349
 Аминоэтилпропандиол, определение 294
 — — воды 294
 Амины 17, 318, 333, 337, 358
 — анализ смесей 346
 — гетероциклические, реакция с бен-
 зальдегидом 351
 — определение 36, 337, 338, 345
 — — воды 127, 129, 342, 349
 — — — вычисления 348
 — — метод анализа 347
 — — мешающие вещества 350,
 — — реактивы 347
 — смеси первичных и вторичных,
 определение 35, 337
 — — вычисления 340, 341
 — — метод анализа 339
 — — мешающие вещества 343
 — — реактивы 338
 Аммилад, определение воды 130
 Аммилин, определение воды 130
 Аммиак, определение воды 267
 Аммония адипат 358
 — ацетат, определение 382
 — — — воды 235, 382
 — бихромат, реакция с реактивом
 Фишера 261
 — гексанитратоцерият, определение
 воды 239
 — молибдат, реакция с реактивом
 Фишера 261, 265
 — нитрат, определение воды 12, 239
 — оксалат, определение 382
 — — — воды 231, 382
 — применение для установления
 титра реактива Фишера 73
 — сульфат, определение воды 239
 — фосфат, определение воды 239
 — цитрат, определение 382
 — — — воды 235, 382
 Ампулы для исследования при высо-
 ких температурах 396
 Ангидрид мышьяковистый, реакция
 с реактивом Фишера 259
 Ангидриды, определение 36, 311, 321
 — — — воды 126, 127
 — — — путем кислотного гидролиза 313
 — — — — влияние концентрации
 трехфтористого бора 314
 — — — — вычисление 315
 — — — — метод анализа 314
 — — — — мешающие вещества
 316
 — — — — — реактивы 314
 — — — — — путем щелочного гидролиза 316
 — — — — — метод 320
 Анилиды 288
 — возможные методы анализа 394
 — определение воды 129
 Анилин 64, 324
 — определение 342, 346, 349
 — — — воды 11, 12, 127, 129, 342, 349
 Анисовая кислота, определение 304
 — — — воды 114
 Антрацен, определение воды 123
 Ароматические кислоты 304, 305 (см.
 также Карбоновые кислоты)
 Аскаридол 362
 — определение воды 148
 Аскорбиновая кислота 115, 196, 388
 Аспарагин, определение воды 114
 Аспарагиновая кислота, определение
 воды 114, 160
 Ацетали 18, 286, 316, 366
 — возможные методы анализа 397
 — образование 149, 332
 — определения воды 121, 123
 Ацетамид 288, 354, 357, 394
 — определение воды 128, 129
 Ацетанилид 394
 — определение воды 129
 Ацетатацетилцеллюлозы, определение
 воды 214
 Ацетаты, определение воды 120, 230,
 231
 Ацетгидроксамовая кислота, опреде-
 ление воды 130
 Ацетилирование, методы для ациди-
 метрического определения ами-
 нов 291
 — — — — — жирнов 269
 — — — — — жирных оксикислот 269
 — — — — — ментола 269
 — — — — — нафтола 269
 — — — — — производных целлю-
 лозы 269
 — — — — — сахаров 269
 — — — — — спиртов 268
 Ацетилмочевина, определение воды
 129
 Ацетилтиомочевина, определение воды
 134, 142
 Ацетон 17, 150, 285, 290, 308, 373
 — анализ в смеси с водой и спир-
 тами 331
 — определение 324, 330, 335
 — — — воды 149, 151, 152, 155, 330
 Ацетонилацетон, определение воды
 155
 Ацетонитрил 66, 287
 — определение 356, 358
 — — — воды 129, 130, 356, 358
 — факторы, влияющие на гидролиз 353

- Ацетоноксим, определение воды 130
 Ацетофенон, определение 335
 — — воды 155
- Барбитуровая кислота, определение воды 129
- Барий хлористый, определение воды 237
- Бария ацетат, определение 382
 — — — воды 231, 382
 — гидроокись, определение воды 255
 — реакция с реактивом Фишера 255
 — перекись, определение свободного основания 257
- Бездымный порошок, определение воды 223
- Бензальбутилимин, определение воды 129
- Бензальдегид 23
 — определение 330, 335
 — — воды 155, 330
 — реактив для определения первичных аминов 346
 — реакция с оксиметилпентиламином 350
- Бензальдипиперидин 351
- Бензамид, определение воды 129
- Бензиламин, определение 342, 346, 349
 — — воды 129, 342, 349
- Бензилиденхлорид, определение воды 134
- Бензилмеркаптан, определение 287, 380
 — — воды 139, 380
- Бензиловая кислота 283, 307
 — — определение воды 114
- Бензиловый спирт, определение 279, 289
 — — — воды 117, 279
- Бензин, определение воды 167
- Бензоил хлористый, определение воды 127
- Бензоин, определение 284, 330, 335
 — — воды 149, 284, 330
- Бензойная кислота 304, 305
 — — определение воды 114
- Бензойный ангидрид 309, 318
 — — определение 316, 321
 — — — воды 127
 — — реактив для определения воды 17
- Бензол 8, 9, 13, 43, 63, 151, 167, 170, 365
 — определение воды 80, 123, 125
- Бензолсульфокислота, определение воды 114
- Бензотиазол, определение воды 134
- Бензотриазол, определение воды 129
- Бензофенон, определение 330, 335
 — — воды 149, 330
- Берберина сульфат, определение воды 129
- Бетаина хлоргидрат 307
 — — определение воды 129
- Биметаллическая система электродов 84, 88
- Биурет, определение воды 129
- Бихроматы, реакция с реактивом Фишера 261, 264
- Бор трехфтористый 23, 27, 133, 142, 253
 — — алкоголяты 381
 — — катализатор при определении аминоспиртов 291
 — — — — ангидридов 312
 — — — — воды в меркаптанах 139
 — — — — диалкилперекисей 362
 — — — — карбоновых кислот 298
 — — — — меркаптанов 287
 — — — — нитрилов 352
 — — — — солей органических кислот 381
 — — — при реакции ацеталей и кеталей с уксусной кислотой 286
 — — — — карбонильных соединений с уксусной кислотой 285, 308
 — — — — ортоэфиров с уксусной кислотой 286
 — — комплексы с алкоголятами 381
 — — определение воды 237
 — — приготовление $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 300
 — — — $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ 274
 — — применение при этерификации фенолов 281
 — — раствор в эфире 138, 274, 300, 393
- Бора окись, реакция с реактивом Фишера 259
- Борная кислота, приготовление 259
 — — реакция с реактивом Фишера 259
- Борнеол, определение 279
 — — воды 117, 279
- Бром, реакция с азотистой кислотой и водой 386
 — — с двуокисью серы и водой 42, 386
- Броманилин, определение 342, 349
 — — воды 129, 342, 349
 — очистка 341
- Бромбензол, определение воды 134
- Бромистый водород 377

- Бромистый этилен, определение воды 134
- Бромистый этилиден, определение воды 134
- бис*-(3-Бром-5-метил-2-оксибензиловый) эфир, определение 379
- Бромнафталин, определение воды 134
- Бруцин, определение воды 129, 161
- Бруцинсульфат, определение воды 161
- Бумага, определение воды 8, 10, 13, 209
- газетная, определение воды 209
- конденсаторная, определение воды 210
- Бутадиен, окись, определение воды 124
- Бутанол 12, 23, 143, 222, 290, 344
- определение 279, 280, 289
- — воды 117, 279, 280
- растворимость воды 118
- Бутиламин, определение 342, 349
- — воды 129, 342, 349
- Бутилацетат, определение 375
- Бутилбутират, определение 375
- — воды 120
- трет*-Бутилгидроперекись, определение 365
- — воды 144
- Бутилдисульфид, определение воды 134
- Бутилендиацетат, определение воды 120
- Бутилкарбонат, определение воды 120
- трет*-Бутилкатехин, определение воды 117, 119
- Бутилмеркаптан, определение 287, 380
- — воды 139, 380
- Бутилнирит, определение воды 120, 121
- бис*-(3-*трет*-Бутил-2-окси-3-метилбензиловый) эфир, определение 379
- Бутилортоформиат, определение воды 120
- Бутилсульфид, определение воды 134
- Бутилсульфит, определение воды 120
- Бутилтиоцианат, определение воды 134
- Бутиндиол, определение 279
- — воды 117, 119, 279
- Бутиральдоксим, определение воды 130
- Бутиролактон, определение воды 120, 121
- Бутиронитрил, определение 356
- — воды 356
- Бюретки для макротитрования по Фишеру 74
- — микротитрования по Фишеру 100
- Валериановый ангидрид, определение 316
- Валеронитрил, определение 356
- — воды 356
- Валин, определение 114
- Ванилин, определение 330
- — воды 155, 330
- Взрывчатые вещества иницирующие, определение воды 221, 222
- — на основе нитроцеллюлозы и нитроглицерина, определение воды 220, 224
- Винилэтилнидиметилметанол, определение воды 119
- Винная кислота, определение 284, 306
- Висмута субкарбонаты, реакция с реактивом Фишера 261, 265
- Витамин С, см. Аскорбиновая кислота
- Внутрикомплексные соединения, см. Комплексные соединения
- Вода в метаноле, определение титра 71
- — — приготовление стандартного раствора 24, 71
- — — стандартный раствор 92, 125, 147, 184, 236, 243
- — — устойчивость 72
- на стенках стеклянных колб 72
- Вода, определение высущиванием в сушильном шкафу 7 (см. названия соответствующих веществ и классов веществ) (см. также Высущивание в сушильном шкафу)
- — в неорганических соединениях 229
- — — органических соединениях 105
- — — пористых материалах 25
- — — растворимых материалах 25, 230
- — перегонкой 8, 116, 121 (см. также Перегонка)
- — поглощением осушителями 9, 116, 232, 240
- — физическими методами, колориметрически 11
- — — по диэлектрической постоянной 12
- — — — изучению спектров поглощения 12
- — — — коэффициенту преломления 11, 116
- — — — критической температуре растворения 11, 116
- — — — относительной влажности 11

- Вода, определение по скорости распространения звука 13
 — — скорости распространения ультразвука 13
 — — теплопроводности 13
 — — теплоте растворения 11
 — — точке кипения 12, 116
 — — точке помутнения 12, 126
 — — — — — точке росы 11
 — — — — — удельному весу 11, 118, 182
 — — — — — поляриметрически 12, 113
 — — — — — центрифугированием 11
 Вода, определение химическими методами с применением амида натрия 15
 — — — — — бензойного ангидрида 17
 — — — — — гидрида кальция 14, 121
 — — — — — карбида кальция 13, 121
 — — — — — метилмагнийиодида 14
 — — — — — натрийтрифенилметила 15
 — — — — — натрия 13
 — — — — — натрия и этилацетата 15, 116
 — — — — — нафтоксидихлорфосфина 15
 — — — — — нитрида магния 15, 121
 — — — — — окиси нафтилди-хлорфосфина 15
 — — — — — окиси нафтоксидихлорфосфина 15
 — — — — — реактива Фишера 19, 42, 43
 — — — — — уксусного ангидрида 17, 121
 — — — — — хлористого ацетила 16, 112, 116, 119, 121
 — — — — — хлористого циннамона 17
 — — — — — этилата алюминия 15
 — реакция с иодом и двуокисью серы 42
 Водные растворы спиртов, определение 280
 — — — — — воды 280
 Водяной термостат 277
 Воздух, определение влажности 176
 Высушивание в сушильном шкафу 7, 131, 163, 166, 176, 182, 185, 189, 193, 208, 209, 222, 236, 263
 Вычисления, связанные с титрованием по Фишеру 32
 Газы, определение воды 11, 17, 123, 134, 172 — 176, 267
 Галактоза, определение воды 204
 Галоидоангидриды кислот, определение 374
 — — — — — воды 126
 Галоидопроизводные, определение воды 133
 Гваякол, определение 282, 289
 — — — — — воды 117
 Гексадеканол, определение 279
 — — — — — воды 279
 Гексаметилбензол, определение воды 123
 Гексаметилендиамин, определение 342, 349
 — — — — — воды 342, 349
 — очистка 341
 Гексаметиленetetрамин, определение 337
 — — — — — воды 128, 129
 Гексан, определение воды 124
 Гексилмеркаптан 393
 — определение 380
 — — — — — воды 139, 380
 Гематоксин, определение воды 163
 Гептальдоксим, определение воды 130
 Гептанон, определение 335
 Гептилмеркаптан, определение 287, 380
 — — — — — воды 139, 380
 Гептиловый ангидрид 313, 317
 — — — — — определение 316, 321
 Гераниол, определение 279
 — — — — — воды 117, 279
 Гидразин, производные, определение воды 132
 — реакция с реактивом Фишера 132
 Гидразоний сернокислый, определение воды 132
 — хлористый, определение воды 133
 — — реакция с реактивом Фишера 132
 Гидраты органических соединений, определение воды 159
 — — — — — применение для определения титра реактива Фишера 73
 Гидраты солей неорганических кислот, определение воды 235
 — — — — — применение для определения титра реактива Фишера 73
 Гидроксамовая кислота, образование 325
 — — — — — определение воды 130

- Гидроксил (см. Спирты)
 Гидроксиламмоний хлористый 23, 308
 — — определение воды 266
 — — реактив для определения карбонильных соединений 324
 — — реакция с двуокисью серы 266, 326
 — — — с реактивом Фишера 266
 Гидроокиси металлов, реакция с реактивом Фишера 252, 255, 381
 Гидроперекиси, определение 361, 364
 — — воды 144
 Гидрохинон, определение воды 117
 Гистидин, определение воды 160
 Гликолевая кислота, определение 284, 306
 — — — воды 114
 Гликоль (см. Этиленгликоль)
 Гликольрицинолеат определение 284
 — — воды 120, 284
 Глицерин, определение 279, 289
 — — воды 10, 116, 117, 118
 Глицин, 307
 — — определение воды 114
 Глутаминовая кислота 307
 Глутарамид, определение воды 129
 Глутаровая кислота, определение 303
 — — — воды 114, 303
 Глутаровый ангидрид 314
 — — определение 316, 321
 Глюкоза, определение воды 204
 Глюконолактон, определение 284
 — — воды 120, 284
 Горох, определение воды 194, 196, 203
 — — — влияние времени и температуры 194
 Гуанидина карбонат, реакция с реактивом Фишера 130
 — нитрат, определение воды 130
 Гуанин хлористоводородный, определение воды 162
 „Дегидрит“, осушитель 9
 Дегидроаскорбиновая кислота 115
 Дезоксибензонин, определение воды 149
 Декалин, растворитель для масел 168, 177, 179
 — — — определение воды 123
 Декаметилендиамин, определение 349
 — — воды 349
 Деканол, определение воды 117
 Декстроза, определение 330
 — — воды 205, 330
 Диазоаминобензол, определение воды 129
 Диалкилперекиси, определение 361
 Диалкилперекиси, определение воды 145
 — — — устойчивость 361
 Диацетоновый спирт, определение воды 155
 Диацилперекиси 146, 366, 388
 — — — определение воды 145
 Дибензальацетон, определение воды 149
 Дибензиловые эфиры (см. Фенольные эфиры)
 бис-(2, 6-Дибром-3, 5-диметил-4-оксibenзиловый) эфир, определение 379
 Дибутиламин 350
 — — — определение 342
 — — — воды 129, 342
 Дибутилметилаль 286
 Ди-трет-бутилперекись, определение 365
 — — — воды 145
 — — — устойчивость 361
 Дибутоксиметан 286
 — — — определение воды 123
 Дигликолевая кислота, определение 306
 — — — воды 114, 306
 Диизопропаноламин 344, 350
 — — — определение 294
 — — — воды 129, 294
 Диизопропилкарбинол 303
 Динмины, образование 351
 Дильса — Альдера реакция 321
 Диметиланилин 64
 — — — определение воды 129
 Диметилбензальдегид, определение 330
 — — — воды 330
 Диметилгептанон, определение 330
 — — — воды 330
 Диметилгидантонин, определение воды 129
 Диметилглиоксим, определение воды 130
 Диметилловый эфир, определение воды 123
 — — — образование 301
 бис-(3, 5-Диметил-4-оксibenзиловый) эфир, определение 379
 Диметилломочевина 158, 309
 — — — образование 158
 — — — определение воды 158
 Диметилпентан, определение воды 123
 Диметилпентанол, определение 279
 — — — воды 279
 Диметилпентанон, определение 330
 — — — воды 330
 Диметилсульфат, определение воды 120, 121

- Диметилформамид 48, 65
— определение воды 129
Диметилфталат 147
Диметилциклогександион 324
Динитробензойная кислота, определение воды 114, 130
Динитробензол, определение воды 130
Динитробензолсульфовая кислота 18
Диоксан 13, 14, 23, 66, 112, 143, 154—156, 222, 266, 272, 278, 287, 288, 300, 301, 313, 353, 363, 369
— определение воды 80, 123, 124
Диоксидипиновая кислота, определение воды 114
Диоксинафталинсульфовая кислота, определение воды 114
Диоксолан, определение воды 123
— реакция с уксусной кислотой 286
Дипентен, определение воды 123, 218
Дипропилкетон, определение воды 149, 155
Дисульфиды, образование 136, 143
— определение воды 134
Дитиокислоты, возможная реакция с реактивом Фишера 143
Диурены, определение воды 129
Дифениламин 344, 350
— определение воды 129
Дифенилнитрозамин, определение воды 129
Дифениловый эфир, определение воды 123
Дифенил, определение воды 123
Дихлорбутен, определение воды 134
Дихлордифенилтетрахлорэтан, определение воды 134
бис-(3,5-Дихлороксибензиловый) эфир, определение 379
Дихлоруксусная кислота 23, 133, 289, 290
— — — определение 306
— — — воды 114, 306
— — — реактив для определения спиртов 288
Дихлорфеноксиуксусная кислота, определение 306
— — — воды 114, 306
Дихлорэтилметилал 286
— определение воды 123
Дициандиамида, определение воды 130
Дицианобутен 357
— определение 356
— — — воды 129, 130, 356
Дициклогексил 11
Дициклогексилан 343
Диэтаноламин, определение 292, 294 343, 350—351
— — — воды 129, 294, 343
Диэтиламин, определение 342, 350
— — — воды 129, 342
Диэтиленгликоль 23, 376
— определение воды 117, 123
Диэтилентриамин, определение 349
— — — воды 129, 349
Диэтиловый эфир, определение воды 123
Диэтилперекись, определение 361, 362, 364, 365
— — — воды 145
— — — этанола 285
Диэтилсульфат, определение воды 120, 121
Додеканол, определение 279
— — — воды 117, 279
„Драйерит“, осушитель 9, 145, 191, 377
— — — определение воды 239, 240
Древесина, определение воды 8, 12, 211, 213
— экстрагирование воды метанолом 211—213
Древесная масса, определение воды 209, 210, 387
Дрожжи, определение воды 202

Железа и аммония сульфат, определение воды 238
— — — — — применение для установления титра реактива Фишера 73
Железа закисного сульфат, определение воды 88, 238
— окись, реакция с реактивом Фишера 252
— фторид, определение воды 239
Железо хлорное, реакция с реактивом Фишера 261, 264
Живца, продукты переработки, определение воды 218
Жиры, определение воды 17

Зернистые материалы, определение воды 12
Злаки, определение воды 188

Изотiomочевина 141
Изотиоцианаты, определение воды 134
Изоцианаты, определение воды 129
Иминодихлоруксусная кислота 307
— — — определение воды 114
Имины 397
— определение воды 129

- Инвертированный сироп, определение воды 205
 Иод 23, 42, 65, 123, 141, 142, 143, 147, 157, 219, 323
 — определение 89
 — реактив для определения меркаптанов 136, 287
 — — — — тиомочевины 141, 142
 — реакция с двуокисью серы и водой 42
 Иодбензол, определение воды 134
 Иодистоводородная кислота 42, 132, 142, 145, 146, 219, 256, 332
 — — реакция с азотистой кислотой 42
 — — — — окислами металлов и гидроокисями 251
 — — — — перекисями 145, 146, 366
 Иодистый водород (см. Иодистоводородная кислота)
 Иодистый метилен, определение воды 134
 Иодистый метилпиридиний, получение 55
 — — свойства 56
 — сульфурил 51
 Иодистый этил, определение воды 134
 Иодопиридин 59
 Иодоформ, определение воды 134
 Кадмия ацетат, определение 382
 — — — — воды 231, 382
 — хлорид, определение воды 237
 Какао, определение воды 183, 188
 Калия и алюминия сульфат, применение для установления титра реактива Фишера 73
 — бикарбонат, реакция с реактивом Фишера 261
 — битартрат, определение 382
 — — — — воды 235, 382
 — бихромат 264, 323
 — — определение воды 264
 — — реакция с реактивом Фишера 261, 264
 — гидроокись 23, 124, 179, 395
 — — реактив для определения эфиров 375, 376
 — — реакция с реактивом Фишера 255
 — карбонат, реакция с реактивом Фишера 261
 — кислый фталат, определение воды 235
 — оксалат, определение воды 231
 — перманганат 323
 — — определение воды 239
 Калия персульфат, реакция с реактивом Фишера 257
 — пиросульфат, определение воды 239
 — пиросульфит, реакция с реактивом Фишера 261
 — тиоцианат, определение воды 239
 — феррицианид, определение воды 239
 — ферроцианид, определение воды 237
 — фторид, определение воды 237
 Кальций хлористый 9, 124, 161, 177, 377
 — — определение воды 239
 Кальция ацетат, определение 389
 — гидрид, реактив для определения воды 14, 121, 125
 — карбид, реактив для определения воды 13
 — карбонат, определение воды 239
 — лактат, определение 382
 — — — — воды 231, 382
 — малонат, определение 382
 — — — — воды 231, 382
 — окись 124
 — — реакция с реактивом Фишера 252
 — перекись, реакция с реактивом Фишера 257
 — пропионат, определение 382
 — — — — воды 231, 382
 — сульфат 9
 — — определение воды 238
 — фосфат, определение воды 237
 Камфарная кислота 12, 113, 304
 — — определение воды 114
 Камфарный ангидрид, гидролиз 317, 318, 321
 Камфора, определение 330
 — — воды 149, 330
 Канничаро реакция 323
 Каприлен, определение воды 123
 Капролактан, определение воды 129, 130
 Капроновая кислота 281, 300, 305
 — — определение 303
 — — — — воды 114, 303
 Капроновый ангидрид, гидролиз 313, 314, 317, 318, 319
 — — определение 316, 321
 Капуста, определение воды 192, 194, 203
 — — — — влияние времени и температуры 193
 — — — — влияние размера частиц 192
 Карбазол 343, 350

- Карбазол определение воды 129
Карбаматы 344
— определение воды 120, 121
Карбитол, определение воды 123
Карбонильные соединения 149, 285, 290, 308, 323
— — анализ смесей 329, 331
— — определение 37, 323
— — — воды 26, 148, 154
— — — влияние количества воды 333
— — — вычисления результатов анализа 329
— — — метод 327
— — — мешающие вещества 331
— — — реактивы 326
Карбоновые кислоты, определение 37, 297
— — — алифатических в присутствии ароматических 305
— — — воды 106, 112
— — — вычисление 302
— — — метод анализа 301
— — — мешающие вещества 306
— — — реактивы 300
Картон, определение воды 209
Картофель, определение воды 8, 192, 193, 194, 196, 197, 203
— — — влияние времени и температуры 194
— — — — размеров частиц 198
Картофельный крахмал, определение воды 199, 200, 201, 202
Касторовое масло, определение воды 179, 180
Катализаторы при определении аминоспиртов 291
— — — ангидридов 312
— — — воды в карбонильных соединениях 154
— — — — воды в меркаптанах 137
— — — карбоновых кислот 298
— — — нитрилов 352
— — — перекисей 362
— — — солей 381
— — — спиртов 271, 288
Керамические материалы, определение воды 13
Керосин, определение воды 167, 168, 169
Кетали 286
— образование 149, 308, 332
Кетоны определение 323, 330 (см. также Карбонильные соединения)
— — — воды 149, 151, 154, 328, 330
Кислоты, определение 297, 306 (см. также карбоновые кислоты, неорганические кислоты)
Кислоты, определение воды 10, 12, 112, 302
Кислые соли (см. Соли неорганических кислот, соли органических кислот)
Кобальта ацетат, определение 382
— — — воды 382
— бромат, реактив для определения воды 12
— нитрат, определение воды 237
— сульфат, определение воды 238
— хлорид, определение воды 237
Кожа и изделия из кожи, определение воды 213, 388
Колбы, высушивание 75
— для визуального титрования 74, 100, 241, 243, 247
— для электрометрического титрования 80—83, 101, 232
— поправка на влажность стенок 71, 72
Комплексные соединения, титрование реактивом Фишера 389
Конденсируемые газы, определение воды 173, 241, 243, 244, 247
Коричная кислота, определение 303
— — — воды 114, 303
Коричный альдегид, определение 330
— — — воды 330
Кофе, определение воды 198
Краски, определение воды 217
Крахмалы, определение воды 8, 186, 187, 199—202
Креатин, определение воды 114
Крезол, определение воды 117
Кремневоольфрамная кислота, определение воды 237
Кротоновый альдегид, определение воды 153, 155
Кротоновый ангидрид, гидролиз 313, 317, 318
— — — определение 316, 321
Ксантогенаты, возможные методы анализа 398
Ксилол 8, 215, 254
— определение воды 123
Ксилосульфокислота, определение воды 114, 160
Кукуруза, определение воды 11
Кукурузная крупа, определение воды 184
Кукурузные хлопья, определение воды 188
Кукурузный крахмал, определение воды 186, 187
Кунжутное масло, определение воды 178—180
Куприт 253

- Лаки, определение воды 217
Лактамы, определение воды 129
Лактаты, определение воды 231
Лактоза, определение воды 204
Лактоны, определение воды 119, 120
Лауриламины, определение 349
— — — воды 349
Лауриновая кислота 305, 396
— — — определение 303
— — — воды 303
Лауриновый ангидрид, гидролиз 318
Лауронитрил, определение 356
— — — воды 356
Левулиновая кислота, определение воды 153, 155
Левулоза, определение воды 205
Лейцин 307
— — — определение воды 114
Лимонная кислота 283, 307
— — — определение воды 114, 160
— — — применение для определения титра реактива Фишера 73, 97
Линолевая кислота, определение 303
— — — воды 114, 115, 303
Линоленовая кислота, определение воды 114
Литий, гидроокись, реакция с реактивом Фишера 255
Лук, определение воды 194, 195, 203
— — — влияние размеров частиц 192
Льняное масло, определение воды 178, 180

Магния и аммония хромат, реакция с реактивом Фишера 261
— ацетат, определение 382
— — — воды 231, 382
— нитрид, реактив для определения воды 15, 121
— окись, реакция с реактивом Фишера 252
— перекись, реакция с реактивом Фишера 257
— перхлорат 9, 183
— сульфат, определение воды 238
Малеиновая кислота, определение воды 114, 115
Малеиновый ангидрид 309, 314, 318, 321
Малонамид, определение воды 129
Малоновая кислота, определение 303
— — — воды 114, 303
Малоновый эфир (см. Этилмалонат)
Мальтоза, определение воды 204
Маннит, определение воды 117

Марганца и аммония фосфат, определение воды 237
— двуокись, реакция с реактивом Фишера 258
— сульфат, определение воды 238
Маргарин, определение воды 17, 183, 184
Мармелад, определение воды 183
Масла, определение воды 8, 9, 15, 168, 170, 176—182, 184, 190, 218
Масляная кислота 300, 305, 308
— — — определение 303
— — — воды 303
Масляный альдегид 285, 290, 308
— — — анализ в смесях 331
— — — определение 330, 335
— — — воды 153, 155, 330
— — — реактив для определения первичных аминов 347
Масляный ангидрид, гидролиз 313, 317
— — — определение 316, 321
Меди ацетат, определение 382
— — — воды 382
— — — реакция с реактивом Фишера 261
— — — закип, определение в присутствии окиси 253
— — — реакция с реактивом Фишера 252
— — — окись, реакция с реактивом Фишера 252
— — — определение путем титрования „до остановки“ 90
— — — сульфат, применение в качестве осушителя 10
— — — реакция с реактивом Фишера 261, 263
— — — устойчивость при нагревании 263
— — — хлорид, реакция с реактивом Фишера 261, 263
Мезитилен, определение воды 123
Меламин, определение воды 130, 131
Меласса, определение воды 206
Мелебиоза, определение воды 163
Ментол, определение 269, 279, 280
— — — воды 117, 279
Меркаптаны 140, 366
— — — возможный реактив для определения ненасыщенных соединений 393
— — — определение 136, 287, 379, 380
— — — воды 26, 137
— — — метод 139
— — — реактивы 137

- Меркаптоуксусная кислота 352
Метаборная кислота (см. Борная кислота)
Метакриловая кислота, определение воды 114
Металлов щелочных соли, метод анализа 381
— — — — — определение 381
— — — — — воды 230
— — — — — реактивы 381
Метанол 273, 283
— высушивание 69
— определение 279
— — — — — воды 79, 80, 92, 93, 117, 279
— применение для экстрагирования воды 166, 177, 181, 191, 200, 201, 202, 205, 206, 209, 210, 211, 212, 213, 221, 223, 229, 230
— растворитель 24, 25, 49, 63, 66, 112, 113, 123, 125, 134, 136, 145, 149, 159, 165, 171, 173, 187, 230, 236, 243, 267, 325, 382
— реактив для определения карбоновых кислот 298
— реакция с диметилмочевинной 309
Метиладипат, определение воды 120
Метилакрилат, определение воды 120
Метилаль 286, 291
— определение воды 123
Метиланилин 350
— определение 342
— — — — — воды 129, 342
Метилацетат 283, 304, 321, 375
— определение воды 120
Метилбензоат, определение воды 120
Метилбутанол, определение 279
— определение воды 117, 279
Метилбутанон, определение 330
— — — — — воды 330
Метилвалерианат, определение воды 120
Метилгликолят, определение 284
— — — — — воды 120
Метиленаминоацетонитрил определение 359
— — — — — воды 129, 130
Метиленовый синий, определение воды 134, 161
Метиллизотиомочевина, определение воды 134, 142
Метилкарбамат, определение воды 120
Метилкарбитол, определение 284, 290
— — — — — воды 123, 284
Метиллактат, определение 284
— — — — — воды 284
Метилмагнийдид 345
— применение для определения воды 14
Метилметакрилат, определение воды 120
Метиловый спирт (см. Метанол)
Метиловый эфир (см. Диметиловый эфир)
Метиловый эфир глицерина, определение 284
— — — — — воды 284
Метилортоацетат, определение 287
— — — — — воды 120
Метилортобутират, определение 287
— — — — — воды 120
Метилортоваалерианат, определение 287, 291
— — — — — воды 120
Метилортопропионат, определение 287
— — — — — воды 120
Метилпропилкетон, определение воды 153
Метилпропионат 321
Метилсалицилат, определение воды 120
Метилсебацнат, определение воды 120
Метилсульфат (см. Диметилсульфат)
Метилтиоламинобутиронитрил, определение 342, 359
— — — — — воды 342
Метилформиат 283, 321
— определение воды 120
Метилцеллозоль, определение 284
— — — — — воды 123, 284
Метилциклогексан, определение воды 123
Метилциклопентан, определение воды 123
Метилэтилкетон 9, 285
Метилэтилкусусная кислота, определение 303
— — — — — воды 303
Метионин, определение воды 114
Методы титрования реактивом Фишера, макрометоды 73
— — — — — визуальное титрование 76
— — — — — обратное титрование „до остановки“ 87
— — — — — потенциометрическое обратное титрование 84
— — — — — потенциометрическое прямое титрование 94
— — — — — приборы для визуального титрования 73

- Методы титрования реактивом Фишера, макрометоды, приборы для потенциометрического титрования 80
- — — — — прямое титрование „до остановки“ 95
- — — — — микрометоды 99
- — — — — приборы для визуального титрования 100
- — — — — приборы для потенциометрического титрования 101
- — — — — титрование „до остановки“ 103
- Метоксиметилал 286
- определение воды 123
- метоксиметоксизтанол, определение 286
- Молоко сгущенное, определение воды 188, 190
- Молоко цельное, определение воды 190
- Молочная кислота, определение воды 114
- Молочные продукты, определение воды 188, 191
- Молочный порошок, определение воды 188
- Монохлоруксусная кислота (см. хлоруксусная кислота)
- Моноэтаноламин (см. этаноламин)
- Морковь, определение воды 193, 194, 195, 203
- — — — — влияние времени экстрагирования и температуры 193, 194
- — — — — влияние размера частиц 192
- Морфолин 64, 351
- определение 342
- — воды 129, 342
- Мочевая кислота, определение воды 129
- Мочевинноформальдегидные порошки, определение воды 214
- Мука пшеничная, определение воды 187, 188
- — — — — влияние времени 185
- Муравьиная кислота 17, 19, 300, 305
- — — — — определение 297, 303
- — — — — воды 113, 114, 303
- Мыло, определение воды 8, 225
- Надкислоты 148, 387, 388
- Натрий, реактив для определения воды 13, 15
- Натрия адипат, определение воды 235
- Натрия амид, реактив для определения воды 15
- — — — — арсенат, реакция с реактивом Фишера 261, 262
- Натрия ацетат, определение 382
- — — — — воды 231, 382
- — — — — применение для установки титра реактива Фишера 73
- бисульфат, определение воды 237
- бисульфит 323
- бихромат, реакция с реактивом Фишера 261
- гидроокись 23, 124, 375, 395
- — — — — определение воды 255
- — — — — в метилате натрия 233
- — — — — реактив при определении эфиров 375
- — — — — реакция с реактивом Фишера 252
- гидросульфит, определение воды 239
- дитионат, определение воды 237
- — — — — иодид 23
- — — — — катализатор при гидролизе ангидридов 319, 339
- карбонат 235
- — — — — (пергидрат) реакция с реактивом Фишера 257
- метаборат, реакция с реактивом Фишера 257
- метилат 381
- — — — — определение воды 233
- — — — — реактив при определении воды 18
- — — — — — — — — — ангидридов 311
- — — — — — — — — — кислот 297
- метилсульфат, определение воды 235
- нафтионат, определение воды 231
- нитрит, реакция с реактивом Фишера 261
- нитробензоат 383
- — — — — определение воды 231
- нитропруссид, определение воды 237
- — — — — перекись, реакция с реактивом Фишера 256, 257
- — — — — пиросульфит, реакция с реактивом Фишера 260, 261
- — — — — пирофосфат (пергидрат), реакция с реактивом Фишера 257
- — — — — сукцинат, определение 382
- — — — — — — — — — воды 231, 382
- — — — — сульфат, определение воды 239
- — — — — сульфид, реакция с реактивом Фишера 261
- — — — — сульфит 323
- — — — — реакция с реактивом Фишера 261
- — — — — сульфобензоат, определение воды 231

- Натрия тартрат, определение 382
— — — воды 382
— тетраборат, реакция с реактивом Фишера 261, 262
— тиосульфат, 323
— — — определение методом титрования „до остановки“ 89
— — — реакция с реактивом Фишера 261, 262
— трифенилметил, реактив для определения воды 15
— формальдегидсульфоксилат, определение воды 231
— формиат, определение 382
— — — воды 235, 382
— фосфат двухосновной, определение воды 237
— — — трехосновной, реакция с реактивом Фишера 261, 265
— хромат, реакция с реактивом Фишера 261, 264
Натрий цианистый 23, 346
— — — высушивание 347
— — — катализатор при образовании циангидринов 154, 347
— циклогексанкарбоксилат, определение 382
— — — определение воды 235, 382
— цитрат, определение 382
— — — воды 231, 382
Нафталин, определение воды 123
Нафталинсульфокислота, определение воды 114, 160
Нафтиламин, определение 342, 349
— — — воды 129, 342
Нафтилизотиоцианат, определение воды 134
Нафтилизотиоцианат, определение воды 129, 131
Нафтоксидихлорфосфин, реактив для определения воды 15
Нафтол 281
— — — определение воды 117
Нафтонитрил 357
— — — определение 356
— — — воды 356
Неконденсируемые газы, определение воды 175, 176 (см. так же газы)
Ненасыщенные соединения 306
— — — — — определение воды 115, 119, 120, 123, 125, 126
— — — — — предполагаемый метод определения реактивом Фишера 393
— — — — — реакция с меркаптанами 137
— — — — — со спиртами 140
Неорганические кислоты 288, 308, 311, 321
— — — — — определение воды 240
— — — — — соединения, определение воды 229, 235
— — — — — метод анализа 230, 251
— — — — — реакции с реактивом Фишера 250
Неопентилловый спирт, определение воды 117
Нефтяные продукты, определение воды 12, 166 (см. Углеводороды)
Никеля ацетат, определение 382
— — — — — воды 231, 382
— — — — — сульфат, определение воды 238
„Нитрамон“, определение воды 223
Нитрилотриуксусная кислота 307
— — — — — определение воды 114
Нитрилы 287, 306, 337, 344
— — — — — анализ смесей 358
— — — — — определение 38, 352
— — — — — воды 127, 129
— — — — — вычисление результатов анализа 355
— — — — — метод 354
— — — — — мешающие вещества 357
— — — — — реактивы 354
Нитробензальдегид, определение воды 155, 157
Нитробензойная кислота, определение воды 130
Нитробензол, определение воды 131
Нитрованная этиленмочевина, определение воды 224
Нитроглицерин, определение воды 130, 220
Нитрозамин, образование 345
Нитрозосоединения, определение воды 127
Нитрометан, определение воды 130
Нитропропан, определение воды 130
Нитросоединения, определение воды 127
Нитроцеллюлоза, определение воды 220
Овощи, определение воды 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 203
— — — — — влияние величины частиц 192, 198
— — — — — времени и температуры на экстрагирование воды 193
Овсяная мука, определение воды 188

- Окислы металлов, реакция с реактивом Фишера 251, 252
Оксись мезитила, определение воды 155
Оксись нафтилдихлорфосфина, реактив для определения воды 15
Оксись нафтоксидихлорфосфина, реактив для определения воды 15
Оксазиновые соединения 350
Оксалаты, определение по методу титрования „до остановки“ 89
Оксиадипиновая кислота, определение воды 114
Оксиапроновая кислота, определение воды 114
Оксикислоты 307
— определение 284, 306
— — воды 114, 284, 306
Оксимасляная кислота, определение воды 114, 284, 306
Оксимы 324
— определение воды 127
бис-[2-Окси-3-(2-окси-5-метилбензил)-5-метилбензиловый] эфир 379
Оксиэтилэтилендиамин, определение 294, 343
— — воды 294, 343
— — реакция с бензальдегидом 350
Оксиэфиры, определение 284
Октадекан, определение воды 123
Октадеканол, определение 279
— — воды 117, 279
Октан, определение воды 123
— растворимость воды 125
Октен 23
— определение воды 123
— реактив для определения воды в меркаптанах 137
— — — — — тиомочевине 142
Олеиновая кислота 305
— — определение 303
— — — воды 113, 114, 303
Олово хлористое, реакция с реактивом Фишера 261
— четыреххлористое, определение воды 237
Опилки, определение воды 210, 387
Органические кислоты 112 (см. так же Карбоновые кислоты)
— — определение воды 112
Органические соединения, классификация в связи с определением воды 106
Ортоэфиры 286, 291, 316, 366
— определение воды 119, 120
Освещение при визуальном титровании реактивом Фишера 78, 79
Осушители, определение воды 239
— применение для поглощения воды из органических соединений 124
Пектин, определение воды 205
Пенициллин, натриевая соль, определение воды 232
Пентадиен, определение воды 123, 125
Пентан, определение воды 123
Пентанол, определение 279, 280
— — воды 279, 280
Пентаэритрит, определение 279
— — воды 117, 279
Пентен, определение воды 123
— реакция с тиофенолом 137
Перегонка, методы, применяемые для анализа воды 8, 116, 131, 133, 137, 166, 177, 182, 189, 199, 200, 214, 216, 217, 218, 220, 254
Перекиси 332, 361 (см. Диацилперекиси, диалкилперекиси, гидроперекиси и перекись водорода)
— определение воды 10, 144, 256
Перекиси алкилов (см. Диалкилперекиси)
Перекиси ацилов (см. Диацилперекиси)
Перекись ацетила, определение воды 146
Перекись бензоила 344, 366
— — определение 146, 367
— — — воды 146
Перекись водорода 323
— — определение воды 256
— — реакция с двуокисью серы 256
Перекись лаурила 366
— — определение воды 146
Петролейный эфир 168, 181
— — определение воды 168
Пикриновая кислота, определение воды 119
Пинан, определение воды 218
Пинен, определение воды 218
Пиперазин 351
— определение воды 129, 161
Пиперидин, определение 342
— — воды 129, 342
— реакция с бензальдегидом 351
Пиридин 16, 23, 24, 59, 69, 114, 139, 153, 157, 217, 243, 248, 289, 324, 338, 339, 347, 354, 368, 374
— высушивание 69, 70
— катализатор при определении ангидридов 317, 319
— определение воды 129
— реакция с гидроксиламином и сернистым ангидридом 266, 326

- Пиридина гидрометилсульфат 45
 — получение 55
 — свойства 56
 — двухиодистый, получение 51
 — — свойства 51, 52, 56
 Пиридина гидронодид 45
 — получение 54
 — свойства 56
 Пиридина гидропериодид, получение 54
 — свойства 56
 Пиридина гидросульфат, получение 54
 — свойства 56
 Периодид пиридина 53, 56
 Пиридин — сернистый ангидрид (соединение) 45, 52, 145
 — — — диаграмма состояния 52
 — — — приготовление одномолярного раствора 327
 Пиридин — серный ангидрид (соединение) 45, 53
 — — — получение 53
 — — — свойства 56
 Пиридиния сульфат 326
 Пировиноградная кислота, определение воды 153, 155
 Пирогаллол, определение воды 117
 Пирокатехин 281
 Пиросульфит 258
 Пиромеллитовая кислота, определение воды 114, 160
 Пиррол 343
 Пиррола производные, определение воды 129
 Пищевые продукты, определение воды 12, 182
 Пластмассы, определение воды 214, 215
 Поглощение воды осушителями 9, 177
 Поливинильная смола, определение воды 214
 Политен, определение воды 216
 Поляриметрический метод для определения воды 12
 Порох, определение воды 220, 221, 223
 Прибор для работы с гигроскопичными материалами 312
 Приборы, водяной термостат 277
 — для автоматического отбора проб 327
 — — определения воды в газах 173, 244, 248
 — — подготовки твердых тел к анализу 184, 191, 192, 202, 215, 223
 — — приготовления растворов трехфтористого бора 275
 — — титрования реактивом Фишера 73—76, 80—83, 88—103, 232, 233, 248
 — — — — — освещение 78—79
 Пропан, определение воды 123, 176
 Пропандиол, определение воды 117
 Пропанол 222, 282, 291
 — определение 279, 280, 289
 — — воды 117, 279, 280
 Пролилаль 286, 291
 — определение воды 123
 Пролиламин, определение воды 129
 Пролилэндиамин, определение 342, 349
 — — воды 129, 342, 349
 Пропилмеркаптан, определение 287, 380
 — — воды 139, 380
 Пропиловый эфир, определение воды 123
 — — растворимость воды 124
 Пропионанилид, определение воды 129
 Пропионаты, определение воды 231
 Пропионитрил, определение 356
 — — воды 356
 Пропионовая кислота 300
 — — — определение 303
 — — — воды 114, 303
 Пропионовый ангидрид 309
 — — гидролиз 313, 317, 318, 319
 — — — определение 316, 321
 — — — воды 127
 Протеины, определение воды 129, 131
 Пурины (см. Диуреиды)
 Пшеница, определение воды 188
 Пшеничная мука, определение воды 183, 188
 Пшеничный крахмал, определение воды 201
 Размер частиц, влияние при экстрагировании воды из ячменного солода 185
 — — — — — овощей 192
 Рамноза, определение воды 160
 Рафиноза, определение воды 160
 Реактив Фишера, бинарные соединения в реактиве 51
 — — видоизмененный 149
 — — визуальное обратное титрование 78, 245
 — — визуальное прямое титрование 76
 — — влияние пиридина 60, 61
 — — — влияние порядка смешения компонентов 50
 — — — влияние температуры 62
 — — — возможные видоизменения 386
 — — — для определения воды 19, 43
 — — — заменители метанола 65

- Реактив Фишера, заменители пиридина 64
 — — — компоненты 43
 — — — макрометоды титрования 78
 — — — микрометоды титрования 99
 — — — визуального прямого титрования 99
 — — — обратного титрования „до остановки“ 101
 — — — прямого титрования „до остановки“ 103
 — — — неверные конечные точки 105, 121, 144, 278, 301, 384
 — — — обратное титрование „до остановки“ 87
 — — — основные реакции 45
 — — — побочные реакции 57
 — — — — влияние метанола 59
 — — — потенциометрическое обратное титрование 84
 — — — потенциометрическое прямое титрование 94
 — — — приготовление 24, 44, 68, 180, 388
 — — — прямое титрование „до остановки“ 95
 — — — регенерация иода в отработанном реактиве 63
 — — — соединения в отработанном реактиве 54, 55
 — — — стехиометрия реакции 44
 — — — титрование при пониженных температурах 123, 134, 147, 158
 — — — требования к компонентам 23
 — — — требуемое количество метанола 49
 — — — — пиридина 48
 — — — — сернистого ангидрида 47
 — — — установление титра при помощи гидратов 73, 97
 — — — — по воде 73, 97
 — — — — по раствору воды в метаноле 24, 71, 72, 87, 98
 — — — — по раствору воды в этаноле 73
 Резорцин 281
 — — — определение 289
 — — — воды 117
 Рициноленовая кислота, определение 284, 306
 — — — воды 114, 284
 Ругит ацетат, определение 382
 — — — воды 382
 — — — нитрат, определение воды 237
 — — — окись, реакция с реактивом Фишера 252
 Салицилальдоксим 392
 — — — определение воды 130
 бис-Салицилальэтилендинмин кобальта, образование перекиси 390
 — — — определение воды 129
 — — — реакции комплексных ионов двух- и трехвалентного кобальта с реактивом Фишера 391
 Салициламид, определение воды 129
 Салициловая кислота 304
 — — — определение воды 114
 Салициловый альдегид, определение 330, 335
 — — — воды 155, 157, 330
 — — — реактив для определения первичных аминов 347
 Салкомин 390 (см. также бис-салицилальэтилендинмин кобальта)
 Санталол, определение 279, 280
 — — — воды 279
 Саркозин, определение воды 114
 Сахар, определение воды 204, 205
 Сахароза, определение воды 205
 Свекла, влияние времени на экстрагирование воды 194
 — — — определение воды 194, 196
 Свинца ацетат, определение 382
 — — — воды 231, 382
 — — — иодид, определение (качественное) 253
 — — — окислы, реакция с реактивом Фишера 252, 258
 — — — стифнат, определение воды 222
 Себаценовая кислота, определение воды 114
 Себацонитрил, определение 356
 — — — воды 129, 356
 Селен, определение 90
 Сельдерея, определение воды 203
 Семикарбазит хлористоводородный, определение воды 133
 — — — реакция с реактивом Фишера 132
 Сера, определение воды 11, 249
 Серебра ацетат, определение 382
 — — — воды 382
 — — — окисел 291, 323
 — — — реакция с реактивом Фишера 252
 Серная кислота 42, 224, 266, 389, 394
 — — — дымящая, определение серного ангидрида 383
 — — — катализатор при этерификации спиртов 288
 — — — определение воды 249
 — — — реакция с метанолом 308
 Сернистые соединения, определение воды 133, 136

- Сернистый ангидрид 47, 48, 69, 247
— — — определение воды 240, 241, 242
— — — в печных газах 42
— — — реакция с перекисями 144, 256, 361
— — — с гидроксиламином 326
— — — с иодом и водой 42
Серный ангидрид, определение 383
— — — метод 384
— — — реактивы 383
Сероводород 324
— реакция с реактивом Фишера 265
Сероуглерод, определение 90
— — — воды 134, 136
Силикагель 171
— — — определение воды 239
Скипидар, определение воды 218
Смеси клея с желатиной, определение воды 217
Смола типа „Винзол“, определение воды 216
Смолы фенольные 376
Соевая мука, определение воды 188
Соевые бобы, экстрагирование масла 180—182
— — — определение воды 177—181
Соли, определение 382
— — — воды 230, 235, 382
— — — реакции с реактивом Фишера 261
Солод, определение воды 184, 185, 186
Солодовый экстракт, определение воды 183, 188, 202
Сорбит, определение воды 117, 204, 205
Спирты 140, 268, 273, 331, 357
— — — влияние концентрации катализатора на этерификацию 282
— — — дегидратация третичных 140, 271
— — — определение 34, 268, 270, 271
— — — воды 10, 11 114, 116, 278, 280
— — — в присутствии фенолов 282, 290
— — — вычисления 278
— — — метод 276
— — — мешающие вещества 283
— — — реактивы 274
— — — реакция с ненасыщенными соединениями 140
Стандартный раствор воды в метаноле (см. Вода в метаноле)
Стеараты, определение воды 235
Стеариновая кислота, определение 303, 305
— — — — — воды 114, 303
Стеклянный электрод 94, 188
Стирол, определение воды 123, 125
Стирол, растворимость воды 126
Стрихнин, определение воды 129, 132
Стронция ацетат, определение 382
— — — — — воды 382
— — — хлорид, определение воды 237
Сульфамовая кислота, определение воды 248
— — — образование 326
Сульфаниловая кислота 373
— — — — — определение воды 114, 160
Сульфатная древесная масса, определение воды 387
Сульфаты, определение воды 238
Сульфиды органические (см. Тиоэфиры)
Сульфитная древесная масса, определение воды 387
Сульфированные масла, определение воды 17
Сульфокислоты, определение воды 114
Сульфосалициловая кислота, определение воды 113, 160
Сыр, определение воды 183
Табак, определение воды 13
Текстильные материалы, определение воды 13, 207—209
Терефталевая кислота 304
Термическое разложение 195, 197 200, 203, 214, 230
Терпеновые спирты, определение 280
Терпингидрат, определение 279
— — — — — воды 160, 279
Терпинеол, определение 279
— — — — — воды 117, 218, 279
Тетрадеканол, определение 279
— — — — — воды 279
Тетраметилдиоксан, определение воды 123, 124
Тетраметилен, окись, определение воды 123
Тетрахлорэтан 8, 170
Тетраэтилсвинец 171, 389
— — — — — определение 172
Тиобензанилид 380
— — — — — определение воды 142
Тиогликолевая кислота 393
— — — — — определение 287, 382
— — — — — воды 139
Тиодигликолевая кислота, определение 306
— — — — — воды 114, 306
Тиодипропионовая кислота, определение воды 114
Тиомочевина, определение воды 142
— — — — — замещенная, определение воды 142

- Тиомочевина, реакция с иодом 141, 142
 — таутомерия 141
 Тионафтол, определение 380
 — — — воды 139, 380
 Тиоуксусная кислота, определение воды 143
 — — — реакция со спиртами 143
 — — — с реактивом Фишера 143
 Тиофен, определение воды 134
 Тиофенол 137, 287
 — — — определение 380
 — — — воды 139, 380
 Тиоцианаты, определение воды 134
 Тинозиферы, определение 398
 — — — воды 133, 134
 Титрование „до остановки“ 87, 94, 95, 101, 233, 391
 — — — — — точность и воспроизводимость 93, 94, 234
 — — — — — при определении ионов закисного железа 88
 — — — — — ионов закисной меди 90
 — — — — — оксалатов 89
 — — — — — селена 90
 — — — — — сероуглерода 90
 — — — — — тиосульфата натрия 89
 — — — — — условия 88, 89, 90
 Толуидин, определение 342, 349
 — — — воды 129, 342, 349
 Толуол 8, 369
 — — — определение воды 123
 Толуолсульфокислота, определение воды 114, 160
 Толуонитрил, влияние строения на гидролиз 357
 — — — определение 356
 — — — воды 356
 Томатный порошок, определение воды 194, 196
 — — — — — влияние времени и температуры 193, 194
 Точность при определении аминов 342, 349
 — — — — — аминокспиртов 294
 — — — — — ангидридов 316, 320
 — — — — — воды 79, 86, 91, 98, 101, 103, 115, 170, 342
 — — — — — в карбонильных соединениях 154
 — — — — — в меркаптанах 139
 — — — — — карбонильных соединений 329
 — — — — — карбоновых кислот 303
 — — — — — нитрилов 356
 — — — — — спиртов 279
 Трансформаторное масло, определение воды 167, 168
 Трибутиламин 64, 386
 Трикетогидринденгидрат, определение воды 149, 161
 Триметиламин, определение воды 129
 Триметилацетонитрил, определение 356
 Тринитротолуол 225
 Тринитрофенол (см. Пикриновая кислота)
 Три-(оксиметил)-аминометан, определение 294, 350
 — — — — — определение воды 129, 294
 Трипропаноламин 350
 — — — — — определение 294
 — — — — — воды 294
 Трипсин, определение воды 129
 Трифторуксусная кислота 281
 — — — — — определение воды 114
 Трихлоруксусная кислота, определение 306
 — — — — — воды 114, 306
 Триэтаноламин 350
 — — — — — определение 294
 — — — — — воды 129, 294
 Триэтиламин, определение воды 129
 Триэтилфосфат, определение воды 120
 Углеводороды 121, 166
 — — — — — определение воды 121, 123, 166
 Уксусная кислота 23, 27, 66, 147, 233, 282, 286, 305, 315, 321, 331, 358
 — — — — — обезвреживание уксусным ангидридом 126
 — — — — — определение 303
 — — — — — в присутствии бензойной или салициловой кислоты 305
 — — — — — в смесях 304
 — — — — — определение воды 12, 114, 115, 303
 — — — — — растворитель для клея 206
 — — — — — для неорганических соединений 253, 258, 259
 — — — — — для органических соединений 127, 128, 132, 139, 187, 216, 293, 313
 — — — — — реактив для определения ацеталей 286
 — — — — — нитрилов 352
 — — — — — ортоэфиров 286
 — — — — — перекисей 362
 — — — — — спиртов 271
 — — — — — этерификация 299, 300, 305
 Уксусный ангидрид 12, 23, 206, 281, 309, 322 (см. также Ацетилование, методы)

- Укусный ангидрид, ацидиметрический реактив для определения воды 18, 113, 127
 — — гидролиз 313, 314, 317, 318
 — — определение 316, 321
 — — реактив для определения суммарного количества первичных и вторичных аминов 338
 Уранила ацетат, определение 382
 — — воды 231, 382
 Уретан, определение воды 120, 121
- Фармацевтические препараты, определение воды 13
 Фенантрен, определение воды 123
 Фенантролин, определение воды 161
 Фенилаланин, определение воды 114
 Фенилацетат, определение 375
 — — воды 120
 Фенилацетонитрил, определение 356
 — — воды 356
 Фенилгидразин, определение 345
 — реакция с реактивом Фишера 132
 Фенилгидразин, хлористоводородный 132
 — — определение воды 133
 Фенилендиамин, определение 342, 349
 — — воды 129, 342, 349
 Фенилизотиоанат, определение воды 129
 Фениловый эфир, определение воды 123
 Фенилуксусная кислота, определение 303
 — — — воды 303
 Фенол 281, 282, 290
 — определение 270, 289
 — — воды 117
 Фенольно-формальдегидные порошки, определение воды 214
 Фенотиазин 343
 Фенхоловый спирт, определение 279
 — — — воды 218, 279
 Фенхоловая кислота 304
 — — определение воды 114
 Физические методы определения воды 11—13, 113, 116, 118, 126, 182
 Флороглюцин 281, 352
 — определение воды 117, 160
 Формальдегид 18, 285, 308
 — определение 323, 324, 330, 335
 — — воды 149, 330
 — реактив для ароматических аминов 345
 Формамид, гидролиз 357, 395
 — определение воды 129
 Формиаты, определение воды 120, 235
- Форон, определение воды 155
 Фосфорная кислота 247, 308
 — — катализатор, для этерификации спиртов 288
 Фосфеномолибденовая кислота, реакция с реактивом Фишера 261, 265
 Фосфорный ангидрид 9, 142, 159, 232, 240, 247
 Фруктоза, определение воды 205
 Фталевая кислота, определение воды 114
 Фталевый ангидрид, гидролиз 314, 317, 318, 319
 — — — определение 321
 — — — воды 127
 Фтористоводородная кислота, определение воды 247
 Фтористый водород 304
 — — определение воды 248
 Фуллерова земля, определение воды 239
 Фурановый ангидрид 309
 — — гидролиз 318, 319
 — — — определение 316, 321
 Фуронамид, определение воды 129
 Фуроновая кислота 304, 305
 — — — определение воды 114
 Фурфурол, определение воды 12
- Химические методы определения воды 13—19, 116, 121
 Хинализарин, определение воды 149
 Хинолин, определение воды 129
 Хинон, реакция с иодистоводородной кислотой 157
 Хлопковое семя, определение воды 189
 Хлопок, определение воды 206, 207 (см. Текстильные материалы)
 Хлораль, определение воды 149, 153, 155
 Хлорбензонитрил, определение 356
 — — — воды 356
 Хлористоводородная кислота 308, 332
 — — — определение воды 243
 — — — реакция с метанолом 243
 Хлористый ацетил, определение 368, 370 (см. Ацетилирование, методы)
 — — реактив для определения аминов 291, 337, 345
 — — — — — воды 16, 19, 80, 116, 119, 127, 152, 173, 178
 — — — — — спиртов 19, 269
 — — — — — фенолов 397
 — — — — — циангидринов 288

- Хлористый ацетилсульфанил, определение 368, 370
— — мешающие вещества 373
— — — воды 371
— — ошибки при определении содержания воды 372
Хлористый водород газообразный, определение воды 243, 246
Хлористый динитробензол, определение воды 127
— — реактив для определения первичных амидов 396
— метил, определение воды 134
— — образование 243
— метилен, определение воды 134
Хлористый пикрил 345
— циннамол, реактив для определения воды 17
Хлорнафталин, определение воды 134
Хлорная кислота 337
Хлоропрен, определение воды 134, 135
Хлороформ 147, 377
— высушивание 377
— определение воды 134
— растворитель для масел 171, 184
Хлоруксусная кислота, определение 306
— — — воды 114, 306
Хмель, определение воды 8
Холестерин, определение воды 117
Хрома нитрат, определение воды 237
Хроматы, реакция с реактивом Фишера 261, 264
Целлозольв 290
— определение 284
— — воды 123, 284
Целлюлоза, определение воды 8, 209, 387
Цианамид, определение воды 130, 131
Цианацетонитрил 357
Циангидрин акролеина, определение воды 129
— ацетальдегида 288, 358
— ацетона, определение воды 129
— метилтиопропиональдегида 358
— формальдегида 357
— — определение воды 129, 130
Циангидрины 288, 308, 357
— образование 154
— определение воды 129
Цианистый водород 23, 346
— — определение воды 247
— — реактив для определения воды в карбонильных соединениях 154
Цианоацетамид, определение 356
— — воды 356
Циановалерамид 358
Циановой кислоты производные, определение воды 130
Циануксусная кислота 357
Циануровая кислота, определение воды 130, 160
— — дигидрат 162
Циклогексан 11, 329
— определение воды 123
— растворимость воды 125
Циклогексанкарбоновая кислота, определение 303
— — воды 114, 303
Циклогексаноол 282, 331
— определение 279, 289
— — воды 117, 279
Циклогексанон 285, 290, 308, 316, 325, 366
— анализ смесей 331
— определение 330, 335
— — воды 153, 155, 330
Циклогексаноноксим, определение воды 130
Циклогексен 393
— определение воды 123
Циклогексилуксусная кислота, определение 303
— — — воды 303
Циклогексиламин 346
— определение 342, 349
— — воды 129, 342, 349
Циклогексилацетат, определение воды 120
бис-(3-Циклогексил-2-окси-метилбензиловый) эфир, определение 379
Циклопентан, определение воды 123
Циклопентанон, определение 330, 335
— — воды 153, 330
Цинк 23
Цинка ацетат 382
— — определение воды 231, 382
— окись, реакция с реактивом Фишера 252
— сульфат, определение воды 238
— стерат, определение 382
— — — воды 235, 382
Цинкит 253
Цирконилнитрат, реакция с реактивом Фишера 261, 265
Цирконилхлорид, реакция с реактивом Фишера 261, 265
Цистин, определение воды 114
Цитраль, определение воды 155
Цитраты, определение воды 231, 235
Цитронеллол, определение 279
— — воды 117, 279

- Четыреххлористый углерод 8, 13, 147, 170
— — — — — определение воды 134
- Шеллачные растворы, определение воды 216
- Шерсть, определение воды 209
- Щавелевая кислота 297
— — — — — определение воды 113, 114, 159, 160
- Щелочи (см. Гидроокиси металлов)
- Эвгенол, определение воды 117
- Экстракционные методы для определения воды в бумаге и целлюлозе 209
— — — — — древесине 209—213
— — — — — взрывчатых веществах 220—225
— — — — — крахмалах 200, 201
— — — — — лаках и красках 217
— — — — — маслах 177
— — — — — нефтяных продуктах 166—169
— — — — — овощах 192, 197, 203
— — — — — пластмассах 215
— — — — — текстильных материалах 207
- Экстракционные приборы 202, 215
- Электроды 84, 85, 96, 188, 217, 233
— — — — — очистка 85, 90
- Электрометрически устанавливаемые конечные точки 84, 168, 215
— — — — — по методу „до остановки“ 87
- Этанол 9, 13, 63, 273, 282, 285, 304
— — — — — определение 279, 280, 282, 283, 289, 290
— — — — — воды 102, 117, 279, 280
— — — — — применение для установления титра реактива Фишера 73
- Этаноламин 292, 350
— — — — — определение 294, 343
— — — — — воды 129, 130, 294, 343
- Этанолпиридин, определение воды 129
- Этиаль 286
— — — — — определение воды 123
- Этиламин, определение воды 129
- Этилат алюминия, реактив для определения воды 15
- Этилацетат 15
— — — — — определение воды 119, 120
- Этилбензол, определение воды 123
- Этилгексанал 285, 308
— — — — — определение 330
— — — — — воды 155, 330
- Этилен, окись, определение воды 123
- Этиленгликоль 124, 168, 187, 236, 282, 283, 303
— — — — — определение 279, 289
— — — — — воды 279
— — — — — применение для экстрагирования воды из углеводов 124, 168
- Этиленгликоля форматы 284
- Этилендиамин 392
— — — — — определение воды 129
- Этиленмочевина, определение воды 129
— — — — — нитрованная, определение воды 224
- Этилентиоцианат, определение воды 134
- Этилзотиоцианат, определение воды 134, 136
- Этилкарбамат, определение воды 120
- Этилкарбонат, определение воды 120
- Этиллактат, определение 284
— — — — — воды 284
- Этилмалонат, определение воды 120
- Этилмасляный альдегид, определение 330
— — — — — воды 330
- Этилмеркаптан, определение 380
— — — — — воды 139, 380
- Этиловый эфир (см. Диэтиловый эфир)
- Этилортоформат, определение 287, 291
— — — — — воды 120
- Этилпропилкетон 285, 308
— — — — — определение воды 155
- Этилпропионат 304, 375
- Этилтретрат, определение 284
— — — — — воды 284
- Этилтиоацетат, определение воды 134, 136
- Этилтиогликолат, определение 380
— — — — — воды 139, 380
- Этилтиоцианат, определение воды 134
- Этилфенилэтаноламин, определение 294
— — — — — воды 129, 294
- Этилцитрат 283, 375
— — — — — определение воды 120
- Эфиры 283, 284, 298, 311, 321, 325, 331
— — — — — определение 38, 374
— — — — — воды 119, 121
— — — — — метод 374
— — — — — реактивы 376
- Эфиры фенолов и смолы, определение 376

-
- | | |
|----------------------------------|----------------------------------|
| Яичный порошок, определение воды | Янтарный ангидрид, определение |
| 183, 188, 196 | 321 |
| — — — — влияние времени и тем- | Ячменный солод, определение воды |
| пературы 194 | 186, 187 |
| — — извлечение воды 195 | — — — — влияние времени контак- |
| Янтарная кислота 305 | та на экстрагирование воды |
| — — определение 303 | 185 |
| — — — воды 114, 303 | — — — — влияние размеров частиц |
| Янтарный ангидрид 309 | на экстрагирование воды 185 |
| — — гидролиз 313, 314, 318, 319 | Ячмень, определение воды 188 |

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора	3
Из предисловия авторов	5

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Применение реактива Фишера для количественного определения воды. Реакции неорганических соединений

Глава I. Методы определения воды	7
Всушивание в сушильном шкафу	7
Отгонка воды	8
Поглощение воды осушителями	9
Другие методы определения воды	11
Литература	19
Глава II. Объемно-аналитическое определение воды при помощи реактива Фишера. Обзор аналитических методов, основанных на погло- щении или выделении воды	23
Реактивы	23
Приготовление реактива Фишера	24
Приготовление стандартного раствора воды в метаноле	24
Установка титра	24
Определение свободной воды или гидратационной воды в инерт- ных соединениях (общий метод)	25
Определение воды в растворимых материалах	25
Определение воды в пористых твердых телах	25
Определение свободной воды в соединениях, к которым непри- меним метод непосредственного титрования	26
Определение воды в карбонильных соединениях	26
Определение воды в меркаптанах	26
Методы анализа с применением реактива Фишера	27
Общие замечания	27
Определение спиртового гидроксила	34
Определение аминоспиртов	35
Определение смеси первичных и вторичных аминов	35
Определение первичных аминов	36
Определение ангидридов	36
Гидролиз в кислой среде	36
Гидролиз в щелочной среде	37
Определение карбонильных соединений	37
Определение карбоновых кислот	37
Определение сложных эфиров	38
Определение нитрилов	38
Определение диалкилперекисей и гидроперекисей	39
Аналитические методы, применяемые для анализа сложных смесей	39

Глава III. Природа реактива Фишера	42
Обзор ранних работ	42
Стехиометрия реакции	44
Общие сведения	44
Минимально необходимое количество сернистого ангидрида	47
Минимально необходимое количество пиридина	48
Минимально необходимое количество метанола	49
Продукты присоединения, входящие в состав реактива Фишера	51
Предполагаемые бинарные соединения в активном реактиве	51
Предполагаемые соединения в отработанном реактиве	54
Идентификация кристаллических компонентов в активном и отработанном реактиве Фишера	55
Побочные реакции, мешающие определениям	57
Реактив Фишера измененного состава	63
Общие сведения	63
Возможные заменители пиридина	64
Возможные заменители метанола	65
Литература	67
Глава IV. Объемно-аналитические методы с применением реактива Фишера	68
Приготовление реактива Фишера	68
Установление титра реактива	70
Приготовление стандартного раствора воды в метаноле	71
Определение титра стандартного раствора воды в метаноле и титра реактива Фишера	71
Объемно-аналитические макрометоды	73
Визуальное определение конечной точки	73
Приборы	73
Титрование	76
Электрометрические методы определения конечной точки	80
Приборы	80
Метод обратного потенциометрического титрования	84
Метод обратного титрования „до остановки“	87
Метод прямого потенциометрического титрования	94
Метод прямого титрования „до остановки“	95
Выводы	98
Объемно-аналитические микрометоды	99
Метод визуального микротитрования	99
Электрометрическое микротитрование	101
Другие электрометрические методы микротитрования	103
Выводы	103
Литература	103
Глава V. Определение воды в органических соединениях	105
Общие сведения	105
Определение воды в органических кислотах	112
Определение воды в спиртах	116
Определение воды в сложных эфирах, лактонах, карбаматах, орто-эфирах и эфирах неорганических кислот	119
Определение воды в ацетатах, эфирах и углеводородах	121
Определение воды в ангидридах и галоидангидридах кислот	126
Определение воды в основных, нейтральных и слабо кислых органических азотистых соединениях	127
Определение воды в производных гидразина	132

Определение воды в нейтральных галоидопроизводных и в соединениях, содержащих серу	133
Определение воды в галоидопроизводных	134
Определение воды в соединениях, содержащих серу	136
Общие сведения	136
Взаимодействие реактива Фишера с меркаптанами	136
Влияние тиомочевины и ее производных	141
Влияние тиоуксусной кислоты	143
Определение воды в органических перекисях. Действие перекисей на реактив Фишера	144
Гидроперекиси	144
Диалкилперекиси	145
Диацилперекиси	145
Другие перекиси	148
Определение воды в карбонильных соединениях	148
Предварительные сведения	149
Определение воды в карбонильных соединениях	154
Общие сведения	154
Реактивы	154
Метод анализа	156
Результаты анализов	156
Мешающие вещества	157
Определение воды в диоксиметилмочевине	158
Определение гидратационной воды в органических соединениях	159
Литература	163
Глава VI. Определение воды в органических промышленных материалах	165
Определение воды в нефтяных продуктах	166
Определение воды в жидких углеводородах	166
Определение воды в газообразных углеводородах	172
Метод определения воды в конденсируемых газах	173
Метод определения воды в неконденсируемых газах	175
Результаты анализов	176
Определение воды в маслах	176
Определение воды в пищевых продуктах	182
Определение воды в углеводах	198
Определение воды в пластмассах, лаках, красках и политурах	214
Определение воды в продуктах переработки живицы	218
Определение воды во взрывчатых веществах	220
Определение воды в некоторых других материалах	225
Литература	226
Глава VII. Определение воды в неорганических соединениях	229
Определение воды в солях органических кислот	230
Определение воды в солях неорганических кислот	235
Определение воды в осушающих веществах	239
Определение воды в некоторых неорганических кислотах и ангидридах	240
Литература	249
Глава VIII. Реакции реактива Фишера с неорганическими соединениями	250
Общие сведения	250
Реакции с участием кислорода окисей и гидроокисей	251
Реакции с участием перекисных соединений	255
Реакции слабых кислот и их ангидридов	259
Реакции некоторых солей неорганических и органических кислот	260
Реакции некоторых других веществ	266
Литература	267

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

**Реакции органических соединений, сопровождающиеся
выделением или поглощением воды****Применение реактива Фишера для количественного определения
органических функциональных групп**

Глава IX. Определение спиртового гидроксила	268
Методы определения спиртового гидроксила	268
Разработка метода с применением реактива Фишера	272
Реактивы	274
Приготовление исходного раствора $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$	274
Общий метод анализа	276
Результаты анализов	279
Реакции алифатических и алициклических спиртов	279
Реакция фенолов	281
Определение алифатических спиртов в присутствии фенолов	282
Вещества, мешающие проведению анализа	283
Другие исследования	288
Определение алифатических аминоспиртов	291
Разработка метода с применением реактива Фишера	292
Приготовление реактива	293
Метод анализа	293
Результаты анализов	293
Литература	294
Глава X. Определение карбоновых кислот	297
Методы анализа карбоновых кислот	297
Разработка метода с применением реактива Фишера	298
Реактивы	300
Общий метод анализа	301
Результаты анализов	303
Вещества, мешающие проведению анализа	306
Литература	310
Глава XI. Определение ангидридов кислот	311
Введение	311
Разработка метода кислотного гидролиза	313
Реактивы	314
Метод кислотного гидролиза	314
Результаты анализов	316
Разработка метода щелочного гидролиза	316
Реактивы	320
Метод щелочного гидролиза	320
Результаты анализов	320
Литература	322
Глава XII. Определение карбонильных соединений	323
Методы анализа карбонильных соединений	323
Разработка метода с применением реактива Фишера	324
Реактивы	326
Общий метод анализа	327
Результаты анализов	328
Вещества, мешающие проведению анализа	331
Другие исследования	334
Литература	335

Глава XIII. Определение аминов и нитрилов	337
Суммарное определение первичных и вторичных аминов	337
Методы анализа аминов	337
Разработка метода с применением реактива Фишера	338
Реактивы	338
Метод анализа	339
Результаты анализов	341
Вещества, мешающие проведению анализа	343
Другие исследования	345
Определение первичных аминов	345
Методы анализа первичных аминов	345
Разработка метода с применением реактива Фишера	346
Реактивы	347
Метод анализа	347
Результаты анализов	349
Вещества, мешающие проведению анализа	350
Определение нитрилов	352
Методы анализа нитрилов	352
Разработка метода с применением реактива Фишера	352
Реактивы	354
Метод анализа	354
Результаты анализов	356
Вещества, мешающие проведению анализа	357
Литература	359
Глава XIV. Определение перекисей	361
Общие сведения	361
Определение гидроперекисей и диалкилперекисей	361
Методы анализа	361
Разработка метода с применением реактива Фишера	362
Реактивы	363
Метод анализа	363
Результаты анализов	364
Вещества, мешающие проведению анализа	366
Реакции диацилперекисей	366
Литература	367
Глава XV. Разные аналитические методы	368
Определение хлористого ацетила и хлористого ацетилсульфанилила	368
Разработка метода для определения хлористого ацетила	368
Рекомендуемый метод определения хлористого ацетила	370
Метод определения хлористого ацетилсульфанилила	370
Обсуждение метода определения хлористого ацетилсульфанилила	372
Вещества, мешающие проведению анализа хлористого ацетилсульфанилила	373
Общий метод определения галоидангидридов кислот	374
Определение сложных эфиров	374
Разработка метода с применением реактива Фишера	374
Реактивы	376
Метод анализа	376
Определение дибензилэфирных связей в фенолах и фенольных смолах	376
Реактивы	377
Аппаратура	377
Метод анализа	378

Результаты анализов	378
Определение меркаптанов	379
Определение солей органических кислот	381
Общие сведения	381
Реактивы	381
Метод анализа	381
Результаты анализов	382
Определение серного ангидрида в дымящей серной кислоте	383
Общие сведения	383
Реактивы	383
Метод анализа	384
Результаты анализов	384
Другие исследования	385
Литература	385
Глава XVI. Некоторые перспективы дальнейших исследований по при- менению реактива Фишера	386
Возможные видоизменения реактива (глава II и III)	386
Электрометрический микрометод прямого титрования (гл. IV)	387
Затруднения, связанные с присутствием органических соедине- ний (гл. V)	387
Применение реактива Фишера для анализа промышленных мате- риалов (гл. VI)	388
Количественное определение некоторых неорганических соедине- ний (гл. VIII)	389
Количественные методы анализа органических соединений (гл. IX—XV)	392
Литература	398
Предметный указатель	399

Редактор *Н. А. ОГАНДЖАНОВА*
Технический редактор *Б. И. Корнилов*

Сдано в производство №1/VIII 1952 г.
Подписано к печати 24/X 1952 г. А07619.
Бумага 60×92¹/₁₆—13,4 бум. л., 26,8 печ. л.
Уч.-изд. л. 29,3. Изд № 3/1279. Заказ 3350.
Цена (по прейскуранту 1952 г.) 22 р. 50 к.

4-я типография им. Евг. Соколовой
Главполиграфиздата
при Совете Министров СССР.
Ленинград, Измайловский пр., 29.