

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»
Кафедра технологии органических веществ и нефтехимии

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Методические указания к лабораторным работам по дисциплине
«Основы органического анализа» для магистров направления
подготовки 240100.68 «Химическая технология» профиля
«Технология продуктов основного органического
и нефтехимического синтеза», для аспирантов специальности
020003 «Органическая химия» и по дисциплине
«Аналитическая химия органических веществ»
для аспирантов специальности 051704 «Технология
органических веществ» всех форм обучения

Составители
А. Л. Перкель
С. Г. Воронина

Утверждены на заседании кафедры
Протокол № 9 от 29.10.2013
Рекомендованы к печати
учебно-методической комиссией
направления 240100.68
Протокол № 3 от 05.11.2013
Электронная копия находится
в библиотеке КузГТУ

Кемерово 2013

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Приобретение экспериментальных навыков по количественному определению содержания кислородсодержащих функциональных групп органических соединений, а также закрепление теоретических положений, касающихся принципов создания и модификации методов и методик органического функционального анализа.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Количественный органический анализ кислородсодержащих функциональных групп востребован в органическом синтезе, в том числе, при изучении состава продуктов разнообразных химических реакций, а также при контроле процессов термоокислительной деструкции органических соединений, протекающих в природе и технике. В значительной степени определение индивидуальных компонентов сложных смесей не всегда целесообразно, а порой и невозможно. Поэтому, в этих случаях, обычно используют органический функциональный анализ. Несмотря на успешное развитие физико-химических методов анализа органических веществ, химические методы до сих пор остаются одним из основных видов функционального органического анализа. Обычно они основаны на простых превращениях веществ, вполне доступны для каждой лаборатории и дают достаточно точные результаты. Особый интерес методы органического анализа представляют при определении степени чистоты реагентов и малых концентраций органических соединений, а также при необходимости быстрого анализа промежуточных продуктов реакции.

2.1. Понятие о функциональных группах и принципах функционального анализа

Функциональная группа – структурный фрагмент молекулы, характерный для данного класса органических соединений и определяющий его химические свойства. Основные

кислородсодержащие функциональные группы приведены в табл. 1.

Таблица 1
Основные кислородсодержащие функциональные группы

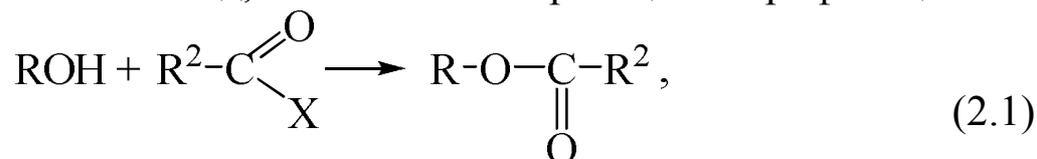
Наименование функциональной группы	Строение
Гидроксильная	—OH
Карбонильная	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$
Ацетальная	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH-OR} \\ \diagdown \end{array}$
Кетальная	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{—OR} \\ \text{—OR} \end{array} \\ \diagdown \end{array}$
Карбоксильная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
Сложноэфирная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$
Амидная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Эпоксидная	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
Гидропероксильная	—O—O—H

Определение функциональных групп с помощью химических реакций основано на установлении количества образующегося вещества или потребляемого при взаимодействии с реагентом. Поддающимися измерению соединениями являются кислоты, основания, окислители, восстановители, вода, газы, малорастворимые осадки и окрашенные вещества.

2.2. Определение содержания гидроксильных групп

Поведение гидроксильной группы определяется природой органического радикала, с которым она связана. В случае алифатических радикалов она сообщает соединению свойства спиртов (ROH). Соединения, содержащие гидроксильную группу при атоме углерода, связанном двойной связью $RCH = C(OH)R$, относят к енолам. Если гидроксилы находятся при соседних атомах углерода $RCH(OH)-CH(OH)R$, то такие соединения являются гликолями. Гидроксильные группы в ароматических циклах обуславливают свойства, характерные для фенолов. Таким образом, гидроксильная группа может оказываться в различных положениях, каждое из которых обуславливает характерные свойства данного соединения.

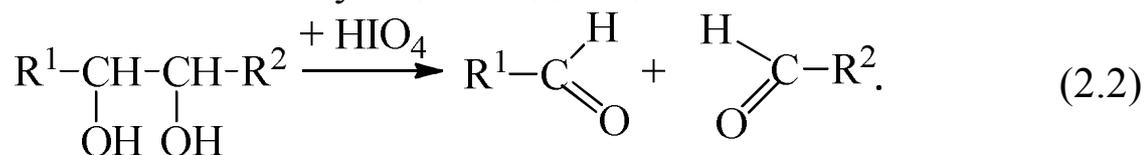
Наиболее общим методом определения гидроксильной группы является метод, основанный на реакции этерификации:



где $X = HO-, RCOO-,$ галоген.

Этот метод пригоден для анализа гидроксилсодержащих соединений всех типов. Единственным исключением оказываются третичные спирты R_3COH , которые этерифицируются с трудом, так же как и тризамещенные фенолы и другие соединения с пространственно экранированной гидроксильной группой. Для анализа таких соединений рекомендовано использовать метод инфракрасной спектроскопии или методы определения активного водорода.

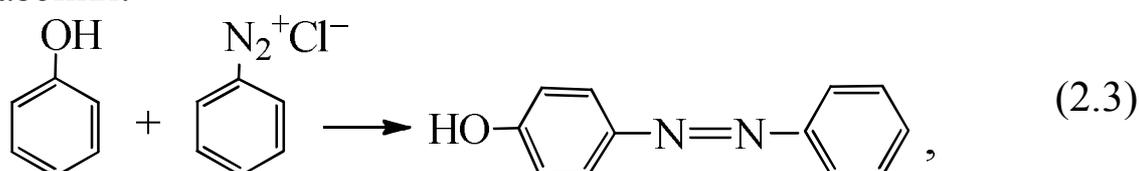
Для гидроксильных групп при двух соседних атомах углерода (гликоли) характерна реакция окисления йодной кислотой в соответствующие альдегиды или кетоны:



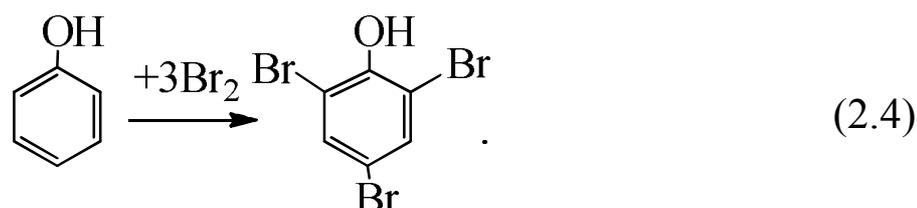
Эту реакцию можно использовать для количественного определения.

Енольные и фенольные соединения обладают достаточно сильным кислотным характером. Поэтому в некоторых неводных средах их можно титровать непосредственно, как кислоты. Прочие гидроксилсодержащие соединения не обладают достаточным для прямого титрования кислотным характером. Однако некоторые заместители, например нитрогруппа, могут усиливать кислотность гидроксила, так что отдельные алифатические спирты (например, динитропропанол) можно титровать прямо, как кислоты.

Фенолы можно вводить в реакцию азосочетания с солями диазония:



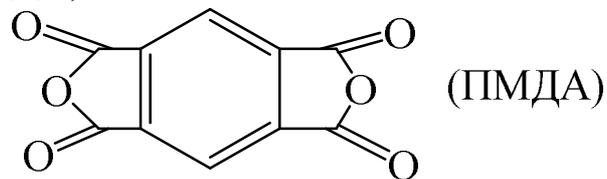
а также бромировать (замещение бромом нескольких атомов водорода):



Реакции (2.3) и (2.4) могут служить для количественного определения гидроксильных соединений этого типа.

Как уже отмечалось, реакция этерификации очень удобна для определения гидроксильных групп. Эта реакция является общей для гидроксильных групп в большинстве положений; она протекает быстро и довольно специфична; реагент можно измерить легко и точно. При использовании реакции этерификации в органическом анализе в большинстве случаев не рекомендуется в качестве ацилирующего агента пользоваться органической кислотой, так как в этом случае реакция (2.1) обратима и не протекает до конца, если не удалять образующуюся воду или не предотвращать её образование. Обычно в качестве реагента для этерификации применяют хлорангидриды или ангидриды карбоновых кислот, поскольку при этом удается исключить образование воды.

Для определения гидроксильной группы используют уксусный и фталевый ангидриды, а также пиромеллитовый диангидрид (ПМДА):



До введения в практику определения гидроксильных групп ПМДА наиболее употребительными были уксусный и фталевый ангидриды; ПМДА, по-видимому, объединяет все их достоинства.

В первых методиках для определения гидроксильных групп чаще всего применяли уксусный ангидрид. Он реагирует быстрее, чем фталевый ангидрид, и может этерифицировать большинство спиртов, поскольку стерическое влияние при введении ацетильной группы в молекулу менее значительно, чем при введении фталоильной группы. Например, уксусный ангидрид легко реагирует с 1,2-диолами, тогда как фталевый ангидрид количественно реагирует лишь с трудом или не реагирует вообще. Уксусный ангидрид количественно взаимодействует также с моно- и дизамещенными фенолами, а фталевый ангидрид в реакцию с фенолами не вступает.

Недостатком применения уксусного ангидрида является то, что определению гидроксильных групп мешают альдегиды. Пробы спиртов могут содержать альдегиды в результате окисления гидроксильной группы. Для его реакций с альдегидами не обнаружены никакие стехиометрические соотношения, хотя и установлено, что реакция протекает тем быстрее, чем меньше молекулярная масса альдегида. Формальдегид оказывает наибольшее влияние на анализ, затем следует ацетальдегид и так далее. Происходящие реакции пока ещё до конца не выяснены.

Поскольку альдегиды не мешают реакции гидроксильных групп с фталевым ангидридом и ПМДА, эти реагенты обеспечивают специфичность определения. Известно, что результаты анализа одной и той же пробы с фталевым ангидридом и ПМДА нередко ниже результатов, получаемых с уксусным ангидридом. Это объясняют наличием в пробе

альдегида. Установлено также, что альдегиды в форме ацеталей не оказывают мешающего влияния на анализ ни при одном из указанных реагентов. Поэтому с помощью уксусного ангидрида удается определять малые количества спиртов в присутствии значительных количеств ацеталей.

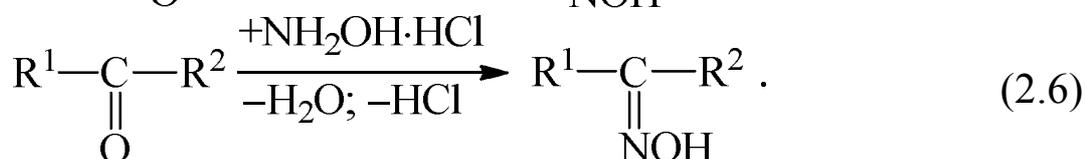
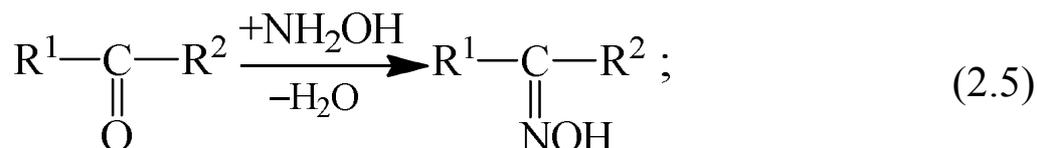
В одинаковых условиях ПМДА реагирует значительно быстрее фталевого и быстрее уксусного ангидридов. Как уже указывалось, альдегиды не мешают определению с ПМДА. Кроме того, фенолы вообще не реагируют с ПМДА, поэтому можно определять спирты в их присутствии. Преимуществом ПМДА и фталевого ангидрида является то, что они оба твердые и, следовательно, нелетучие. Поэтому эти ангидриды идеальны для приготовления точных растворов. Уксусный ангидрид летуч, и, чтобы избежать потерь его в ходе этерификации необходимо принимать меры предосторожности. С другой стороны, фталевый ангидрид, хотя и относительно нелетучий, реагирует настолько медленно, что если проба летуча, то необходимо принимать меры для исключения потерь исследуемого вещества. Напротив, ПМДА реагирует так быстро, что спирт расходуется прежде, чем успевает улетучиться. Даже наиболее летучие спирты – метанол и этанол – можно определять с помощью ПМДА в открытых колбах Эрленмейера.

В большинстве методов определения гидроксильных групп с помощью ангидридов используют пиридин, который не только служит растворителем, но и ускоряет реакцию, связывая образующуюся при этерификации карбоновую кислоту. Кроме того, пиридин настолько слабое основание, что карбоновую кислоту можно титровать сильным основанием, например раствором гидроксида натрия непосредственно в пиридине. Реакции ангидридов со спиртами можно ускорить и введением хлорной кислоты. Это было подробно изучено для реакции уксусного ангидрида. Однако хлорная кислота иногда может затруднять определение, окисляя гидроксильную группу или оказывая иное окислительное действие на анализируемую пробу. Например, каталитическим действием хлорной кислоты нельзя воспользоваться при анализе эфиров полигликолей, так как они легко окисляются, и при этерификации, катализируемой хлорной кислотой, получаются завышенные результаты.

2.3. Определение карбонильной группы

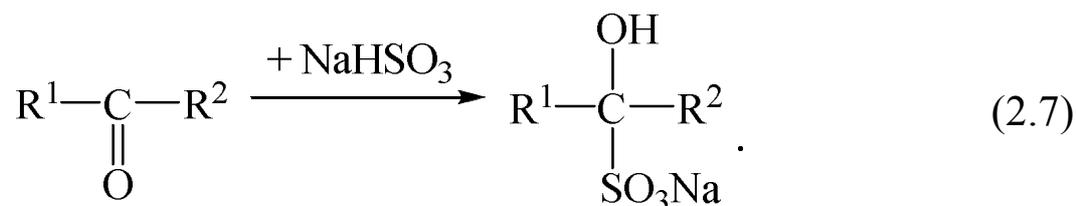
Существуют два типа карбонильных соединений – альдегиды (RCHO) и кетоны (RRC=O). Эти соединения встречаются очень часто, поэтому разработано много методов анализа карбонильных соединений, и каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Для количественного определения карбонильной группы чаще других используются реакции: образование оксимов, присоединение бисульфита, окисление (только для альдегидов), образование оснований Шиффа и образование гидразонов.

Аналитические методы, основанные на реакции карбонильных соединений с гидроксиламином или его солями, хорошо изучены и широко применяются для определения карбонильных соединений. Реакции протекают следующим образом:



При использовании для определения карбонильных групп реакции (2.5) титруют избыточный гидроксилламин, который является сильным основанием. Результат рассчитывают, исходя из количества израсходованного гидроксилламина. При применении реакции (2.6) титруют выделяющуюся соляную кислоту. Реакция (2.5) протекает быстро и полно, но обладает тем недостатком, что гидроксилламин не слишком устойчив и легко окисляется кислородом воздуха, что может усложнить определение. Гидрохлорид гидроксилламина очень устойчив, однако реакция (2.6) заметно обратима, что может создать значительные трудности при определении некоторых карбонильных соединений.

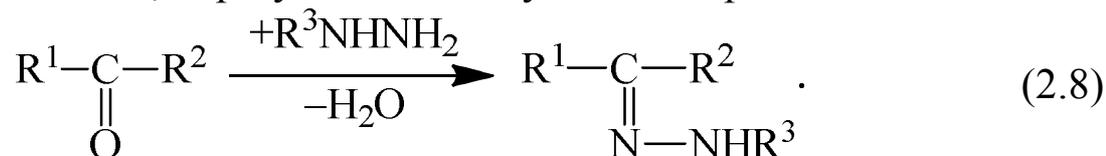
При определении карбонильных групп применяется также реакция с бисульфитом натрия:



Как и оксимирование, реакция присоединения бисульфита натрия обратима. Равновесное состояние реакции бисульфита натрия с альдегидами более благоприятно для аналитических целей, поэтому её широко используют для определения альдегидов, чем кетонов. И лишь очень немногие кетоны удастся определить с помощью этой реакции. Бисульфит натрия из-за недостаточной стойкости в современных методиках непосредственно не используется. Титр его раствора непрерывно снижается при хранении. Вместо него обычно применяют смесь сульфита натрия и серной кислоты, в которой образуется бисульфит. Сульфит и кислоту смешивают непосредственно перед применением, чтобы устранить погрешность, вызываемую нестойкостью бисульфита. Определение заканчивается ацидиметрическим титрованием бисульфитной смеси.

Ранее для анализа альдегидов пользовались йодометрическим титрованием, но сейчас его применяют редко из-за нестойкости бисульфита. Кроме того, йод часто оказывает заметное влияние на состояние равновесия реакции карбонильного соединения с бисульфитом, так как он взаимодействует с избытком бисульфита и сдвигает реакцию в сторону регенерации альдегида. Погрешность анализа зависит от константы равновесия для каждого альдегида, концентрации реагентов, количества йода, прибавляемого в единицу времени, и времени, в течение которого он присутствует в системе.

Гидразины количественно реагируют с карбонильными соединениями, образуя соответствующие гидразоны:

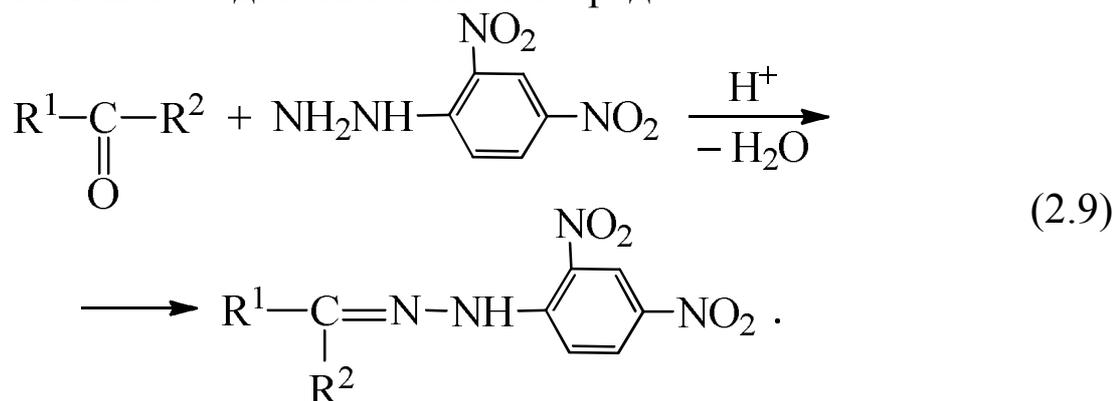


Однако применение гидразинов для определения альдегидов ограничено несколькими факторами, главным образом, легкостью окисления гидразинов и использованием водных

растворов реактивов. Поэтому метод пригоден только для анализа водорастворимых альдегидов. Кроме того, соли гидразония имеют кислую реакцию и будут реагировать и с ацетальми, и с альдегидами. Эти трудности можно преодолеть, используя диметилгидразин.

Так как свободным гидразином в качестве реагента пользоваться неудобно, то для анализа некоторых альдегидов применяют сульфат гидразина. При этом определяют кислоту, высвобождающуюся при взаимодействии с карбонильным соединением (реакция типа (2.6)). Продолжительность реакции довольно велика, и вследствие кислотности реактива этот метод нельзя использовать при наличии в анализируемой пробе ацеталей.

Перспективным для определения карбонильных функциональных групп оказался 2,4-динитрофенилгидразин, количественно взаимодействующий с большинством карбонильных соединений в кислой среде:



Хотя титриметрические и гравиметрические методы на основе этого реагента оказались не очень успешными, наличие окраски самого реагента и продуктов реакции – 2,4-динитрофенилгидразонов позволило использовать фотометрическую фиксацию реагента и продуктов для количественного определения содержания карбонильных групп даже в следовых количествах.

Методы, основанные на окислении ионами серебра, применимы только для определения альдегидов. Кетоны в эту реакцию не вступают.

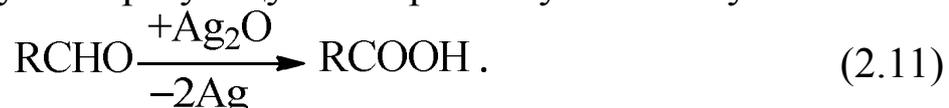
Существуют два основных варианта окисления соединениями серебра. В одном из них в качестве реагента

используется реактив Толленса (раствор оксида серебра в аммиаке или аминах):



По окончании реакции определяют непрореагировавшие ионы серебра аргентометрическим методом.

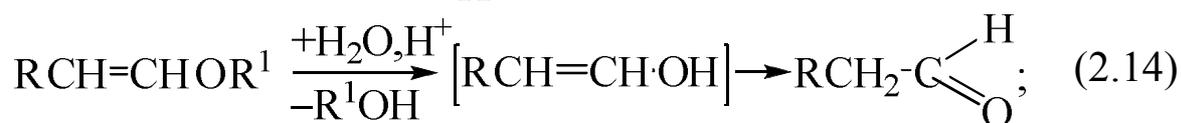
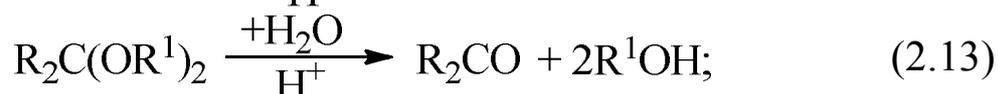
В другом варианте реакцию проводят с твердым оксидом серебра и титруют образующуюся карбоновую кислоту:



Метод с использованием реактива Толленса более быстрый, так как все реагенты находятся в растворе.

2.4. Определение ацеталей, кеталей и виниловых эфиров

Ацетали, кетали и простые виниловые эфиры представляют собой связанные формы карбонильных соединений, а именно ацетали и виниловые эфиры – связанные формы альдегидов, а кетали – кетонов. Большинство методов анализа этих веществ основано на их гидролизе в исходные карбонильные соединения:



и в количественном определении этих соединений.

Наиболее распространенный гидроксиламиновый метод включает гидролиз ацеталей, кеталей или виниловых эфиров, причем гидрохлорид гидроксиламина служит кислотным катализатором и переводит образующийся альдегид или кетон в оксим, благодаря чему обратимая реакция гидролиза протекает до конца. Выделяющуюся соляную кислоту титруют раствором щелочи.

2.5. Определение карбоновых кислот, их солей, сложных эфиров, амидов, ангидридов

2.5.1. Определение карбоновых кислот

Карбоновые кислоты являются умеренно сильными кислотами. Большинство известных карбоновых кислот (уксусная, бензойная и др.) имеет константу диссоциации около 10^{-5} . Кислотность карбоксильной группы мало зависит от строения углеродного скелета молекулы кислоты. Напротив, заместители оказывают сильное влияние на кислотность. Например, все алифатические кислоты, как неразветвленные, так и разветвленные обладают весьма близкими константами диссоциации. Электроноакцепторные заместители, например галогены, нитрогруппа, гидроксильная группа, заметно повышают кислотность карбоксильной группы. Из значений констант диссоциации карбоновых кислот следует, что большинство из них можно титровать раствором гидроксида натрия, не пользуясь никакими специальными условиями, реактивами или индикаторами. Значения констант диссоциации также показывают, что карбоновые кислоты (например, *o*-фталевою и бензойною) можно различать по кривым потенциометрического титрования щёлочью. В то время как фталевая кислота обнаруживает на кривой титрования два изгиба, соответствующие обеим карбоксильным группам, бензойная кислота обнаруживает лишь один изгиб, совпадающий со вторым изгибом для фталевой кислоты. Таким образом, содержание фталевой кислоты в смеси можно рассчитать по первому изгибу, а полное содержание кислот по второму, содержание же бензойной кислоты определится по разности.

Пробы, растворимые в воде, обычно титруют в водной среде. Если проба нерастворима в воде, можно растворить её в избытке раствора щёлочи и оттитровать обратно не вошедшую в реакцию щёлочь. Однако в ряде случаев целесообразнее растворить пробу в спирте и (или) титровать её спиртовым раствором щёлочи. Если исследуют пробу кислоты неизвестной силы, необходимо применить потенциометрическое титрование;

определив значение рН в точке перегиба, можно подобрать подходящий индикатор для визуального титрования. Пробы, нерастворимые в воде или дающие неудовлетворительные кривые потенциометрического титрования, титруют в неводной среде. При титровании слабых кислот в ацетоне, диметилформамиде или смеси метанола с бензолом получают кривые с более отчетливым изгибом, чем при титровании в водной среде.

2.5.2. Определение солей карбоновых кислот

Соли карбоновых кислот обычно представляют собой слабые основания. Ионную силу соли можно оценить по силе соответствующей свободной кислоты. По мере роста силы свободной кислоты понижается сила солей как оснований. Наиболее применимым методом определения солей карбоновых кислот является прямое титрование кислотой. Обычные калиевые и натриевые соли карбоновых кислот, являются слишком слабыми основаниями, и их нельзя определить с достаточной точностью титрованием в водной среде. Конечная точка визуального титрования оказывается нечеткой, а кривые потенциометрического титрования – неудовлетворительными. Лучше всего титровать эти соли в неводной среде. В качестве растворителей широко применяют ледяную уксусную кислоту или смеси гликолей с другими растворителями. Преимущество уксусной кислоты заключается в том, что она обуславливает резкую конечную точку титрования.

Соли карбоновых кислот можно определять также методом сжигания. Этот метод заключается в сжигании пробы, при этом соль превращается в карбонат, который затем определяют.

2.5.3. Определение сложных эфиров

Сложные эфиры карбоновых кислот чаще всего определяют с помощью реакции омыления (гидролиза):



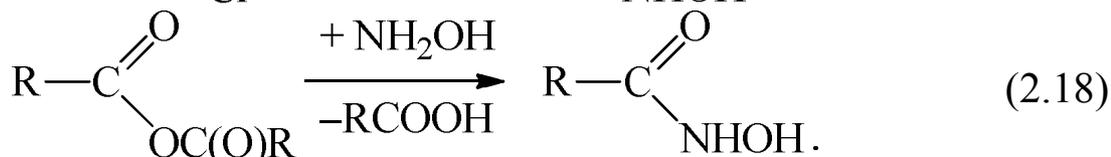
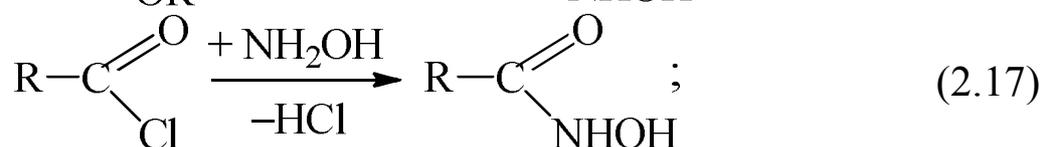
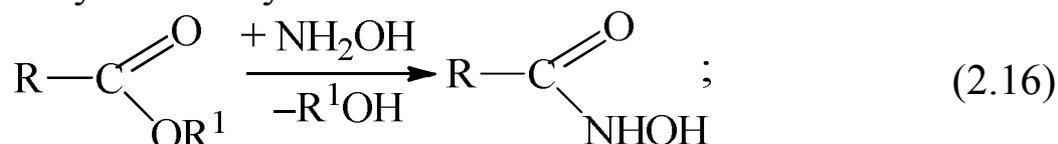
По типичной методике к пробе анализируемого вещества прибавляют точно известный объём раствора гидроксида натрия, взятый в избытке. Затем не вошедшую в реакцию щёлочь титруют кислотой. Так как сложные эфиры сильно различаются по реакционной способности, то приходится варьировать условия проведения реакции (2.15). Так, циклические сложные эфиры (лактоны) реагируют со щёлочью столь быстро, что их нередко можно титровать, как свободные кислоты. Для омыления сложных эфиров с открытой цепью, как правило, требуется кипячение со спиртовым раствором щёлочи. Полимерные эфиры, особенно такие, в которых сложноэфирные группы входят в полимерную цепь, чрезвычайно трудно поддаются омылению, вероятно, вследствие пространственных затруднений в молекуле. Полиэфиры, а именно полимеры, получаемые конденсацией многоатомных спиртов и кислот не так устойчивы к щелочному гидролизу, как отмеченные выше полимерные эфиры. При омылении их цепь легко размыкается, и по мере её укорочения возрастает реакционная способность соединения.

Для трудно омыляемых эфиров в качестве растворителей используют не низкокипящие спирты (метанол, этанол), а высококипящие, например, 1-пентанол или 1,2-этандиол. Они позволяют проводить омыление при более высокой температуре, что способствует ускорению реакции. При растворении пробы в 1-пентаноле щелочной гидролиз необходимо проводить гидроксидом калия, так как он растворим в этом спирте лучше, чем гидроксид натрия. Кроме того, для омыления особо стойких эфиров можно использовать раствор гидроксида калия концентрации до 5 М. При этом необходимо устанавливать титр щёлочи ежедневно, и холостую пробу кипятить в течение того же промежутка времени, что и исследуемую, поскольку в таких предельных условиях часть щёлочи может расходоваться на взаимодействие со стеклом или с какими-либо примесями в 1-пентаноле. Для проб, нерастворимых в спиртах, в качестве растворителя можно взять бензол, и тогда при омылении спиртовой щёлочью проба будет оставаться в растворе. Избыточную щёлочь в такой системе, а также в 1-пентаноле титруют соляной кислотой в смеси 1,2-этандиола с 2-пропанолом (1:1). В большинстве случаев в качестве

индикатора можно использовать фенолфталеин, либо проводить потенциометрическое титрование. Для омыления малых количеств сложных эфиров можно применять 0,01 М раствор щёлочи. Однако в этих случаях необходимо учитывать возможность реакции щелочи со стеклом прибора, так как при низких концентрациях уже небольшие затраты на это могут иметь решающее значение. Следует применять посуду из стекла, устойчивого к действию щелочей, а также проводить холостое титрование для определения поправки, обусловленной реакцией щёлочи со стеклом. Во всех таких случаях рекомендуется избегать чрезмерной продолжительности реакции.

Для определения следов сложных эфиров метод, основанный на омылении неприменим, и ему следует предпочесть фотометрический метод.

Сложные эфиры, хлорангидриды или ангидриды кислот при взаимодействии с гидроксилами могут образовывать гидроксамовую кислоту:



Большинство гидроксамовых кислот с ионами железа (III) образует характерные комплексные соединения с окраской от пурпурной до красной, интенсивность которой можно измерить фотометрическим методом.

2.5.4. Определение амидов

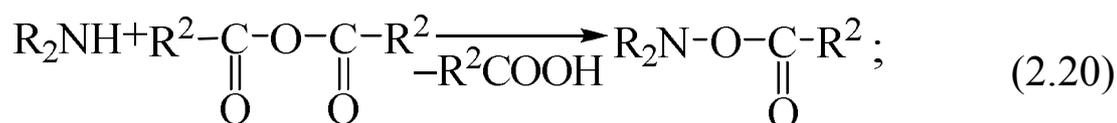
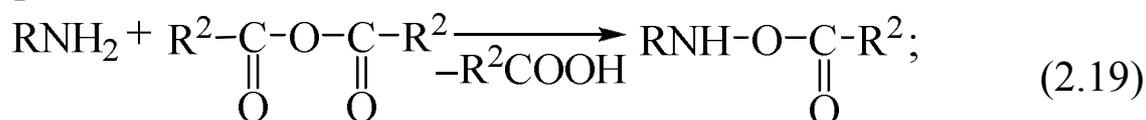
Амиды карбоновых кислот с аналитической точки зрения можно рассматривать как сложные эфиры кислот с аминами или аммиаком. Реакции для них одинаковы, но амиды менее реакционноспособны, чем соответствующие эфиры.

Амиды можно определять, используя реакцию омыления, но не так широко, как для сложных эфиров. Первичные амиды RCONH_2 наиболее легко поддаются определению с помощью омыления, но и в этом случае некоторые из них оказываются слишком устойчивыми для количественного омыления. Вторичные (RCONHR') и третичные ($\text{RCONR}'\text{R}''$) амиды подвергаются гидролизу с трудом.

Наличие атома азота в амидах дает возможность его аналитического использования для их количественного определения. Атом азота обуславливает основность соединения, поэтому амиды можно титровать непосредственно в специальных растворителях. Однако основной характер амидов выражен значительно слабее, чем у аминов. Амиды можно восстановить в амины, которые легко определяются титрованием. Сложные эфиры при этом восстанавливаются в соответствующие спирты или простые эфиры, не обладающие основным характером.

2.5.5. Определение ангидридов карбоновых кислот

Ангидриды карбоновых кислот – весьма реакционноспособные соединения, но их реакции обычно свойственны и самим кислотам. Поскольку многие ангидриды обычно содержат в качестве примесей свободные кислоты, для их определения следует подобрать такие реакции, которые протекали бы очень быстро с ангидридами и очень медленно с кислотами. Подобными реакциями могут служить реакции образования амидов кислот:



и сложных эфиров (реакция (2.1)).

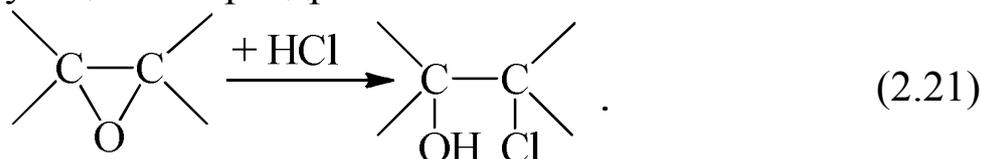
При определении ангидридов в качестве реагентов в реакциях (2.19) или (2.20) чаще всего используют морфолин или анилин. Морфолин следует предпочесть анилину, так как он более сильное основание и при визуальном титровании дает

более резкую конечную точку титрования. При анализе с анилином можно проводить только потенциметрическое титрование избытка анилина. С другой стороны, анилиновый метод позволяет определять ангидриды таких сильных кислот, как малеиновая (для определения ангидрида малеиновой кислоты морфолиновый метод не пригоден).

Реакция (2.1) может быть использована при определении ангидридов в присутствии свободных карбоновых кислот. Две аликвотных части анализируемой пробы подвергают гидролизу и алкоголизу (метанол или этанол) в присутствии пиридина и последующим титрованием определяют содержание в них карбоновой кислоты. При этом разность между результатами этих двух определений соответствует содержанию ангидридной функции.

2.6. Определение эпоксидных функциональных групп

В основе большинства методов определения эпоксидных групп лежит реакция гидрохлорирования с образованием соответствующего хлоргидрина:



Реакцию можно проводить в различных растворителях: воде, спирте, целлозольве, диэтиловом эфире, диоксане, пиридине и смеси пиридина с хлороформом. Применимость метода для анализа различных эпоксисоединений зависит от ряда обстоятельств. Во-первых, гидрохлорирующий реактив должен обладать растворяющей способностью по отношению к анализируемому веществу, особенно если проба твердая. Гидрохлорирование соляной кислотой в спиртовом растворе хлорида магния применяется более широко, так как в этом растворителе растворяются многие высшие эпоксины, например, эфиры глицидного спирта и эпихлоргидрин. Однако высокомолекулярные полиэпоксины, например, твердые эпоксидные смолы, не растворяются в спиртовой среде, следовательно, этот метод для их анализа не применим. Раствор хлористого

водорода в диэтиловом эфире также хорошо растворяет многие эпоксиды, однако он не пригоден для анализа твердых эпоксидных смол. Эффективным реагентом для этих смол является раствор соляной кислоты в целлозольве. Хорошими растворителями для эпоксидов являются пиридин, хлороформ, диоксан. Реактивы, приготовленные в этих растворителях, оказались пригодными для анализа почти всех исследованных образцов.

Во-вторых, фактором, определяющим применимость метода является степень протекания нежелательных побочных реакций. Для анализа в соответствии с приведенными методиками нежелательной является любая реакция эпоксида, которая влияет на соотношение потребления 1 моля кислоты на 1 эквивалент эпоксигруппы. Например, в известных условиях некоторые эпоксиды могут изомеризоваться в соответствующие карбонильные соединения, а другие эпоксиды или их хлоргидрины чувствительны к гидролизу или алкоголизу. Эти реакции, конкурируя с гидрохлорированием, будут приводить к заниженным результатам.

В основе метода определения следов эпоксисоединений лежат реакции расщепления цикла эпоксида в присутствии неорганической кислоты с образованием гликоля и дальнейшего расщепления гликоля периодатом. Оставшийся периодат определяют йодометрически с последующим фотометрическим измерением интенсивности окраски темно-синего комплекса крахмала и трийодида.

2.7. Определение органических пероксидов

Органические пероксиды можно определить количественно благодаря их окислительным свойствам.

Из большого числа восстанавливающих реагентов наибольшее применение находят йодид-ион, соединения железа (II) и, в последнее время, трифенилфосфин.

При восстановлении пероксидных соединений с использованием йодид-ионов (обычно в форме йодида калия или натрия) выделяется йод:



который можно титровать тиосульфатом натрия



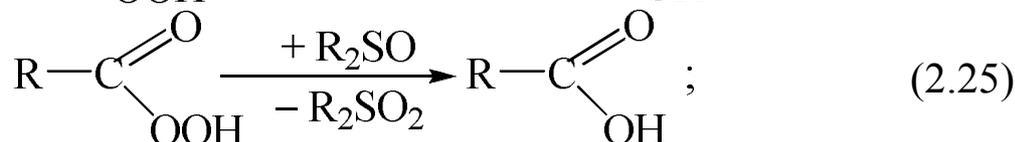
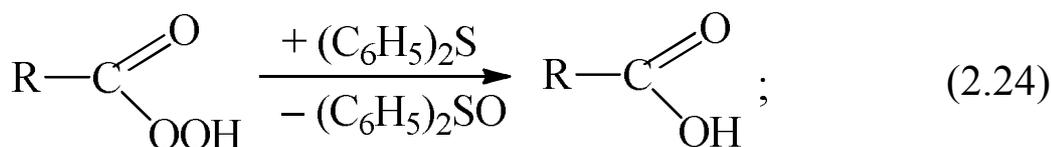
или определить фотометрически.

Многие исследователи считают, что йод, выделяющийся при реакции, может присоединяться к двойной связи в олефинах. Другой недостаток йодометрических методов, особенно при использовании сильных кислот, заключается в возможности восстановления кроме пероксидов других органических соединений, в том числе алкилендиодидов, образующихся при присоединении йода к олефину. Известно, что кислород воздуха обуславливает завышенные результаты многих йодометрических определений, особенно в присутствии сильных кислот; применение бикарбоната натрия или твёрдого диоксида углерода позволяет устранить этот недостаток. Было установлено, что эффективность йодометрического определения повышается в результате замены йодида калия йодидом натрия, который значительно более растворим в реакционной смеси, чем достигаются более высокая концентрация йодид-иона, повышение скорости реакции и понижение степени присоединения йода к ненасыщенным соединениям.

Для анализа пероксидов в окисленных органических веществах рекомендуются методы, основанные на восстановлении гидропероксидов ионами железа (II), и йодометрические методы. В большинстве йодометрических методов в качестве восстановителя пероксидов применяют йодид-ион в уксусной кислоте с добавлением сильной неорганической кислоты или без неё. В некоторых случаях для растворения проб используют хлороформ или четыреххлористый углерод. Известен метод с использованием 2-пропанола в качестве растворителя, йодида калия и в небольшом количестве уксусной кислоты.

Пероксидные соединения окисленных органических соединений (гидропероксиды, пероксикислоты, пероксид водорода) определяются количественно в условиях упомянутых выше методов. Для селективного определения в такой смеси

пероксида водорода и пероксикислот используют способность дифенилсульфида и (или) сульфоксидов восстанавливать пероксикислоты:



а фермента каталазы разлагать пероксид водорода.

Применение ионов железа (II) для восстановления пероксидных соединений целесообразно в случае определения низких концентраций пероксидов. Образующиеся при этом ионы железа (III) дают с некоторыми неорганическими и органическими соединениями (например, с *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамином) окрашенные комплексы, содержание которых может быть измерено спектральными методами.

В последние годы возрастает значение трифенилфосфина, как реагента для восстановления пероксидных соединений:

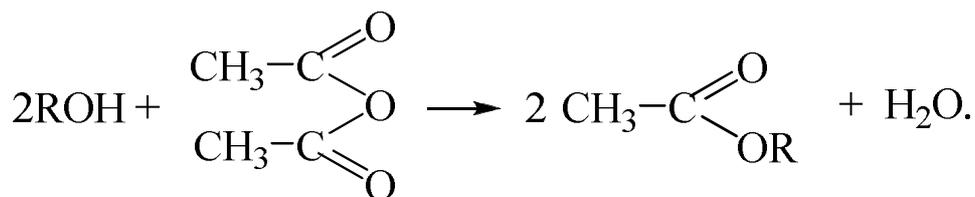


Содержание пероксидных функциональных групп при этом может быть определено как по расходованию реагента, так и по накоплению продуктов реакции: трифенилфосфиноксида или соответствующих гидроксилсодержащих соединений.

3. МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

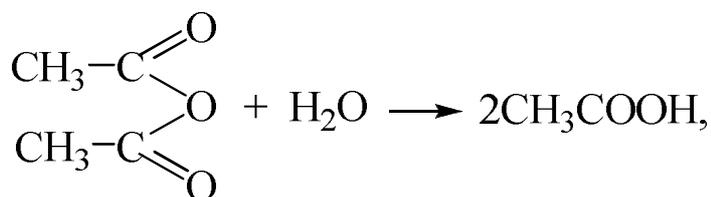
3.1. Изучение правильности титриметрического определения бутилового спирта методом «введено-найдено»

Как уже отмечалось (см. раздел 2.2), гидроксильные функциональные группы могут быть определены методами, основанными на их ацилировании ангидридами кислот, например, уксусным ангидридом:



В качестве катализаторов реакции используют пиридин или хлорную кислоту. При применении хлорной кислоты возможно приготовление устойчивого ацилирующего реагента – раствора уксусного ангидрида в этилацетате.

Для полноты ацилирования используют избыток ангидрида, который после разложения водой титруют раствором гидроксида калия:



Реактивы

1. Бутиловый спирт, ч. д. а.
2. Ацетон.
3. Смешанный индикатор (3 мл 0,1%-го спиртового раствора крезолы красного и 9 мл 0,1%-го спиртового раствора тимолового синего).
4. Натрия гидроксид, 0,5 М раствор.
5. Уксусный ангидрид, 2 М раствор. В колбу ёмкостью 250 мл вносят 150 мл этилацетата (х. ч.), 4 г (2,35 мл) 72 %-ной хлорной кислоты и с помощью пипетки 8 мл уксусного ангидрида (х. ч.). Смесь оставляют на 30 мин при комнатной температуре, затем охлаждают до 5 °С, прибавляют 42 мл холодного уксусного ангидрида и выдерживают ещё 1 час при 5 °С. При хранении раствора при комнатной температуре может появиться слегка желтая окраска, однако содержание ангидрида остается вполне удовлетворительным в течение двух недель.

Посуда: мерная колба на 50 мл, колбы Эрленмейера на 100 мл, бюретка для титрования на 25 мл, пипетки на 5 мл, цилиндры на 10 мл.

Выполнение работы

Приготовление раствора бутилового спирта. Взвешивают на аналитических весах мерную колбу с притёртой пробкой на 50 мл с точностью до 0,0002 г, затем помещают в нее около 4 мл бутилового спирта, снова взвешивают, доводят до метки ацетоном и тщательно перемешивают. Рассчитывают концентрацию раствора бутилового спирта (моль/л).

Методика определения

В колбу Эрленмейера ёмкостью 100 мл с притёртой пробкой вносят 5 мл раствора бутилового спирта, приливают 5 мл 2 М раствора уксусного ангидрида в этилацетате. Смесь перемешивают и выдерживают около 5 мин при комнатной температуре, затем прибавляют 10 мл воды и тщательно взбалтывают. Через 5 мин содержимое колбы титруют 0,5 М раствором гидроксида натрия в присутствии смешанного индикатора. В конечной точке титрования наблюдается переход окраски от желтой к фиолетовой.

Для проведения холостого опыта в колбу Эрленмейера ёмкостью 100 мл вносят 5 мл ацетона, 5 мл 2 М раствора уксусного ангидрида в этилацетате, прибавляют 10 мл воды, взбалтывают и через 5 мин раствор титруют, как указано выше.

Концентрацию бутилового спирта в растворе (C , моль/л) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{0,5 \cdot K \cdot (V_{хол.} - V_{пр.}) \cdot 1000}{v},$$

где $V_{пр.}$ и $V_{хол.}$ – объёмы 0,5 М раствора NaOH, пошедшие на титрование анализируемого раствора бутилового спирта и холостой пробы соответственно, мл; v – объём раствора бутилового спирта, отобранный на титрование, мл; 0,5 – молярность раствора гидроксида натрия, моль/л, K – коэффициент для приведения раствора гидроксида натрия точно к 0,5 М; 1000 – коэффициент перевода мл в л.

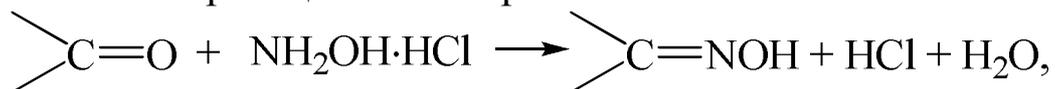
Аналогичным образом проводят ещё 5–6 аналитических определений.

Полученные результаты вносят в таблицу (см. форму отчёта в методических указаниях [1, с. 26],) и проводят статистическую обработку полученных результатов (см. методические указания [1, с. 8–10]). С помощью Q -теста проводят выбраковку грубых промахов, рассчитывают доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

Если расчётное значение концентрации бутилового спирта попадает в доверительный интервал, то это свидетельствует о правильности метода.

3.2. Определение правильности объёмного метода определения циклогексанона

В объёмном методе определения карбонильных групп, основанном на реакции оксимирования:



количество выделившейся соляной кислоты пропорционально количеству вступивших в реакцию карбонильных групп.

Реактивы

1. Циклогексанон, ч.
2. Этанол, 90 %-й.
3. Смешанный индикатор (5 мл 0,1%-го раствора диметилового желтого и 4 мл 0,1%-го раствора метиленового голубого в 90%-ном этаноле).
4. Натрия гидроксид, 0,1 М раствор.
5. Гидроксиламина гидрохлорид, 0,5 М раствор.

Посуда: мерная колба на 50 мл, колбы Эрленмейера на 100 мл, бюретка для титрования на 25 мл, пипетки на 5 мл, цилиндры на 25 и 50 мл.

Выполнение работы

Приготовление раствора циклогексанона. Взвешивают на аналитических весах мерную колбу с притёртой пробкой на 50 мл с точностью до 0,0002 г, затем помещают в нее около

5 мл циклогексанона, снова взвешивают, доводят до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают. Рассчитывают концентрацию раствора циклогексанона (моль/л).

Методика определения

В колбу Эрленмейера ёмкостью 100 мл наливают 30 мл 0,5 М раствора гидрохлорида гидроксилamina, прибавляют 3 капли смешанного индикатора и нейтрализуют 0,1 М раствором гидроксида натрия до появления серовато-синей окраски. В колбу с нейтральными оксимирующим раствором прибавляют 5 мл раствора циклогексанона. Содержимое колбы перемешивают и оставляют на 30 мин. Затем выделившийся HCl оттитровывают 0,1 М раствором гидроксида натрия до появления не исчезающей серовато-синей окраски.

Концентрацию циклогексанона (C , моль/л) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{0,1 \cdot K \cdot V_{np} \cdot 1000}{v},$$

где V_{np} – объём 0,1 М раствора NaOH, пошедший на титрование анализируемого раствора циклогексанона, мл; v – объём раствора циклогексанона, взятый на анализ, мл; 0,1 – молярность раствора гидроксида натрия, моль/л, K – коэффициент для приведения раствора гидроксида натрия точно к 0,1 М; 1000 – коэффициент перевода мл в л.

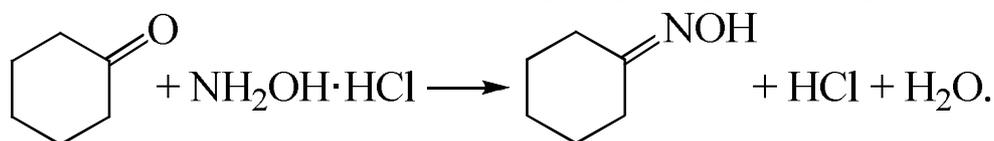
Аналогичным образом проводят ещё 5–6 аналитических определений.

Полученные результаты вносят в таблицу (см. форму отчёта в методических указаниях [1, с. 26],) и проводят статистическую обработку полученных результатов (см. методические указания [1, с. 8–10]). С помощью Q -теста проводят выбраковку грубых промахов, рассчитывают доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

Если расчётное значение концентрации циклогексанона попадает в доверительный интервал, то это свидетельствует о правильности метода.

3.3. Определение циклогексанона в окисленном циклогексане объёмным методом

Циклогексанон при взаимодействии с гидроксиламином выделяет эквивалентное количество соляной кислоты:



Выделившуюся кислоту оттитровывают раствором гидроксида натрия. Присутствующие в оксидате органические кислоты мешают определению. Поэтому перед определением их переводят в соли бария, воздействуя гидроксидом бария, а циклогексанон отгоняют с водяным паром.

Реактивы

1. Гидроксид бария, насыщенный раствор (~5 %).
2. Гидроксиламина гидрохлорид, 0,5 М раствор.
3. Фенолфталеин, 0,1 %-й спиртовой раствор.
4. Натрия гидроксид, 0,1 М раствор.
5. Бромфеноловый синий, 0,1 %-й спиртовой раствор.

Выполнение работы

Собирают установку, изображённую на рис. 1. В приёмную колбу (5) наливают из бюретки 30 мл 0,5 М раствора гидроксиламина гидрохлорида, предварительно нейтрализованного гидроксидом натрия по бромфеноловому синему. Форштосс алонжа должен быть погружен в раствор гидроксиламина в приёмнике.

В перегонную колбу водят 25 мл окисленного циклогексана (содержание циклогексанона в пробе должно составлять не менее 0,5 г) и 3 капли фенолфталеина. Затем добавляют при встряхивании колбы раствор Ва(ОН)₂ до появления малиновой окраски и ещё 1–2 мл. Колбу помещают в установку, наливают в неё через насадку Кляйзена 200 мл нагретой до 60 °С воды, бросают кипелки, закрывают пробкой и нагревают раствор до кипения. Отгонку циклогексанона проводят в течение 30 мин, затем содержимое приёмника оттитровывают 0,1 М раствором

NaOH, добавив 3–5 капель бромфенолового синего. Если в пробе содержится циклогексан, отгон с гидроксиламином перед титрованием встряхивают в течение 5 мин. Параллельно проводят контрольное («холостое») определение.

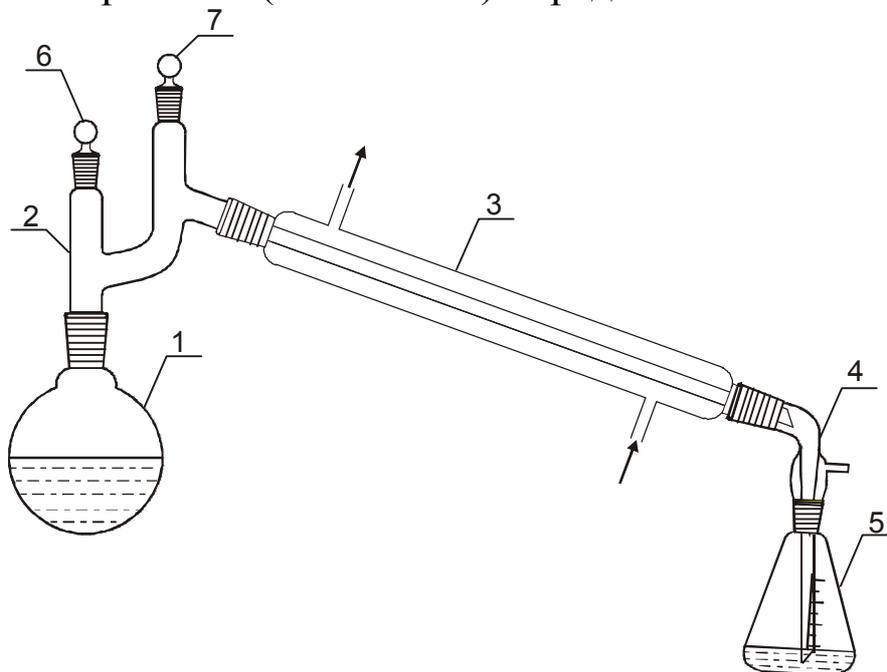


Рис. 1. Установка для отгонки циклогексанона:
1 – круглодонная колба, 2 – насадка Кляйзена,
3 – холодильник, 4 – форштосс алонжа, 5 – приемник,
6,7 – пробки

Для этого к 30 мл 0,5 М раствора гидроксиламина гидрохлорида, предварительно нейтрализованного так же, как и раствор в приёмнике, добавляют воду в объёме, равном объёму отгона, и оставляют на 15 мин. Затем оттитровывают 0,1 М раствором NaOH. Содержание циклогексанона в пробе (X) в массовых процентах вычисляют по формуле:

$$X = (V_{пр.} - V_{хол.}) \cdot K \cdot M \cdot 98,14 \cdot 100,$$

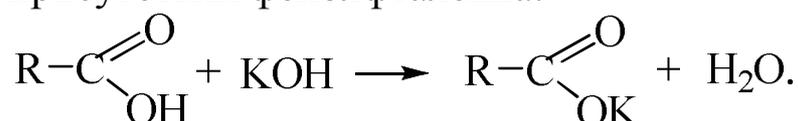
где $V_{пр.}$ и $V_{хол.}$ – объёмы 0,1 М раствора NaOH, израсходованные на титрование рабочей и холостой проб соответственно, мл; K – коэффициент для приведения раствора гидроксида натрия точно к 0,1 М; M – молярность раствора NaOH, моль/л; 98,14 – эквивалентный вес циклогексанона.

Аналогичным образом проводят ещё 4–5 аналитических определений.

Полученные результаты вносят в таблицу (см. форму отчёта в методических указаниях [1, с. 26],) и проводят статистическую обработку полученных результатов (см. методические указания [1, с. 8–10]). С помощью Q -теста проводят выбраковку грубых промахов, рассчитывают доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

3.4. Изучение правильности титриметрического определения уксусной кислоты методом «введено-найдено»

Как уже отмечалось (см. раздел 2.5), алифатические карбоновые кислоты могут быть визуально оттитрованы щёлочью в присутствии фенолфталеина:



Поскольку уксусная кислота хорошо растворима в воде, то для титрования можно использовать водный раствор гидроксида калия или натрия.

Реактивы

1. Уксусная кислота ледяная, х. ч.
2. Натрия гидроксид, 0,1 М раствор.
3. Фенолфталеин, 0,1 %-й спиртовой раствор.

Посуда: мерная колба на 50 мл, бюретка для титрования на 25 мл, колбы Эрленмейера на 100 мл, пипетки на 1 и 5 мл, мерный цилиндр на 25 мл.

Выполнение работы

Приготовление раствора уксусной кислоты. Взвешивают на аналитических весах мерную колбу с притертой пробкой на 50 мл с точностью до 0,0002 г, затем помещают в нее 1 мл уксусной кислоты, снова взвешивают, доводят до метки дистиллированной

водой и тщательно перемешивают. Рассчитывают концентрацию раствора уксусной кислоты (моль/л).

Методика определения

В колбу Эрленмейера на 100 мл отбирают пипеткой 5 мл пробы, добавляют цилиндром 10 мл дистиллированной воды, 2–3 капли раствора фенолфталеина и быстро титруют 0,1 М раствором гидроксида натрия до розового окрашивания.

Концентрацию уксусной кислоты в растворе (C , моль/л) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{0,1 \cdot K \cdot V_{np.} \cdot 1000}{v},$$

где $V_{np.}$ – объём 0,1 М раствора NaOH, пошедший на титрование анализируемого раствора уксусной кислоты, мл;
 v – объём раствора уксусной кислоты, отобранный на анализ, мл;
 0,1 – молярность раствора гидроксида натрия, моль/л,
 K – коэффициент для приведения раствора гидроксида натрия точно к 0,1 М; 1000 – коэффициент перевода мл в л.

Аналогичным образом проводят ещё 5–6 аналитических определений.

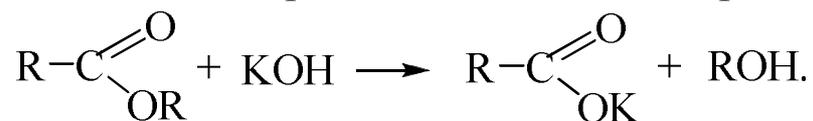
Полученные результаты вносят в таблицу (см. форму отчёта в методических указаниях [1, с. 26],) и проводят статистическую обработку полученных результатов (см. методические указания [1, с. 8–10]). С помощью Q -теста проводят выбраковку грубых промахов, рассчитывают доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

Если расчётное значение концентрации уксусной кислоты попадает в доверительный интервал, то это свидетельствует о правильности метода.

3.5. Изучение правильности титриметрического определения бутилового эфира уксусной кислоты методом «введено-найдено»

Как отмечалось в разделе 2.5.3, в титриметрическом методе сложные эфиры вводят в реакцию гидролиза (омыления) в

присутствии избытка гидроксидов калия или натрия:



Избыточный гидроксид определяют титрованием раствором кислоты:



Вследствие низкой растворимости бутилацетата в воде применяют спиртовую щёлочь.

Реактивы

1. Бутилацетат, х. ч.
2. Этанол, 90 %-й.
3. Фенолфталеин, 0,1 %-й спиртовой раствор.
4. Калия гидроксид, 0,1 М раствор.
5. Соляная кислота, 0,1 М раствор.

Посуда: мерная колба на 50 мл, бюретка для титрования на 25 мл, колбы Эрленмейера на 100 мл, обратные холодильники, пипетки на 1 и 5 мл, мерный цилиндр на 25 мл.

Выполнение работы

Приготовление раствора бутилацетата. Взвешивают на аналитических весах мерную колбу с притертой пробкой на 50 мл с точностью до 0,0002 г, затем помещают в неё 1 мл бутилацетата, снова взвешивают, доводят до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают. Рассчитывают концентрацию раствора сложного эфира (моль/л).

Методика определения

В 5–6 колб Эрленмейера ёмкостью 100 мл помещают по 5 мл приготовленного раствора бутилацетата. Затем в них добавляют 25 мл 0,1 М водного раствора гидроксида калия, по 15 мл этанола, присоединяют к колбам обратные холодильники и нагревают на плитке в течение 1 ч.

После охлаждения содержимого колб щелочь, не вступившую в реакцию, титруют 0,1 М раствором соляной кислоты, предварительно добавив 3–4 капли индикатора (фенолфталеина). Параллельно проводят титрование смеси 15 мл этанола и 25 мл 0,1 М водного раствора гидроксида калия без анализируемого вещества («холостое» определение).

По данным обратного титрования концентрацию бутилацетата в растворе (C , моль/л) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{0,1 \cdot K \cdot (V_{хол.} - V_{пр.})}{v},$$

где $V_{пр.}$ и $V_{хол.}$ – объёмы 0,1 М раствора HCl, пошедшие на титрование анализируемого вещества и холостой пробы соответственно, мл; 0,1 – молярность раствора HCl, моль/л; K – коэффициент для приведения раствора HCl точно к 0,1 М; v – объём пробы раствора бутилацетата, мл.

Полученные результаты вносят в таблицу (см. форму отчёта в методических указаниях [1, с. 26],) и проводят статистическую обработку полученных результатов (см. методические указания [1, с. 8–10]). С помощью Q -теста проводят выбраковку грубых промахов, рассчитывают доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

Если расчётное значение концентрации бутилацетата попадает в доверительный интервал, то это свидетельствует о правильности метода.

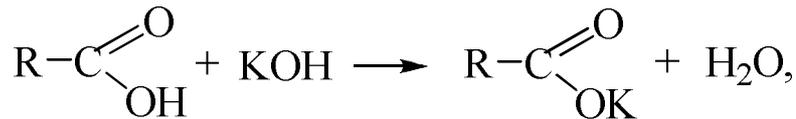
3.6. Определение числа омыления, кислотного и эфирного числа жиров и растительных масел

Кислотное и эфирное числа и число омыления – это показатели, используемые для характеристики качества смесей сложных эфиров в том числе, жиров и масел.

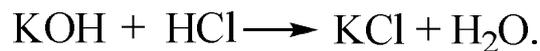
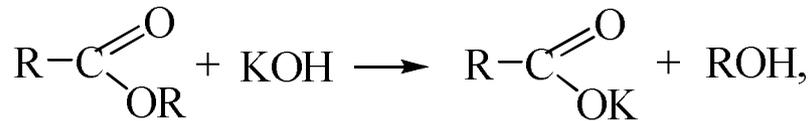
Кислотным числом (к. ч.) называют число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных карбоновых кислот, которые содержатся в 1 г анализируемого вещества.

Эфирным числом (э. ч.) называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для омыления эфирных групп в 1 г анализируемого вещества. Сумма кислотного и эфирного числа равна числу омыления (ч. о.). Поэтому эфирное число может быть вычислено по разности между числом омыления и кислотным числом.

Кислотное число определяют титрованием навески вещества спиртовым раствором гидроксида калия:



а эфирное число определяют обратным титрованием избытка гидроксида калия раствором соляной кислоты после омыления эфиров:



Реактивы

1. Растительное масло.
2. Калия гидроксид, 0,5 М спиртовой раствор. Для приготовления 0,5 М спиртового раствора 30–35 г КОН растворяют в 1 л очищенного этанола. Раствор отстаивают сутки, фильтруют и сохраняют в склянке из темного стекла. Предварительно проводят очистку этанола. Кипятят 1 л этанола в течение 30 мин с 10 г сплавленного КОН в колбе с обратным холодильником, затем перегоняют его также над сплавленным гидроксидом калия.
3. Калия гидроксид, 0,1 М спиртовой раствор. Готовят также как и 0,5 М раствор.
4. Соляная кислота, 0,5 М раствор.
5. Фенолфталеин, 0,1 %-й спиртовой раствор.
6. Этанол, 90 %-й.

Посуда: колбы Эрленмейера на 100 мл, обратные холодильники, водяная баня, обратные холодильники, пипетки на 1 и 5 мл, бюретка на 25 мл, цилиндры на 25 мл.

Выполнение работы

Определение кислотного числа. Во взвешенную на аналитических весах колбу Эрленмейера добавляют около 1 г растительного масла, снова взвешивают и вычисляют массу навески. Затем масло растворяют в 5 мл этилового спирта, нейтрализованного по фенолфталеину, добавляют 3–4 капли фенолфталеина и титруют 0,1 М раствором КОН до появления не исчезающей после взбалтывания розовой окраски (окраска не должна исчезать в течение 0,5–1 мин). Измеряют количество 0,1 М раствора КОН, пошедшее на титрование.

Кислотное число растительного масла рассчитывают по формуле:

$$\text{к. ч.} = \frac{5,61 \cdot K \cdot V}{g},$$

где V – объём 0,1 М раствора КОН, израсходованного на титрование исследуемой пробы, мл; K – коэффициент поправки на титр раствора КОН; 5,61 – количество КОН, эквивалентное 1 мл 0,1 М раствора КОН, g – навеска масла, г.

Аналогичным образом проводят ещё 5–6 аналитических определений.

Полученные результаты вносят в таблицу (см. форму отчёта в методических указаниях [1, с. 26],) и проводят статистическую обработку полученных результатов (см. методические указания [1, с. 8–10]). С помощью Q -теста проводят выбраковку грубых промахов, рассчитывают доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

Определение числа омыления. Берут две колбы Эрленмейера на 100 мл. В одну из них (исследуемая проба) взвешивают на аналитических весах около 0,5 г растительного масла, в другую («холостое» определение) добавляют – 0,5 мл воды. В обе колбы доливают по 15 мл 0,5 М спиртового раствора КОН и кипятят с обратным холодильником на водяной бане в течение 50 мин до полного омыления глицеридов и

нейтрализации свободных жирных кислот. Затем в обе колбы доливают по 10 капель фенолфталеина и титруют в теплом виде 0,5 М раствором HCl до исчезновения розовой окраски. Измеряют объём соляной кислоты, пошедший на титрование опытного и контрольного образцов («холостое» определение).

Число омыления рассчитывают по формуле:

$$\text{ч. о.} = \frac{28,05 \cdot K \cdot (V_{\text{хол.}} - V_{\text{пр.}})}{g},$$

где $V_{\text{пр.}}$ и $V_{\text{хол.}}$ – объёмы 0,5 М раствора HCl, пошедшие на титрование анализируемого вещества и холостой пробы соответственно, мл; K – коэффициент поправки на титр 0,5 М раствора HCl; 28,05 – количество KOH (мг), эквивалентное 1 мл 0,5 М раствора KOH; g – навеска исследуемого масла, г.

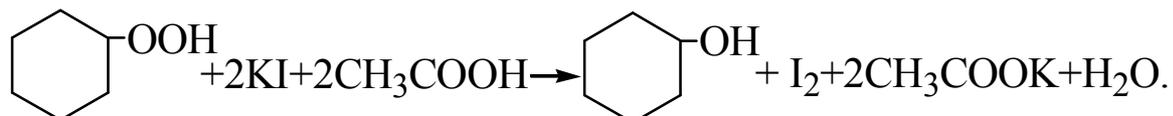
Аналогичным образом проводят ещё 5–6 аналитических определений.

Полученные результаты вносят в таблицу и проводят статистическую обработку полученных результатов также как и при определении кислотного числа.

Определение эфирного числа. Это число определяют как разницу между числом омыления данного жира и его кислотным числом. Результаты расчёта заносят в таблицу. Оценивают точность определения эфирного числа, принимая во внимание, что предельная погрешность разности равна сумме предельных абсолютных погрешностей уменьшаемого и вычитаемого.

3.7. Определение содержания органических пероксидных соединений в окисленном циклогексане

Основной пероксидный продукт окисленного циклогексана – циклогексилгидропероксид. При его восстановлении йодид-ионом выделяется йод:



Путём титрования выделившегося йода тиосульфатом натрия (см. раздел 2.7) может быть определено содержание гидропероксидных функциональных групп в окисленном циклогексане. Поскольку концентрация циклогексил-

гидропероксида в промышленном процессе окисления циклогексана обычно не превышает 1 %, то определение необходимо проводить в полумикромасштабе.

Реактивы

1. Окисленный циклогексан из цеха окисления КООА «Азот».
2. Растворитель для определения пероксидов (уксусная кислота, ледяная – четыреххлористый углерод (1:2)).
3. Тиосульфат натрия, 0,02 М раствор.
4. Йодид калия или натрия, свежеприготовленный насыщенный раствор.
5. Крахмал, 1 %-й раствор.

Посуда: колбы Эрленмейера на 100 мл, микробюретка на 5 мл, пипетки на 1 мл, цилиндры на 25 и 50 мл.

Выполнение работы

В колбу Эрленмейера ёмкостью 100 мл помещают 1 мл окисленного циклогексана. Затем в неё приливают 10 мл смеси уксусной кислоты с четыреххлористым углеродом и 0,5 мл насыщенного раствора йодида калия или натрия. Содержимое колбы перемешивают, закрывают пробкой и оставляют в темном месте на 10 мин. Затем добавляют 40 мл дистиллированной воды и 1 мл раствора крахмала. Посиневшее после добавления крахмала содержимое колбы титруют 0,02 М водным раствором тиосульфата натрия до полного обесцвечивания водного слоя. Аналогичным образом проводят 5–6 аналитических определений.

Параллельно проводят «холостое» определение. Для этого смесь 10 мл уксусной кислоты с четыреххлористым углеродом и 0,5 мл насыщенного раствора йодида калия или натрия выдерживают в темном месте 10 мин. Затем обрабатывают и титруют, как и при основных определениях. Содержание органических гидропероксидных групп (C , моль/л) для каждого из аналитических определений вычисляют по формуле:

$$C = (V_{пр.} - V_{хол.}) \cdot 0,01,$$

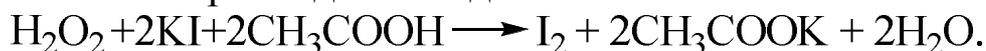
где $V_{пр.}$ и $V_{хол.}$ – объёмы 0,02 М раствора тиосульфата натрия,

пошедшие на титрование окисленного циклогексана и холостой пробы, мл; 0,01 – коэффициент, учитывающий молярность используемого раствора тиосульфата и то обстоятельство, что на определение 1 моля гидропероксида расходуется 2 моля тиосульфата.

Полученные результаты вносят в таблицу (см. форму отчёта в методических указаниях [1, с. 26],) и проводят статистическую обработку полученных результатов (см. методические указания [1, с. 8–10]). С помощью Q -теста проводят выбраковку грубых промахов, рассчитывают доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

3.8. Определение содержания гидропероксильных групп в растворе пероксида водорода

Пероксид водорода образуется при жидкофазном окислении первичных и вторичных спиртов, а также в некоторых других реакциях. При йодометрическом определении он проявляет себя как типичное пероксидное соединение:



Реактивы

1. Пероксид водорода, 3–4 %-й раствор.
2. Уксусная кислота ледяная (х. ч.).
3. Тиосульфат натрия, 0,1 М раствор.
4. Йодид калия или натрия, свежеприготовленный насыщенный раствор.
5. Крахмал, 1 %-й раствор.

Посуда: колбы Эрленмейера на 100 мл, бюретка на 25 мл, пипетки на 1 мл, мерные цилиндры на 25 и 50 мл.

Выполнение работы

В колбу Эрленмейера ёмкостью 100 мл помещают 1 мл раствора пероксида водорода. Затем в неё приливают 10 мл уксусной кислоты и 1 мл насыщенного раствора йодида калия

или натрия. Содержимое колбы перемешивают, закрывают пробкой и оставляют в темном месте на 10 мин. Затем добавляют 40 мл дистиллированной воды и содержимое колбы титруют 0,1 М раствором тиосульфата натрия до соломенно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 мл раствора крахмала и посиневшее после добавления крахмала содержимое колбы титруют 0,1 М раствором тиосульфата до полного обесцвечивания. Аналогичным образом проводят 5–6 аналитических определений.

Параллельно проводят «холостое» определение. Для этого 10 мл уксусной кислоты и 1 мл насыщенного раствора йодида калия или натрия выдерживают в тёмном месте 10 мин. Затем обрабатывают и титруют, как и при основных определениях. Содержание органических гидропероксидных групп (C , моль/л) для каждого из аналитических определений вычисляют по формуле:

$$C = (V_{пр.} - V_{хол.}) \cdot 0,05,$$

где $V_{пр.}$ и $V_{хол.}$ – объёмы 0,1 М раствора тиосульфата натрия, пошедшие на титрование раствора пероксида водорода и холостой пробы, мл; 0,05 – коэффициент, учитывающий молярность используемого раствора тиосульфата и то обстоятельство, что на определение 1 моля гидропероксида расходуется 2 моля тиосульфата.

Полученные результаты вносят в таблицу (см. форму отчёта в методических указаниях [1, с. 26],) и проводят статистическую обработку полученных результатов (см. методические указания [1, с. 8–10]). С помощью Q -теста проводят выбраковку грубых промахов, рассчитывают доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

3.9. Определение содержания гидропероксидных групп в окисленном диоксане

Диоксан – циклический простой эфир, широко используемый в разнообразных органических синтезах в качестве растворителя. При соприкосновении с воздухом происходит его окисление с образованием разнообразных пероксидных соединений. Их содержание необходимо контролировать,

поскольку правилами техники безопасности запрещается использовать диоксан с высоким содержанием пероксидных соединений.

Реактивы

1. Диоксан.
2. Уксусная кислота ледяная (х. ч.).
3. Тиосульфат натрия, 0,1 М раствор.
4. Йодид калия или натрия, свежеприготовленный насыщенный раствор.
5. Крахмал, 1 %-й раствор.

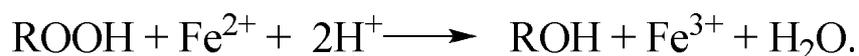
Посуда: колбы Эрленмейера на 100 мл, бюретка на 25 мл, пипетки на 1 мл, мерные цилиндры на 25 и 50 мл.

Выполнение работы

Ввиду практически неограниченной растворимости диоксана в воде определение содержания в нём пероксидных соединений и обработку результатов проводят также, как и при анализе раствора пероксида водорода (см. работу 3.8).

3.10. Определение пероксидных соединений в окисленном циклогексаноне

Хотя циклогексанон в условиях хранения окисляется заметно медленнее, чем простые эфиры (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан) со временем и в нём накапливаются пероксидные соединения. Их содержание невелико и оно не может быть надёжно определено йодометрическими методами. Поэтому в этом случае целесообразно использовать фотометрический метод, основанный на восстановлении пероксидных соединений ионами железа (II):



Образующиеся при этом ионы железа (III) дают окрашенный комплекс с *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамином.

Реактивы

1. Циклогексанон.
2. Соль Мора, 0,02 %-й водный раствор.
3. Хлороформ.
4. Уксусная кислота ледяная (х. ч.).
5. Дигидрохлорид *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамина.

Посуда: спектрофотометр Spacol-21, пробирки на 10–20 мл, пипетки на 0,1 и 5 мл.

Внимание!!! Вся посуда для приготовления реагента и проведения анализа должна быть тщательно вымыта и дважды сполоснута дистиллированной водой.

Выполнение работы

Приготовление реагента для определения пероксидов. Навеску 0,1 г дигидрохлорида *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамина, помещают в коническую колбу на 100 мл. Затем добавляют в нее 9 мл 0,02 %-го водного раствора соли Мора, 45 мл хлороформа и 45 мл уксусной кислоты и тщательно перемешивают. Реагент может храниться в тёмном месте в течение 1–2 недель.

Методика определения

В пробирку с помощью микропипетки помещают 0,1 мл циклогексанона. Затем добавляют в нее 5 мл реагента для определения пероксидов. После перемешивания реакцию смесь выдерживают 20 мин в тёмном месте и определяют оптическую плотность на приборе Spacol-21 при длине волны 517 нм по отношению к раствору реагента без добавки пробы.

Концентрацию пероксидных функциональных групп (*C*, моль/л) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{D \cdot V_p}{\varepsilon \cdot V \cdot l},$$

где *D* – оптическая плотность реакционной смеси относительно раствора реагента; *V_p* – объём реагента, мл; *V* – объём пробы, мл;

l – ширина кюветы, $l = 1$ см; ε – молярный коэффициент поглощения, $\varepsilon = 1,9 \cdot 10^4$ л/(моль·с).

Аналогичным образом проводят 5–6 аналитических определений.

Полученные результаты вносят в таблицу (см. форму отчёта в методических указаниях [1, с. 26],) и проводят статистическую обработку полученных результатов (см. методические указания [1, с. 8–10]). С помощью Q -теста проводят выбраковку грубых промахов, рассчитывают доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

4. ПРАВИЛА ВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА И ФОРМА ОТЧЁТА

Требования к ведению лабораторного журнала и оформлению отчётов изложены в методических указаниях [1].

5. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

При выполнении работ в лаборатории органического анализа необходимо соблюдать общие правила работы в химической лаборатории (инструкция ИОТ РО-06-001-06). Положения, на которые следует обратить особое внимание изложены в методических указаниях [1].

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие цели и задачи стоят перед органическим функциональным анализом?
2. Какие кислородсодержащие функциональные группы Вы знаете?
3. Какие реакции лежат в основе методов определения гидроксильных функциональных групп?
4. Какие соединения мешают определению гидроксильных функциональных групп методами, основанными на ацилировании?

5. Какие недостатки свойственны методам, основанным на применении уксусного ангидрида?
6. Какие реакции лежат в основе методов определения карбонильных функциональных групп?
7. На каких принципах основано определение карбоксильных функциональных групп?
8. Какие реакции лежат в основе методов количественного определения сложных эфиров?
9. Какие реакции лежат в основе методов определения эпоксидных функциональных групп?
10. Как определяют амиды карбоновых кислот?
11. Какие пероксидные соединения образуются при окислении органических соединений и какими методами их определяют?

8. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы органического анализа. Определение ненасыщенных и азотсодержащих соединений: Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплинам «Основы органического анализа» для магистров направления подготовки 240100 «Химическая технология» профиля «Технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза», для аспирантов специальности 020003 «Органическая химия» и «Аналитическая химия органических веществ» для аспирантов специальности 051704 «Технология органических веществ» всех форм обучения / Сост.: А. Л. Перкель, С. Г. Воронина; КузГТУ. – Кемерово, 2013. – 36 с.
2. Сиггиа, С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггиа, Дж. Г. Ханна; пер. с англ. А. П. Сергеева. – М.: Химия, 1983. – 671 с.
3. Черонис, Н. Д. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа / Н. Д. Черонис, Т. С. Ма; пер. с англ. А. Л. Либермана; под ред. В. А. Климовой. – М.: Химия, 1973. – 576 с.
4. Критчфилд, Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях / Ф. Критчфилд; пер. с англ.

- М. А. Володиной. – М.: Мир, 1965. – 207 с.
5. Климова, В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
 6. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа [Электронный ресурс]: учеб. пособие / И. В. Тикунова [и др.]. – М.: Абрис, 2012. – 413 с.
Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru/book/117527/>

СОДЕРЖАНИЕ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ	1
2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	1
2.1. Понятие о функциональных группах и принципах функционального анализа	1
2.2. Определение содержания гидроксильных групп	3
2.3. Определение карбонильной группы	7
2.4. Определение ацеталей, кеталей и виниловых эфиров	10
2.5. Определение карбоновых кислот, их солей, сложных эфиров, амидов, ангидридов	11
2.5.1. Определение карбоновых кислот	11
2.5.2. Определение солей карбоновых кислот	12
2.5.3. Определение сложных эфиров	12
2.5.4. Определение амидов	14
2.5.5. Определение ангидридов карбоновых кислот	15
2.6. Определение эпоксидных функциональных групп	16
2.7. Определение органических пероксидов	17
3. МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	19
3.1. Изучение правильности титриметрического определения бутилового спирта методом «введено-найдено»	19
3.2. Определение правильности объёмного метода определения циклогексанона	22
3.3. Определение циклогексанона в окисленном циклогексане объёмным методом	24
3.4. Изучение правильности титриметрического определения уксусной кислоты методом «введено-найдено»	26
3.5. Изучение правильности титриметрического определения бутилового эфира уксусной кислоты методом «введено-найдено»	27
3.6. Определение числа омыления, кислотного и эфирного числа жиров и растительных масел	29
3.7. Определение содержания органических пероксидных соединений в окисленном циклогексане	32
3.8. Определение содержания гидропероксильных групп в растворе пероксида водорода	34

3.9. Определение содержания гидропероксильных групп в окисленном диоксане	35
3.10. Определение пероксидных соединений в окисленном циклогексаноне	36
4. ПРАВИЛА ВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА И ФОРМА ОТЧЁТА	38
5. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	38
6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	38
8. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	39

Составители

Александр Львович Перкель
Светлана Геннадьевна Воронина

**ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП**

Методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Основы органического анализа» для магистров направления подготовки 240100 «Химическая технология» профиля «Технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза», для аспирантов специальности 020003 «Органическая химия» и по дисциплине «Аналитическая химия органических веществ» для аспирантов специальности 051704 «Технология органических веществ» всех форм обучения

Печатается в авторской редакции

Рецензент к.х.н., доцент Ю. В. Непомнящих

Подписано в печать 15.11.2013. Формат 60×84/16.

Уч.-изд. л. 2,3. Бумага офсетная. Отпечатано на ризографе.

Тираж 40 экз. Заказ

КузГТУ. 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28.

Полиграфический цех КузГТУ. 650000, Кемерово, ул. Д. Бедного, 4а.