

Матеріали до лекції
АНАЛІЗ СПИРТІВ ТА ГЛІКОЛІВ

ЗМІСТ

Розділ 1. Якісні реакції на гідроксильну групу	2
1.1. Загальні якісні реакції.....	2
1.2. Реакції, які дозволяють розділити первинні, вторинні і третинні спирти.....	8
1.3. Виявлення вторинних спиртів.....	13
1.4. Виявлення багатоатомних спиртів.....	13
Розділ 2. Кількісне визначення гідроксильної групи.....	13
2.1. Методи, які ґрунтуються на естерифікації.....	17
2.2. Визначення гідроксильної групи в присутності первинних і вторинних амінів.....	33
2.3. Кількісне визначення 1,2-діолів.....	35
2.4. Аналіз сумішей спиртів.....	36
Розділ 3. Методи визначення слідів гідроксисполук.....	38
3.1. Визначення первинних і вторинних спиртів.....	38
3.2. Визначення вторинних спиртів у присутності первинних.....	40
3.3. Визначення третинних спиртів за присутності первинних і вторинних.....	42
Розділ 4. Характеристики та методи аналізу окремих спиртів.....	43
4.1. Метилловий спирт	43
4.2. Етиловий спирт	49
4.3. Ізопропіловий спирт	54
4.4. Вищі аліфатичні спирти.....	56
4.5. Етиленгліколь	57
4.6. Гліцерол	58
4.7. Бензиловий спирт.....	61
Рекомендована література.....	63

Розділ 1

ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ НА ГІДРОКСИЛЬНУ ГРУПУ

До сполук, які містять гідроксильну групу відносять одноатомні і багатоатомні первинні, вторинні і третинні спирти з гідроксильною групою в аліфатичному ланцюзі, циклічні спирти, одноатомні і багатоатомні феноли, еноли (кетони здатні до кетоенольної таутомерії), ендіоли (редуктїони – α -дикетони). Крім того, до них можна віднести і багато гідроксисполук інших класів – гідроксокислоти, гідроксокетони і т.д.

1.1. Загальні якісні реакції

1.1.1. Естерифікація

Утворення естерів або ацилювання, у разі дії кислот, їх ангідридів або хлорангідридів є загальною реакцією, яка характерна як спиртам, так і гліколям. В аналітичній хімії велике значення має ацилювання органічними кислотами. Естери, як правило, мають чіткі температури топлення і кипіння, що дозволяє характеризувати і спирти, і гліколи. Під дією основ або кислот естери розпадаються на вихідні сполуки. Цей розпад, або гідроліз, використовується для кількісного визначення гідроксильної групи, так як кількість виділеної кислоти, еквівалентна вмісту гідроксильних груп, у відомих умовах може бути точно визначена.

Із летких кислот для ацилювання використовуються оцтова і в деяких випадках бензойна кислоти. Якщо мета аналізу полягає не в кількісному, а в якісному визначенні, виділенні продуктів ацилювання і їх виявленні за елементним складом і властивостях, то для ацилювання можуть бути використані і інші кислоти.

Ацетилювання

Перетворення в естери оцтової кислоти (ацетилювання) проводять за наступною методикою.

Методика виявлення

Проведення виявлення: Пробу речовини, яка містить гідроксильну групу (спирт або гліколь), нагрівають протягом 0,5-1 год. у колбі для ацетилювання, яку оснащено зворотнім холодильником, з надлишком оцтового ангідриду і свіжосплавленим ацетатом натрію або калію, взятих у кількості 0,1 від маси оцтового ангідриду. Після охолодження до 40–50°C додають воду в 10-кратній за відношенням до оцтового ангідриду кількості і залишають на 2 год, щоб гідролізувався непрореагований оцтовий ангідрид. Якщо продукт ацетилювання твердий, його фільтрують, добре промивають водою і висушують на пористому фільтрі. Якщо він рідкий, то його видаляють ефіром і ефірну витяжку промивають водою, а потім розчином карбонату або гідрокарбонату натрію для видалення оцтової кислоти. Після висушування над прокаленим сульфатом натрію фільтрують, відганяють ефір і отримують в залишку продукт ацетилювання.

Бензоїлування

Бензоїлування проходить за реакцією Шоттена–Баумана, зміненою Е.Фішером. Сполуки, які містять гідроксильну групу, обробляють хлористим бензоїлом і перетворюють в естер бензойної кислоти. Для зв'язування гідрогенхлориду, який виділяється під час реакції бензоїлування проводять у присутності основи (метод 1) або органічних основ (метод 2). В якості останніх можуть бути піридин, хінолін і диметиланілін, які повинні бути безводними і свіжоперегнаними. Розчинником служить чистий, який не містить спирту, хлороформ.

Методика виявлення 1

Проведення виявлення: Спирт або гліколь поміщають у колбу з добре прошліфованим корком, розчиняють або суспендують в розведеному розчині їдкого натру або калі і невеликими порціями доливають хлористий бензоїл. Перед кожним наступним додаванням суміш струшують до тих пір, поки не розійдеться вся попередня порція хлористого бензоїлу, що визначають за зникненням його запаху. Під час реакції розчин повинен залишатися лужним;

за необхідності додають основу. Іноді реакція бензоїлування супроводжується помітним підвищенням температури. Бензоат який утворюється виділяється у вигляді твердої речовини або масла. Коли хлористий бензоїл перестане розчинятися, продукт реакції відділяють і очищують (наприклад перекристалізацією).

Методика виявлення 2

Проведення виявлення: Приблизно 0,5 г спирту або гліколю розчиняють в 5 мл хлороформу, приливають 5 мл безводного піридину або хіноліну і свіжоперегнаний хлористий бензоїл у кількості, яка трішки перевищує розрахункову. Нагрівають реакційну суміш на водяній ванні протягом 5–10 хв. Зазвичай до кінця цього часу випадають безбарвні кристали гідрохлориду піридину або хіноліну. Додають сильнорозведений розчин сульфатної кислоти. Під час цього виділена сіль і надлишок основи переходять у водний шар, у той час як естер бензойної кислоти залишається в шарі хлороформу. Після відділення цього шару, висушування його над сульфатом натрію і відгонкою хлороформу виділяють одержаний бензоат.

Можна також проводити бензоїлування за Майєром – бензоїлхлоридом у розчині тетраліну за підвищеної температури (120–200°C).

Ацилювання 3,5-динітробензойною і антрахінон-β-карбоновою кислотами

Замість оцтової і бензойної кислот Рейхштейн пропонує отримувати похідні 3,5-динітробензойної і антрахінон-β-карбонової кислот із їх хлорангідридів. Цей метод корисний для ідентифікації дуже малих кількостей спиртів. Естери, які у цьому випадку утворюються, дуже важко розчиняються і добре кристалізуються. Надлишок вихідного хлорангідриду легко відділяється під час обробки ефірного розчину продукту реакції розбавленим розчином їдкового натру. Під час цього хлорангідрид кількісно розкладається. Ангідрид динітробензойної кислоти, який легко утворюється під час реакції, також може повністю відділитися за рахунок хорошої розчинності в ефірі. Перевагою даної реакції є те, що отримані естери дають

з ароматичними амінами інтенсивно забарвлені молекулярні сполуки. Таким чином, навіть незначні сліди спиртів можна визначити простою кольоровою реакцією. Кращі результати можна отримати у разі використання α -нафтиламіну і бензидину.

Так як хлорангідрид 3,5-динітробензойної кислоти легко гідролізується вологою повітря, рекомендується перед використанням додати до нього хлорид фосфору(V) і після кип'ятіння зі зворотнім холодильником відігнати надлишок хлориду фосфору під вакуумом.

Методика виявлення

Проведення виявлення: До розчину 500 мг хлорангідриду у бензолі додають декілька крапель або 20–30 мг спирту, а потім піридин. Естерифікація первинних і вторинних спиртів протікає вже за кімнатної температури, третинні спирти вимагають нагрівання протягом 30 хв. Суміш обробляють діетиловим етером, і ефірний розчин промивають розведеною хлоридною кислотою, розведеним розчином їдкою натру і водою. Естери динітробензойної кислоти виділяються після відгонки діетилового етеру. Їх очищають перекристалізацією із лігроїну, петролейного ефіру або толуолу.

Для отримання α -нафтиламінопохідних концентрований розчин динітробензоату у ефірі обробляють невеликим надлишком α -нафтиламіну, який розчинено в невеликій кількості 80%-вого спирту.

3,5-Динітробензоати деяких вищих аліфатичних спиртів під час перекристалізації із бензолу або його суміші з толуолом розкладаються. Рейхштейн рекомендує в таких випадках естерифікацію хлорангідридом антрахінон- β -карбонової кислоти.

Методика виявлення

Проведення виявлення: Декілька крапель спирту разом із вказаним хлорангідридом розчиняють у суміші бензолу, ефіру і піридину і залишають стояти або швидко нагрівають розчин вихідних речовин у суміші бензолу і піридину. Фільтрують, ретельно промивають фільтрат розведеною хлоридною кислотою, струшують з 1 мл 50%-вого розчину їдкою калі,

водяний шар зливають і струшують ще 15 хв. з свіжим розчином лугу. Потім знову фільтрують, відганяють розчинник, і перекристалізують отриманий естер антрахінон-β-карбонової кислоти із петролейного ефіру або бензину.

Поряд зі вказаними ацилюючими агентами для ідентифікації спиртів і фенолів використовуються хлорангідриди пропіонової, лауринової, нітробензойної, бромбензойної, анісової кислот, а також бензол- і *n*-толуолсульфокислот. Ацилювання проводять в розчинниках за аналогією описаних вище реакцій.

1.1.2. Реакція з естерами ізоціанової кислоти

У разі взаємодії спиртів і гліколів з фенілізоціанатом утворюються фенілуретани (естери фенілкарбамінової кислоти), які легко виділяються і добре кристалізуються:



Методика виявлення

Проведення виявлення: У ретельно висушену круглодонну колбу вносять біля 1 г добре висушеної речовини і додають фенілізоціанат у кількості, яка відповідає реакції з однією гідроксильною групою. Реакційну масу кип'ятять впродовж 10 хв. зі зворотнім холодильником на піщаній ванні, запобігаючи вміст колби від вологи повітря,. Після охолодження спочатку відмивають безводним бензолом, потім продукт реакції виділяють холодною водою; воду випарюють, залишок висушують і очищають перекристалізацією зі спирту, етилацетату чи суміші ефіру з петролейним ефіром.

Деякі спирти і гліколі взаємодіють з фенілізоціанатом вже за кімнатної температури, тоді як інші – тільки за високої температури або навіть у випадку нагрівання в запаяні трубці. В останньому випадку для прискорення реакції додають дуже малу кількість ретельновисушеного карбонату натрію, ацетату натрію, а іноді – металічного натрію. Для цієї реакції можна використовувати і α-нафтилізоціанат. Отримані із нього уретани в деяких випадках легше кристалізуються, однак він реагує із спиртами повільніше,

так що потрібна велика витримка як і у випадку нагрівання, так і за кімнатної температури.

Реакція з хлорангідридом дифенілкарбамінової кислоти

Хлорангідрид дифенілкарбамінової кислоти утворює зі спиртами і гліколями дифенілуретани (естери дифенілкарбамінової кислоти). Останні дуже добре кристалізуються.

Методика виявлення

Проведення виявлення: Нагрівають 200 мг досліджуваної речовини протягом 1 год. на киплячій водяній ванні з еквімолекулярною кількістю хлорангідриду дифенілкарбамінової кислоти із 4-кратною кількістю безводного піридину, який необхідно для зв'язування реакційного гідрогенхлориду. Реакційну масу виливають у воду, уретан відфільтровують, висушують і перекристалізують із лігроїном або спиртом.

Найкраще використовувати попередньовиділений продукт приєднання хлорангідриду дифенілкарбамінової кислоти до піридину. Останній кристалізується у вигляді голок із розчину хлорангідриду дифенілкарбамінової кислоти у піридині, а реакційна маса набуває інтенсивного червоного забарвлення. Після перекристалізації із суміші безводного спирту і безводного ефіру речовина топиться за 150–110°C.

Таблиця 1.1

Деякі фізичні характеристики спиртів і їх естерів

Спирт	Температура топлення естерів, °C						
	$t_{\text{кип.}}$, °C	$t_{\text{топл.}}$, °C	естер 3,5-динітро-бензойної кислоти	α -нафтил-амінопохідне	естер антрахінон- β -карбонової кислоти	фенілуретан	α -нафтилуретан
Метиловий	64,5	-	109	121	167	47	124
Етиловий	78	-	93	120	147	52	79

Пропіловий	97,4	-	74	103	115	57	80
Ізопропіловий	82	-	121	143	140	86	106
Бутиловий	117,5	-	61	92,5	122	61	72
Ізобутиловий	108	-	87	105,5	121	86	104
<i>трет</i> -Бутиловий	82,6	-25,5	141,5	143	-	-	101
Аміловий	138	-	46	-	-	46	68
Ізоаміловий	131	-	61	104	88	57	68
2-метил-1-бутанол	128	-	70	100	99	-	-
<i>трет</i> -Аміловий	102	-	117	123	98	42	72
Гексиловий	156	-	60	103	88	42	59
Гептиловий	176	-	47	57	76	65	62
Октиловий	194	-	61	48	86	74	66
<i>втор</i> -Октиловий	-	-	32	66	50	-	-
Дециловий	229	6	56	48	91	60	71
Алліловий	97	-	49	120	159	70	109
Гераннол	230	-	62	68	-	-	48
Циклогексиловий	161	25	112	125	117	82	129
α -Терпінеол	221	35	78	92	-	113	152
Бензиловий	206	-15,3	-	-	-	78	-
Фурфуриловий	170	-	80	149	160	45	129
β -Фенілетиловий	220	-	-	-	-	80	-

1.2. Реакції, які дозволяють розділити первинні, вторинні і третинні спирти

1.2.1. Реакції окиснення

Доцільно для визначення трьох класів аліфатичних спиртів проводити реакцію окиснення, так як первинні спирти утворюють альдегіди і далі карбонові кислоти, вторинні – кетони, а третинні зовсім не окиснюються або руйнуються. Карбонові кислоти і кетони легко визначити. В якості

окиснювачів запропоновані різні реагенти, але лише деякі з них окислюють первинні спирти до альдегідів.

Окислення перманганатом калію

Перманганатом калію первинні спирти окиснюються до альдегідів, а вторинні – до кетонів з одночасним утворенням оксиду маргану(IV). Третинні спирти в таких умовах не окиснюються.

Методика виявлення

Проведення виявлення: До 4-5 крапель спирту додають 5 мл насиченого розчину перманганату калію в 4 н сульфатній кислоті і перемішують протягом 2-3 хв. Невеликими порціями додають щавлеву кислоту, до утворення прозорого розчину, а потім 10 мл насиченого розчину 2,4-динітрофенілгідразину в 2 н хлоридній кислоті. Відразу або після додачі 5 мл води випадає в осад 2,4-динітрофенілгідразон альдегіду або кетону. Його фільтрують, перекристалізують зі спирту і ідентифікують за температурою топлення.

Цей метод не дозволяє ідентифікувати вищі спирти, так як вони реагують надто повільно.

Окислення хромовою сумішшю за Бекманом

Методика виявлення

Реактиви: хромова суміш (Змішують 50 г дихромату калію, 28 л концентрованої сульфатної кислоти та 300 мл води).

Проведення виявлення: До 1-2 мл розчину, який містить спирт, додають 5 мл хромової суміші і обережно нагрівають. Відповідні альдегіди і кетони ідентифікують за якісними реакціями.

Реакція з реактивом Неслера

Первинні і вторинні спирти відновлюють реактив Неслера, третинні – не відновлюють. Аналіз проводять кип'ятінням реакційної маси протягом 1 хв. Третинні спирти іноді дають тільки жовтий осад і тільки після

багатодинного кип'ятіння – сліди металічної ртуті. Реакція з нижчими спиртами йде легко.

Реакція з сульфатом меркурію(II)

Третинні спирти, відповідно з Деніже, дають забарвлення або забарвлений осад під час нагрівання 1-2 хв. з розчином сульфату меркурію(II).

Методика виявлення

Проведення виявлення: 2-3 краплі проби спирту нагрівають з 2-3 мл реактиву; останній забарвлюється в більш-менш інтенсивне жовте забарвлення, іноді утворюється червонуватий осад.

Первинні і вторинні спирти, наприклад, етиловий, пропиловий та ізобутиловий мутніють; у подальшому під час витримки випадає безбарвний кристалічний осад. У випадку ізопропілового спирту за довготривалої дії осаджується сульфат меркурію(I). З третинним бутиловим спиртом відразу ж з'являється жовте забарвлення, і через декілька хвилин випадає жовтий осад. Реакція ґрунтується на відщепленні води від третинних спиртів з утворенням алкенів, які реагують із сульфатом меркурію вказаним чином. Тому реакція не проходить з тими третинними спиртами, які не можуть утворювати алкенів. Естери третинних спиртів теж дають вказану реакцію в результаті попереднього розщеплення з утворенням спиртів.

Реакція з N-бромсукцинімідом

Первинні спирти з N-бромсукцинімідом дають стабільне оранжеве забарвлення. У випадку вторинних спиртів це забарвлення звичайно дуже швидко зникає і розчин знебарвлюється. В присутності третинних спиртів початкове забарвлення взагалі не змінюється.

Методика виявлення

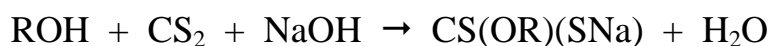
Проведення виявлення: Розчиняють 50-75 мг спирту в 1-2 мл 0,01%-вого розчину бром у чотирихлористому вуглецю, додають 20-30 мг N-бромсукциніміду, і колбу з реакційною сумішшю занурюють в водяну ванну,

яку нагріли до 78–80°, підтримуючи слабе кипіння. Зміна забарвлення порівняно з початковим блідо-жовтим спостерігається через 5-13 хв.

Аліловий, бензиловий і *трет*-аліловий спирти є виключенням з правила і ведуть себе як вторинні спирти. Первинні аліфатичні спирти аж до октадецилового ведуть себе звичайним чином.

1.2.2. Хроматографічні методи

Розділення і визначення нижчих спиртів методом хроматографії на папері. Приведені методи дозволяють ідентифікувати тільки індивідуальні спирти. За допомогою хроматографії на папері вдається розділити суміш аліфатичних спиртів від C1 до C7 у вигляді ксантогенатів і виявити до 30 мкг кожного компонента.



Крім того, цей метод дозволяє виявити спирт в присутності в 100 разів більшої кількості іншого спирту. Правда, ізомерні спирти не вдається розділити.

Методика виявлення

Проведення виявлення: До кількох крапель проби, яка містить 5-10 мг суміші аліфатичних спиртів, додають 3 краплі 60%-вого розчину їдкого калію і 4 краплі сірковуглецю і енергійно струшують кілька хвилин. Після додавання 0,5 мл води і 0,5 мл пентану або чотирьохлористого вуглецю біля 50 мкл водного шару наносять на папір, насичений буферним розчином з рН=12. Для приготування цього розчину змішують 3,418 г гліцерину, 2,664 г хлористого натрію і 54,4 мл 1 н їдкого натрію і доводять водою до 1 л. Як елюент використовують бутиловий спирт, насичений водою. Для суміші спиртів від C4 до C7 краще використовувати насичений водою аміловий спирт. Папір висушують і обприскують 7,5%-вим розчину сульфату купруму.

Тонкошарова хроматографія

Ксантогенати можна розділити в тонкому шарі целюлози в системі пропіловий спирт : бензин : 25%-вий водний амоніак, 70:35:20. Чим вищий спирт, тим більше значення R_f він має.

Ідентифікація вищих аліфатичних спиртів на папері

Для ідентифікації вищих аліфатичних спиртів їх переводять в ефіри 3,5-динітробензойної кислоти.

Методика виявлення

Отримання динітробензонатів: У мікропробівці змішують 0,05 мл проби речовини з одним кристалом хлорангідриду 3,5-динітробензойної кислоти і нагрівають до 100-110°C протягом 10-15 хв. Після охолодження додають 5 крапель 5%-вого розчину карбонату натрію і 1 мл бензолу, суміш ретельно перемішують скляною паличкою, бензольний шар відділяють і хроматографують на папері.

Проведення виявлення: Смуги для хроматографії насичують 5%-вим розчином вазелінового масла в гексані і висушують так, щоб лінія старту була знизу. Наносять бензольний розчин проби і хроматографують „низхідним” методом в системі диметилформамід : метиловий спирт : вода за співвідношення 8:1:1 (а) або 4:1:1 (б). Розчиннику дають опуститися на 30-35 см. Хроматограму проявляють розчином хлориду стануму(II) (700мг $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 15 мл концентрованої хлоридної кислоти, 100 мл води) і через 30-60 хв. 1%-вим розчином *n*-диметиламінобензальдегіду в спиртовій хлоридній кислоті (95 ч. спирту і 5 ч. концентрованої HCl).

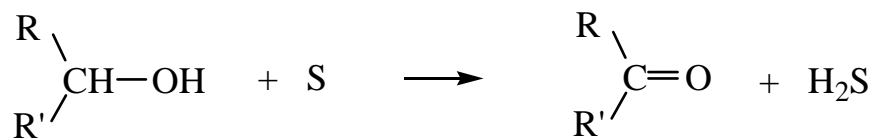
Таблиця 1.2

R_f естерів 3,5-динітробензойної кислоти

Спирт	Елюент		Спирт	Елюент	
	а	б		а	б
Аміловий	94	89	Додециловий	56	32
Гексил	93	81	Тетрадециловий	41	17
Октиловий	82	68	Гексадециловий	30	07
Нониловий	75	60	Октадециловий	20	04
Децил	69	51			

1.3. Виявлення вторинних спиртів

Вторинні спирти легко виявляють за реакцією з сіркою:



Методика виявлення

Проведення виявлення: Змішують у пробівці невелику кількість проби або одну краплю її в ефірі з однією краплею 2%-вого розчину сірки в сірковуглеці і випаровують досуха. Отвір пробірки накривають смужкою фільтрувального паперу, яку насичено розчином ацетату плюмбуму, і нагрівають на гліцериновій ванні до 150°C. У разі присутності вторинного спирту через 2-3 хв папір набуває коричневого або чорного забарвлення.

Ця якісна реакція краще всього проходить для таких сполук з вторинною спиртовою групою, які плавляться за 120–180° або вище.

1.4. Виявлення багатоатомних спиртів

Проба з реактивом Неслера

Двох- і трьохатомні спирти відновлюють реактив Неслера.

Проба з йодом

Ця проба дозволяє відрізнити двох- і трьохатомні спирти.

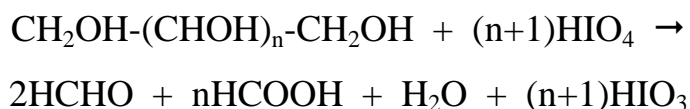
Методика виявлення

Проведення виявлення: Для визначення змішують 1 мл проби з кількома кристаликами йоду.

Йод розчиняється в етиленгліколі, ді- і триетиленгліколі, 1,3- і 1,4-бутиленгліколі, причому розчин в залежності від концентрації набуває забарвлення від жовтого до червоно-коричневого. Гліцерин і гексантириол не розчиняють йод, концентровані водні розчини пентаетитриту і триметилпропану розчиняють йод тільки в малих кількостях.

Реакція з йодною кислотою (реакція Малапрада)

Як правило, багатоатомні спирти з гідроксильними групами біля сусідніх атомів карбону окиснюються перйодатною кислотою до формальдегіду, мурашиної кислоти і води. Формальдегід, який утворився, ідентифікують:



У випадку етиленгліколю і його естеру з оцтовою кислотою, 1,2-пропіленгліколю, 1,2,4-бутантріолу тощо кислот не утворюється. У заміщених гліколів поряд з формальдегідом отримують інший альдегід відповідної будови.



Методика виявлення

Проведення виявлення: До 1 краплі 5%-вого розчину перйодату калію додають 1 краплю 5-10%-вого розчину багатоатомного спирту і потім 1 краплю 1 сульфатної кислоти. Через 5 хв. додають для нейтралізації надлишку перйодату 3 краплі насиченого розчину сульфатної кислоти. Потім додають 1 краплю реагенту Шиффа. При цьому відразу або через деякий час утворюється характерне синьо-фіолетове забарвлення.

Поряд з багатоатомними спиртами позитивну реакцію дають винна і глюконова кислота, а також α -аміноспирти, α -гідроксикетони і α -дикетони.

Поряд з багатоатомними спиртами загальної формули $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$ позитивну реакцію дають винна, глюконова і цукрова кислоти, а також α -аміноспирти, серин, треонін, α -гідроксикетони, α -дикетони або α -кетоальдегіди. За кімнатної температури не реагують, але в інших умовах можуть давати позитивну реакцію гліколева, яблучна і лимонна кислоти, пентаеритрит і β -гліцерофосфатна кислота (на відміну від α -гліцерофосфатної кислоти). Швидкість реакції в усіх цих сполук дуже різна і залежить від рН. До помилкових висновків може приводити присутність низькомолекулярних спиртів, альдегідів, метилкетону, фенолів і похідних

аніліну, оскільки вони відновлюють йодатну кислоту, що утворюється, до йодидної, внаслідок чого виділяється йод.

Виявлення гліколів у присутності гліцеролу

Методика виявлення

Проведення виявлення: У разі змішування 5 мл 10%-вого водного гліцеролу з однією краплею 5%-вої сульфатної кислоти, витримати протягом 60 хв. за кімнатної температури з 3%-вим розчином перманганату калію, відфільтрувати від оксиду маргану, тоді під час додавання 5%-вого розчину сульфату купруму до фільтрату останній залишається прозорим. За присутності ж гліколів випадає світлий сіро-голубий осад.

Цей метод дозволяє надійно виявити 0,4% гліколю в присутності 10-кратної кількості гліцеролу. Він особливо важливий для ідентифікації триметиленгліколю (1,3-пропандіолу) в гліцеролі, оскільки вирішення цієї задачі іншими способами дуже складне.

Хроматографія на папері

Методика виявлення

Проведення виявлення: На циліндр з фільтрувального паперу наносять біля 2 мкл розчину, який повинен містити приблизно 5% трьохатомних спиртів і 10% двохатомних або 20% багатоатомних спиртів. В якості розчинника використовують суміш хлороформу з 96% спиртом у співвідношенні 8:2. Фронт розчинника піднімається до 15 см. Папір висушують і обприскують амоніачним розчином нітрату аргентуму (змішують 5%-вий розчин нітрату аргентуму з 25%-вим водним амоніаком у співвідношенні 9:1). Висушують за 100°C протягом 15-20 хв. Спирти ідентифікують за R_f (гліцерол 0,18, етиленгліколь 0,47, триетиленгліколь 0,83). Багатоатомні спирти, які містять не менше двох вільних гідроксильних груп, дають темнокоричневе або коричнево-чорні плями на жовто-коричневому фоні.

R_f гліколів

Гліколь	Хлороформ – спирт (8:2)	Ефір, насичений водою	Гліколь	Хлороформ – спирт (8:2)	Ефір, насичений водою
Гліцерол	0,18	–	Діетиленгліколь	0,72	0,08
1,2,3-Бутантриол	0,20	–	1,4-Бутиленгліколь	0,74	0,26
Етиленгліколь	0,47	0,08	1,3-Бутиленгліколь	0,76	0,35
1,3-Пропіленгліколь	0,55	0,14	2,3-Бутиленгліколь	0,78	0,48
1,2-Пропіленгліколь	0,67	0,24	Триетиленгліколь	0,83	0,08

Тонкошарова хроматографія

Методика виявлення

Проведення виявлення: У випадку хроматографування на силікагелі в суміші хлороформ : ацетон : 5 н водний амоніак 10:80:10 отримують наступні значення R_f: гліцерол 0,35, етиленгліколь 0,70, пропіленгліколь 0,85. Хроматограму проявляють амоніачним розчином нітрату аргентуму (9 о.ч. 5%-вого розчину нітрату аргентуму і 1 о.ч. 25%-вого водного розчину амоніаку) і сушать 15-20 хв. за 100°C.

Розділ 2

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОКСИЛЬНОЇ ГРУПИ

Поведінка гідроксильної групи визначається природою органічного залишку, з яким вона зв'язана. У випадку аліфатичного залишку вона надає сполуці властивості спиртів. Сполуки, які мають гідроксильну групу біля атома карбону, що зв'язаний подвійним зв'язком $\text{RCH}=\text{C}(\text{OH})\text{R}$, відносять до енолів. Якщо гідроксигрупи знаходяться біля сусідніх атомів карбону $\text{RC}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})\text{R}$, сполуки відносять до гліколів. Гідроксильні групи в ароматичних циклах зумовлюють властивості характерні для фенолів. Таким чином, гідроксильна група може бути в різних положеннях, кожне з яких зумовлює характерні властивості даної сполуки.

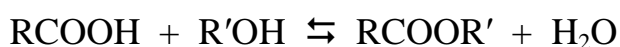
Найбільш загальним методом визначення гідроксильної групи є метод, який ґрунтується на реакції естерифікації. Цей метод придатний для аналізу гідроксильних сполук всіх типів. Виключенням можуть бути третинні спирти, які естерифікуються тяжко. Для аналізу таких сполук рекомендують інфрачервону спектроскопію або метод визначення активного гідрогену.

Для гідроксильних груп біля двох сусідніх атомів карбону характерна реакція окиснення періодатною кислотою у відповідні альдегіди.

2.1. Методи, які ґрунтуються на естерифікації

Реакція естерифікації дуже зручна для визначення гідроксильних груп. Ця реакція є загальною для гідроксильних груп в більшості положень; вона проходить швидко і досить специфічно; реагент можна вимірювати легко і точно.

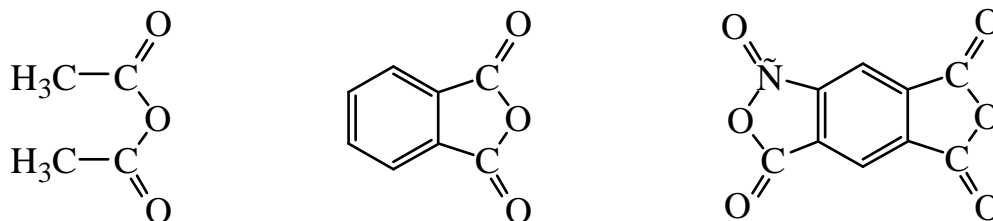
Для естерифікації не рекомендується використовувати органічні кислоти, так як реакція з ними зворотна і не протікає до кінця:



Тобто, реакція не протікає кількісно, якщо не видаляти воду або не запобігати її утворенню. Звичайно як реагент для естерифікації

використовують ангідриди або хлорангідриди органічних кислот, при цьому вдається виключити утворення води.

Найкращими реагентами для естерифікації є ангідриди карбонових кислот. Використовують і хлорангідриди, але вони більш реакційноздатні, ніж ангідриди, і тому менш зручні у разі використання. Для визначення гідроксильної групи використовують оцтовий і фталевий ангідриди, а також піромелітовий діангідрид (ПМДА).



До введення в практику ПМДА найчастіше використовували оцтовий і фталевий ангідриди.

Оцтовий ангідрид реагує швидше, ніж фталевий, і використовується для естерифікації багатьох спиртів, оскільки стеричний вплив у разі введення ацетильної групи в молекулу менший, ніж у разі введення фталойльної групи. Наприклад, оцтовий ангідрид легко реагує з гліколями, тоді як фталевий ангідрид кількісно реагує погано або не реагує зовсім. Навіть якщо дві гідроксильні групи достатньо віддалені одна від іншої, як, наприклад в 2-бутин-1,4-діолі HOCH₂C≡CCH₂OH фталевий ангідрид реагує так повільно, що для забезпечення кількісного проходження реакції в заданий відтинок часу необхідний 10-кратний його надлишок. Тоді як для реакції бутиндіола з оцтовим ангідридом за той же відтинок часу необхідно тільки 3 моль оцтового ангідриду на одну гідроксильну групу.

Недоліком використання оцтового ангідриду є те, що визначенню гідроксильних груп заважають альдегіди. Між альдегідами і ангідридами не виявлено ніяких стехіометричних співвідношень, хоч і встановлено, що реакція проходить тим швидше, чим менша молекулярна маса альдегіду. Формальдегід виявляє найбільший вплив на аналіз, потім слідує ацетальдегід і так далі. Ймовірно у цьому випадку проходить реакція:



Аліфатичні альдегіди звичайно вступають в реакцію самоконденсації швидше, ніж в реакцію з ангітридами:



Ангітрид може взаємодіяти з гідроксильною групою утвореного продукту. Ця реакція повинна проходити і з ароматичними альдегідами, але її ніколи не спостерігали. Деякі аліфатичні альдегіди, наприклад формальдегід, також не вступають в реакцію самоконденсації і тим не менше перешкоджають визначенню спиртів.

Оскільки альдегіди не заважають реакції гідроксильних груп з фталевим ангітридом і ПМДА, ці реакції зумовлюють специфічність визначення. Проби спиртів можуть містити альдегіди в результаті окиснення гідроксильної групи. Результати аналізу однієї і тієї ж проби фталевим ангітридом і ПМДА часто нижчі, ніж результати отримані з оцтовим ангітридом. Можливо це пояснюється саме наявністю альдегідів. Необхідно відмітити, що альдегіди в формі ацеталей не впливають на результати аналізу. Малі кількості спирту вдається визначити оцтовим ангітридом навіть у присутності значної кількості ацеталей.

ПМДА можна розглядати як реакційноздатний реагент фталевого типу. За однакових умов ПМДА реагує значно швидше фталевого і швидше оцтового ангітриду. Альдегіди не реагують з ПМДА. Крім того, феноли взагалі не реагують з ПМДА. Користуючись цим реагентом можна визначити спирти в присутності фенолів.

Перевага ПМДА і фталевого ангітриду полягає в тому, що вони тверді і, отже, нелеткі. Тому вони ідеальні для приготування точних розчинів. Оцтовий ангітрид леткий, і, щоб запобігти втратам у процесі естерифікації, необхідно вжити запобіжних заходів. З іншого боку фталевий ангітрид, хоч і нелеткий, але реагує настільки повільно, що якщо проба летка, необхідно вжити заходи для запобігання втрат проби. Навпаки, ПМДА реагує, із спиртом швидше, ніж спирт встигає випаруватися. Навіть найбільш леткі

спирти можна визначити за допомогою ПМДА у відкритих колбах Ерленмейєра.

У всіх методах визначення за допомогою ангідридів використовують піридин, який не тільки служить як розчинник, але пришвидшує реакцію, зв'язуючи карбонову кислоту, яка утворюється під час реакції. Крім того піридин настільки слаба основа, що карбонову кислоту можна титрувати сильною основою, наприклад розчином гідроксиду натрію безпосередньо в піридині.

Реакцію з ангідридами можна пришвидшити введенням перхлоратної кислоти. Це докладно вивчено для реакції з оцтовим ангідридом. Однак перхлоратна кислота іноді може утруднювати визначення, окиснюючи гідроксильну групу або виявляти іншу окиснювальну дію на пробу. Наприклад, каталітичною дією перхлоратної кислоти не можна користуватись під час аналізу етерів полігліколів. Вони легко окиснюються, і під час естерифікації, яка каталізується перхлоратною кислотою, отримують завищені результати.

2.1.1. Ацетилювання

Некаталітичні методи ацетилювання

Методика визначення

Реактиви: ацетилюючий реактив (Змішують 1 о.ч. оцтового ангідриду і 3 о.ч. піридину; реактив необхідно готувати щоденно; *n*-бутанол, технічний; розчин змішаного індикатора (Змішують 1 о.ч. 0,1%-ного водного розчину крезолового червоного, нейтралізованого гідроксидом натрію, і 3 о.ч. 0,1%-ного розчину тимолового синього, також нейтралізованого лугом); гідроксид натрію, 0,5 н спиртовий титрований розчин (Спиртовий розчин лугу готують змішуючи насичений водний розчин гідроксиду натрію з метанолом або етанолом. Титр лугу встановлюють за кислим фталатом калію або за титрованим розчином кислоти в присутності змішаного індикатора).

Проведення визначення: У колбу з притертим корком вносять наважку проби, яка містить 0,010–0,016 моль гідроксилу, і за допомогою піпетки

10,00 мл суміші оцтового ангідриду і піридину. Корок ретельно зволожують піридином і нещільно закривають колбу. Колбу ставлять на парову ванну на 15 хв., потім додають 10 мл води, ополіскуючи стінки і обертаючи колбу так, щоб вода попала в реакційну масу. Через 2 хв. колбу охолоджують льодом або проточною водою, злегка привідкриваючи корок. Корок і стінки колби ополіскують 10 мл *n*-бутанолу, додають кілька крапель індикатора і титрують 0,5 н розчином гідроксиду натрію. Якщо проба містить 0,001 моль гідроксилу, рекомендується використовувати 0,1 н розчин лугу, незважаючи на те, що кінцева точка виражена менш чітко, ніж з 0,5 н розчином лугу.

Проби, які дають сильно забарвлені розчини, для яких індикаторами користуватися неможливо, необхідно титрувати потенціометрично за допомогою рН-метра.

Вільну кислоту або луг, які можуть бути в пробі, визначають окремо, розчиняючи наважку в 5 мл піридину і титруючи лугом або кислотою в присутності змішаного індикатора.

Вміст гідроксильної групи (у%) розраховують за формулою:

$$w = \frac{(V_{\text{д.т.}} - V_{\text{т.п.}}) \cdot N \cdot K \cdot M \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

де: $V_{\text{хол.}}$ і $V_{\text{пр.}}$ – об'єм розчину лугу, який пішов на титрування в холостому досліді і на титрування проби, мл; N – нормальність лугу; K – коефіцієнт розчину лугу; M – маса одного моль ОН; m – наважка проби, г.

Якщо проба містить значну кількість води (більше ніж 0,002 моль), необхідно ввести додаткову кількість оцтового ангідриду для забезпечення повного ацетилювання спирту. Вода не впливає на результати розрахунків, але вона руйнує реагент, гідролізуючи його в оцтову кислоту.

Визначенню гідроксильної групи ацетилюванням заважають первинні і вторинні аміни. В умовах визначення вони так легко ацетилюються, так що цим методом можна користуватися також для їх кількісного визначення. Нижчі альдегіди також перешкоджають визначенню гідроксильних груп, вступаючи у взаємодію з оцтовим ангідридом.

Необхідно враховувати, що коли в реакції витрачається весь ангідрид, на титрування повинно піти біля половини тої кількості титранту, що витрачається в холостому досліді. Якщо під час аналізу виявиться, що результат титрування близький до половини результату титрування в холостому досліді, аналіз необхідно повторити з меншою наважкою проби.

Наведену методику можна використовувати можна успішно використовувати для аналізу спиртів від метанолу до октадеканолу, етиленгліколю, гліцеролу тощо. Методика визначення гідроксильної групи біля первинного і вторинного атому карбону одна і та ж. Гідроксильні групи біля третинних атомів карбону реагує з оцтовим ангідридом дуже повільно.

Визначення гідроксильного числа

На практиці часто замість вмісту гідроксильної групи вказують на гідроксильне число. Кількість їдкою калію (у мг), яка еквівалентна тій кількості оцтової кислоти, яка необхідна для ацетилювання 1 г проби, називається гідроксильним числом.

Методика визначення

Реактиви: Ацетилююча суміш (До 25 мл свіжоприготованого оцтового ангідриду додають піридин до об'єму 100 мл. Ацетилюючу суміш ретельно закривають і під час зберігання захищають від світла. Реактив можна зберігати протягом 6 діб, перед використанням суміш збовтувати); індикатор (2,5 г тимолового синього розчиняють у спирті і доводять спиртом до об'єму 100 мл).

Проведення визначення: Точну наважку речовини (залежно від його гідроксильного числа) поміщають в колбу для ацетилювання місткістю 100 мл, додають вказаний в таблиці. IV. об'єм ацетилюючої суміші, сполучають колбу з холодильником і нагрівають впродовж 1 год. на водяній ванні. При цьому колбу занурюють у воду настільки, щоб рівень води у ванні був щонайменше на 2 см вище, ніж рівень реакційної суміші в колбі. Після охолодження до 20°C додають через холодильник 1 мл води і кількісно змивають її в колбу для ацетилювання, ополіскуючи холодильник 5 мл

безводного піридину. Після енергійного перемішування суміш нагрівають ще 10 хв. на водяній ванні і знову охолоджують до 20°C. Крапельки рідини із стінок холодильника і зі шліфа змивають в колбу 5 мл спирту, до якого заздалегідь додають 1 мл розчину індикатора (фенолфталеїну) і спиртовий 5 н розчин їдкого калі до рожевого забарвлення. Суміш титрують 0,5 н спиртовим розчином їдкого калі до появи рожевого забарвлення. У тих же умовах проводять контрольний дослід. Якщо суміш має темне забарвлення, як індикатор додають 10 крапель тимолового синього.

Обчислення результатів: Гідроксильне число (ГЧ) обчислюють за наступною формулою:

$$\tilde{A}_x = \frac{28,055 (V_{\text{ої.}} - V_{\text{і.}})}{m} + \hat{E}_x$$

де: $V_{\text{пр.}}$ – об'єм 0,5 н спиртового розчину їдкого калі, використаного на титрування проби, мл;

$V_{\text{хол.}}$ – об'єм 0,5 н спиртового розчину їдкого калі, витраченого на титрування в контрольному досліді, мл;

m – наважкака речовини, г;

КЧ – кислотне число.

Ацетилювання в присутності перхлоратної кислоти

Розчинні в етилацетаті або піридині в присутності перхлоратної кислоти повністю ацетилюються протягом 5 хвилин за кімнатної температури. Для естерифікації вторинних або просторово екранованих спиртів у піридині необхідно дещо тривалішого часу. Вміст спирту розраховують за різницею результатів холостого титрування і титрування проби розчином гідроксиду натрію.

Методика визначення

Реактиви: оцтовий ангідрид, 2 М в етилацетаті, який містить перхлоратну кислоту (У колбу ємністю 250 мл з притертим корком вносять 150 мл етилацетату, 4 г (2,35 мл) 72%-ної і 8 мл оцтового ангідриду. Розчин витримують 30 хв. за кімнатної температури, охолоджують до 5°C і додають

42 мл оцтового ангідриду); або оцтовий ангідрид, 2 М в піридині, який містить перхлоратну кислоту (У колбу на 50 мл вносять 30 мл піридину, краплями додають 0,8 г (щ,47 мл) 72%-ної перхлоратною кислоти і 10 мл оцтового ангідриду); гідроксид натрію 0,55 М розчин (до 185 мл насиченого водного розчину гідроксиду натрію додають 430 мл води і 5400 мл абсолютного метанолу або метилцелозольву); змішаний індикатор (Змішують 1 частину 0,1%-ного нейтралізованого розчину крезолового червоного і 3 частини 0,1%-ного нейтралізованого розчину тимолового синього); гідрофталат калію.

Проведення визначення: Наважку проби, яка містить 3-4 ммоль/л гідроксильної групи, вносять в колбу з притертим корком ємністю 125 мл і приливають 5 мл 2 М розчину оцтового ангідриду в етилацетаті або піридині. Суміш перемішують до повного розчинення проби. Розчин витримують 5 хв. за кімнатної температури, приливають 1-2 мл води, перемішують і додають 10 мл розчину піридину у воді (3 : 1) і залишають ще на 5 хв. Масу титрують 0,55 М розчином гідроксиду натрію в присутності індикатора; у точці еквівалентності спостерігається перехід забарвлення від жовтого до фіолетового. Розчини темного кольору титрують до рН=9,8 потенціометрично, використовуючи скляний і каломелевий електроди.

Для проведення холостого досліду в колбу вносять 2 мл води, точно 5 мл ацетилюючого розчину, 10 мл суміші піридину і води (3 : 1) і через 5 хв. розчин титрують.

У випадку ацетилювання за присутності перхлоратною кислоти реакційний розчин не слід нагрівати, а розчини після закінчення визначення необхідно швидко знищити.

Під час розробки методики необхідно було встановити оптимальну концентрацію кислоти. Вплив концентрації перхлоратної кислоти на ацетилювання 2-етилгексанолу сумішшю піридину і оцтового ангідриду (1:1) протягом 10 хв. За кімнатної температури ілюструють наступні дані:

НСlO ₄ , М	0,0	0,025	0,05	0,10	0,15
Прореагувало спирту %	81	84	88	98,5	99,8

У випадку співвідношення розчинника і оцтового ангідриду 3:1 0,15 М перхлоратна кислота забезпечує задовільні результати аналізу. У разі 0,30 М розчину кислоти отримують помилкові результати внаслідок зниження концентрації ангідриду в реагенті під дією води, яка вноситься перхлоратною кислотою.

Дослідження багатьох органічних розчинників показало, що найкращим розчинником для оцтового ангідриду є етилацетат. Ацетилювання в ньому проходить швидко і кількісно. Оцтовий ангідрид достатньо стабільний в етилацетаті, вміст ангідриду, який визначили за реакцією з аніліном, знижується за дві неділі тільки на ~5% (під час зберігання реактиву протягом цього часу жовте забарвлення реагента переходить в оранжеве).

Вплив перхлоратної кислоти на ацетилювання спиртів в різних розчинниках ілюструють дані табл.1

Таблиця 2.1

Результати ацетилювання спиртів (4 моль) сумішшю розчинник-оцтовий ангідрид (3:1)

Спирт	Прореагувало спирту, %			
	без кислоти		0,15 НСlO ₄	
	етилацетат	піридин	етилацетат	піридин
Метанол	66	87	100	100
Етанол	25	45	100	100
2,2-Диметил-1-пропанол	17	38	100	95
2-Пропанол	5	10	100	80
Циклогексаном	0	0	100	75
2-Метил-2-пропанол	0	0	70	0
2,6-Диметил-4-гептанол	2	7	100	64

Наведені дані підтверджують, що ацетилювання каталізується і в такому основному розчиннику, як піридин. Але під дією перхлоратної кислоти швидкість ацетилювання значно вища. Кислотний каталіз реалізується значною мірою навіть в піридині, коли основний розчинник присутній в значному надлишку відносно перхлоратної кислоти.

Ацетилювання в середовищі 1,2-дихлоретану

1,2-Дихлоретан як розчинник під час ацилювання переважає етилацетат у багатьох аспектах. Ацетилюючий реактив з дихлоретаном можна готувати без охолодження, хоча під час цього спостерігається легке нагрівання, реактивом можна користуватися вже через годину. У випадку отримання реактиву в етилацетаті необхідне охолодження до 5°C на стадії змішування з перхлоратною кислотою.

Ацетилюючий реактив в дихлоретані практично безбарвний або злегка забарвлений в жовтий колір, етилацетатний реактив має колір від жовтого до жовто-коричневого. Стійкість реактиву в дихлоретані не менше двох місяців, що в 2-3 рази перевищує стійкість етил ацетатного реактива.

Окрім етилацетату 1,2-дихлоретан єдиний розчинник, в якому алкоксисилани кількісно ацетилюються протягом 10 хв.

Методика визначення

Реактиви: оцтовий ангідрид, 1 М розчин в 1,2-дихлоретані, який містить 0,15 н перхлоратну кислоту (У колбу ємністю 500 мл з притертим корком вносять 420 мл дихлоретані, 6,2 мл 72%-ної перхлоратної кислоти і потім повільно за перемішування 55 мл оцтового ангідриду).

Проведення визначення: У колбу з притертим корком ємністю 125 мл вносять піпеткою 10 мл ацетилюючого розчину і наважку проби, яка містить 4-5 мекв гідроксильної групи. Через 5 хв. Приливають 35-40 мл суміші диметилформаміді-піридин-вода (6:3:1), як гідролізуючий реагент. Розчин витримують 10-15 хв., потім додають 5 крапель 1%-ного розчину тимолового синього і титрують 0,55 н спиртовим розчином гідроксиду калію до голубого забарвлення. Аналогічно проводять холосте титрування.

Введення в реакційний розчин диметилформаміді сприяє змішуванню води і дихлоретані, що підвищує також чіткість кінцевої точки титрування.

1.2.2. Естерифікація фталевим ангідридом

Фталоїлювання принципово мало чим відрізняється від ацетилювання. Основна різниця полягає в тому, що ця реакція йде повільніше. Тому реакцію проводять за кипіння зі зворотним холодильником або під тиском. Останній метод дещо простіший і досягається швидше. Звичайно тривалість фталоїлювання складає 1 годину. Для речовин, які реагують з фталевим ангідридом повільніше, попередньо необхідно визначити той мінімальний час, який потрібний для повного фталоїлювання. Реакційну масу після додавання води охолоджують і швидко титрують, щоб не допустити гідролізу фталевих естерів.

Методика визначення

Реактиви: фталевий ангідрид; гідроксид натрію, 0,35 н; піридин; фенолфталеїн, 1%-ний спиртовий. Реактив для фталоїлювання готують розчиненням 20 г фталевого ангідриду в 200 мл піридину; розчин використовують тільки свіжоприготовленим.

Вибір посуду залежить від методу визначення. Реакцію можна проводити за кип'ятіння зі зворотним холодильником або під тиском. В останньому випадку реакція проходить швидше. Для роботи слід використовувати посуд під тиском.

Проведення визначення: У мірну колбу ємністю 50 мл приливають 30-40 мл безводного піридину, зважують і вносять 1-1,5 мл етанолу (для одноатомних спиртів з більшою молекулярною масою наважку збільшують) і знову зважують. Піридином доводять об'єм розчину до мітки.

У посуд для роботи під тиском вносять 25 мл розчину фталевого ангідриду і 10 мл розчину проби. Посудину закривають, поміщають у сушильну шафу на 1 год. Після закінчення витримки тиск обережно знімають і додають 50 мл води. Розчин перемішують, охолоджують і швидко титрують 0,35 н розчином гідроксиду натрію в присутності фенолфталеїну.

Паралельно проводять холостий дослід.

Рожеве забарвлення фенолфталеїну в кінцевій точці титрування спостерігати дуже легко, але в даному випадку визначення це забарвлення до деякої степені маскується жовтим забарвленням розчину. Тобто, замість звичайного переходу забарвлення від безбарвного до рожевого в даній реакційній системі спостерігається поступовий перехід забарвлення від жовтого через коричневе і оранжеве до рожевого. Справжня кінцева точка титрування – перша помітна зміна забарвлення розчину і не потрібно продовжувати титрування до встановлення чітко вираженого рожевого забарвлення. При аналізі сильно зафарбованих розчинів проводять потенціометричне титрування.

1.2.3. Естерифікація піромелітовим діангідридом

ПМДА як реагент для естерифікації поєднує переваги оцтового і фталевого ангідриду. Як і фталевий ангідрид, ПМДА можна використовувати в присутності альдегідів. ПМДА нелеткий, його можна використовувати для визначення спиртів у присутності фенолів, і швидкість реакції з ним співрозмірна зі швидкістю ацетилювання. Тривалість визначення за допомогою ПМДА приблизно така ж, як і для реакцій з оцтовим ангідридом, яка каталізується перхлоратною кислотою, але для закінчення реакції необхідне нагрівання протягом деякого часу.

Методика визначення

Реактиви: піромелітовий діангідрид, 0,5 М розчин (готують розчиненням 100 г ПМДА в 525 мл диметилсульфоксиду і наступній придачі 425 мл піридину); гідроксид натрію 1 н розчин; фенолфталеїн.

Проведення визначення: У колбу вносять 50 мл 0,5 М розчину ПМДА і наважку проби, яка містить 0,010–0,015 екв спирту або аміну. Колбу поміщають на парову ванну і нагрівають 15–20 хв. Потім додають 20 мл води і нагрівають ще 2 хв. Після охолодження розчину до кімнатної температури його титрують 1 н розчином гідроксиду натрію в присутності фенолфталеїну.

Паралельно проводять холостий дослід.

Гідролізований ПМДА під час титрування лугом дає тільки одну точку згину на потенціометричній кривій об'єм-рН. Середина крутизни припадає на рН 9,1–9,2. Це вказує на те, що фенолфталеїн є придатним індикатором. За розрахунком на основі витрати лугу, для досягнення цього значення рН нейтралізуються всі чотири функціональні групи діангідриду.

Спирти, до яких було додано альдегіди в рівній кількості, виявляли без ускладнень.

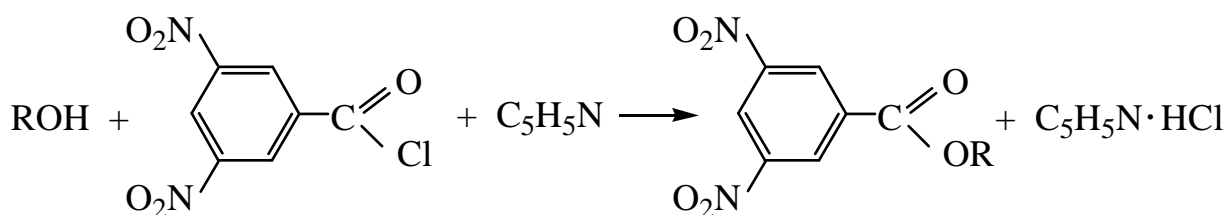
Як розчинник можна також використовувати тетрагідрофуран. За температури кипіння тетрагідрофурану (65°C) реакція естерифікації протікає швидко і кількісно, але можливий викид реакційної маси під час нагрівання. Превагою тетрагідрофурану є те, що він легко випаровується, реакційна маса стає більш концентрованою, і реакція пришвидшується.

1.2.4. Естерифікація хлорангідрідами кислот

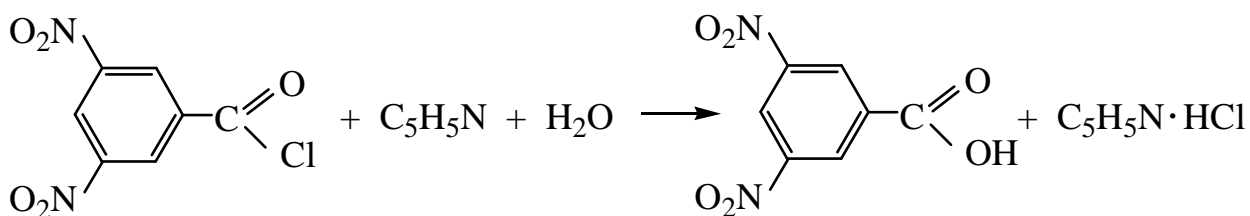
Відомий тільки один хлорангідрид, який може конкурувати з англідрідами як естерифікуючий реагент, для якого стійкість в розчині не відіграє значної ролі. Це 3,5-динітробензоїлхлорид, який вже тривалий час використовується для отримання похідних спиртів з метою ідентифікації.

Для визначення гідроксильних груп надають перевагу англідрідам, завдяки їх стійкості і добрій відтворюваності реакційної здатності реактиву. Але метод з використанням 3,5-динітробензоїлхлориду дозволяє кількісно визначити деякі гідроксильні групи легше, ніж за допомогою англідрідів. Наприклад, цукри і третинні гідроксильні сполуки легше піддаються естерифікації хлорангідрідами, ніж англідрідами.

Реакція 3,5-динітробензоїлхлориду зі спиртом у піридині описується загальним рівнянням:



Надлишок 3,5-динітробензоїлхлориду гідролізується водою:



Хлорид піридинію і динітробензойна кислота титруються гідроксидом тетрабутиламонію одночасно як сильні кислоти, що виражається першим згином потенціометричної кривої. Динітрофенілбензоат титрується як слабка кислота, що відповідає другому згину кривої. Кількість утвореного динітрофенілбензоату є мірилом вмісту органічного гідроксила.

У першій точці еквівалентності реакційна суміш змінює забарвлення з жовтого на рожеве, що можна використовувати для візуального титрування.

Таким чином, вміст гідроксильних груп за реакцією з хлорангідридом можна встановити трьома шляхами: 1) визначення кількості динітробензоїлхлориду, який витрачено на візуальне титрування; 2) потенціометричним титруванням за першою точкою зміни забарвлення; 3) диференціальним потенціометричним титруванням, в якому визначається кількість утвореного динітрофенілбензоату.

Методика визначення

Реактиви: гідроксид тетрабутиламонію, 0,2 н розчин в суміші бензолу і метанолу (7:1); піридин; 3,5-динітробензоїлхлорид, тонко розмелений.

Для приготування розчину гідроксиду тетрабутиламонію в 300 мл метанолу розчиняють 160 г йодиду тетрабутиламонію (можна також використовувати еквімолярну кількість броміду). Розчин охолоджують на льодяній ванні, додають 80 г тонко розмеленого оксиду аргентуму, колбу закривають і періодично перемішують протягом 1 години. Суміш фільтрують через щільний скляний фільтр, ополіскують тричі охолодженим бензолом, промивні води приєднують до фільтрату. Фільтрат розбавляють 2 л бензолу.

Хроматографічну колонку розміром 25×400 мм заповнюють до половини висоти смолою амберліт IRA-400, (ОН⁻)-форма. Через колонку пропускають 2 н розчин гідроксиду натрію до негативної реакції на

гілогенід-іони і промивають дистильованою водою до нейтральної реакції. Потім через колонку пропускають 500 мл метанолу і 500 мл суміші бензолу і метанолу (10:1). Через підготовлену колонку пропускають розчин гідроксиду тетрабутиламонію зі швидкістю 7-10 мл/хв., коли елюент виявить лужну реакцію його збирають у герметичний посуд. Отриманий розчин стабільний не менше 60 діб.

Проведення визначення: Для кожної серії дослідів готують свіжий розчин 3,5-динітробензоїлхлориду, розчиняючи 1,15 г його в 25 мл піридину за слабого нагрівання.

У випадку аналізу рідких зразків у зважену колбу на 10 мл, яка містить 3 мл піридину, вносять пробу з розрахунку ~4 мекв гідроксильної сполуки, зважують і доводять до мітки піридином.

У колбу Ерленмеєра ємністю 125 мл вносять піпеткою 4,0 мл розчину динітробензоїлхлориду і 1,0 мл розчину проби. Колбу щільно закривають і витримують 5-15 хв. За кімнатної температури. Потім в колбу додають 7-10 крапель води.

У випадку аналізу твердих зразків у колбі Ерленмеєра зважують 4 мекв гідроксильної сполуки, додають 4,0 мл розчину динітробензоїлхлориду, витримують 5-15 хв. і додають 5-7 крапель води.

Для проведення холостого досліду в колбу вносять 4,0 мл розчину динітробензоїлхлориду і 5-7 крапель води.

Візуальне титрування. До реакційної суміші додають 40 мл піридину, нагрівають розчин майже до кипіння, охолоджують і титрують 0,2 н розчином гідроксиду тетрабутиламонію до стабільного червоного забарвлення. Під час титрування титр ант і розчин захищають від атмосферної вологи; крім того носик бюретки повин бути занурений в рідину.

Потенціометричне титрування. До реакційної суміші додають 25 мл піридину, нагрівають розчин майже до кипіння, охолоджують і переносять у склянку на 250 мл. Колбу ополіскують двічі по 10 мл піридину і промивні

води приєднують до реакційної суміші. Титрують потенціометрично в атмосфері азоту.

Якщо результат холостого дослідження відомий, титрують тільки до першого згину на потенціометричній кривій. Якщо холостий дослід ще не проведено, титрують, відмічаючи два згини на кривій і для розрахунку вмісту гідроксильних груп беруть різницю між об'ємами титранту, який відповідає першій і другій точці згину.

Для проведення аналізу достатньо 40%-ний мольний надлишок реагента, але через можливий вплив води доцільно проводити визначення з 70-100% надлишком хлорангідрида кислоти.

Феноли неможна визначати за різницею об'ємів титранта, який відповідає двом кінцевим точкам, так як динітробензоатний залишок в них не титрується кількісно.

Механізм реакції, під час якої в кінцевій точці титрування з'являється червоне забарвлення розчину, пов'язаний з утворенням хіноїдних структур.

Червоне забарвлення в кінцевій точці титрування достатньо чітке, але перехід від жовтого забарвлення до червоного не різкий. Спостерігається деякий поступовий перехід від жовтого забарвлення через оранжеве до червоного. За істинну кінцеву точку титрування приймають першу появу чіткого і стійкого червоного забарвлення.

Тривалість реакції залежить від природи спирту і від реакційної здатності динітробензоїлхлориду. Наприклад, динітробензоїлхлорид з одної партії повністю естерифікує пентаеритрит за 10 хв., етанол – за 5 хв.; з іншої, більшість первинних і вторинних спиртів естерифікувалося менше ніж за 1 хв. Максимальним часом реакції ймовірно є 15 хв.

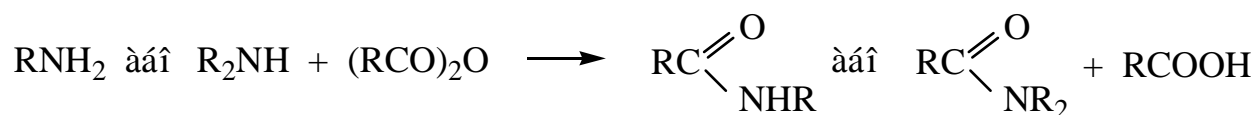
Хоча не всі третинні спирти можуть бути визначені точно, багато з них реагують повністю, і цей метод можна використовувати для аналізу. Для забезпечення повноти проходження реакції час витримки слід збільшити щонайменше до 3 годин (для низькорекційноздатного динітробензоїлхлориду – до 10 годин). Завдяки відмінностям в реакційній

здатності первинних або вторинних і третинних спиртів за відношенням до 3,5-динітробензоїлхлориду виявилось можливим одночасно визначати первинні або вторинні і третинні спирти.

У випадку вмісту у суміші до 40% бензальдегіду він не впливає на результати визначення, тому впливом альдегідів на результати аналізу можна зневажити. Сильно просторово екрановані третинні спирти, наприклад трифенілкарбінол, не перешкоджають визначенню.

2.2. Визначення гідроксильної групи в присутності первинних і вторинних амінів

Первинні і вторинні аміни заважають визначенню гідроксильних груп методом естерифікації. Аміни швидко реагують з ангідридами і тому можуть бути визначені цим методом також.



В пробах гідроксильних сполук, які містять аміни, методами естерифікації, вони визначаються сумарно. Прямим титруванням окремої проби кислотою у водному або неводному середовищі можна визначити аміни. Вміст гідроксильної групи знаходять за різницею аналізів естерифікацією і кислотним титруванням. Слід відмітити, що якщо вміст аміну в суміші збільшується, а гідроксильної сполуки зменшується, тоді різниця результатів ацетилювання і титрування зменшується і це призводить до зменшення точності визначення.

Існує прямий метод визначення гідроксильної групи в присутності аміногрупи. Він ґрунтується на тому, що амідати значно стійкіші ніж естери. Більшість естерів гідролізує повністю до того, як в реакцію вступить помітна кількість амідату. Тому спочатку ацетилюють і гідроксильну, і аміногрупи, потім ангідрид та оцтову кислоту нейтралізують, додаючи точну кількість розчину гідроксиду натрію, і проводять омилення. Надлишок лугу відтитровують.

2.3. Кількісне визначення 1,2-діолів

Гідроксильні групи, зв'язані з сусідніми атомами карбону –CH(OH)-CH(OH)–, можна визначати будь-яким, описаним для гідроксильної групи, методом. За затратами часу фталоїлювання менш зручне, для повного завершення реакції необхідно щонайменше 2 години. Методи, які ґрунтуються на естерифікації, не дозволяють відрізнити ці 1,2-дигідроксисполуки від інших гідроксильовмісних сполук. Для аналізу гліколів є специфічний метод, який ґрунтується на окисненні перйодатною кислотою:



Одиночні гідроксильні групи або такі групи, які не знаходяться біля сусідніх атомів карбону, не окиснюються. Якщо продуктами реакції є формальдегід або мурашина кислота, необхідно враховувати, що ці сполуки повільно окиснюються за кімнатної температури. Більшість амінів також окиснюється перйодатною кислотою.

Методика визначення

Реактиви: окиснюючий реагент (До розчину 5 г перйодатної кислоти HIO_4 в 200 мл води додають 800 мл льодяної оцтової кислоти); тіосульфат натрію, 0,1 н розчин; йодид калію, 20%-ний розчин; крохмаль, 1%-ний розчин.

Проведення визначення: У колбу з притертим корком вносять наважку проби, яка містить 0,5-0,6 ммоль діолу, і 100 мл окиснюючого реагента. Розчин витримують 30 хв. За кімнатної температури (для деяких діолів час витримки 1 година). Потім додають 20 мл розчину йодиду калію і титрують йод тіосульфатом натрію у присутності крохмалю. Паралельно проводять холостий дослід.

Вміст діолу (у%) обчислюють за формулою:

$$w = \frac{(V_{\text{д.т.}} - V_{\text{д.}}) \cdot N \cdot K \cdot M \cdot 100}{m \cdot 2000}$$

де: $V_{\text{хол.}}$ і $V_{\text{пр.}}$ – об'єм розчину тіосульфату натрію, який пішов на титрування в холостому досліді і на титрування проби, мл; N – нормальність розчину тіосульфату натрію; M – молярна маса діолу, г/моль; m – наважка проби.

Для кількісного визначення поліолів окисленням періодатною кислотою використовують два методи: метод нейтралізації (титрування мурашиної кислоти лугом); йодометричний метод (визначення надлишкового періодату і отриманого йодату). Розглянемо другий метод.

Так як відновлення багатоатомних спиртів йде тільки до йодатної кислоти, тоді про наявність надлишкового періодату в кінці реакції можна говорити тільки тоді, коли під час титрування після окиснення йодне число рівне більше $3/4$ витраченого йодного числа. Коли ж після окиснення йодне число розчину проби менше цієї величини, тоді визначення необхідно повторити, відповідно збільшивши кількість періодату:



Методика визначення

Реактиви: для визначення титру періодату 50 мл його 0,1 н розчину підкисляють 4 н розчином сульфатної кислоти, додають йодид калію, і титрують йод 0,1 н розчином тіосульфату натрію з використанням крохмалю в якості індикатора. Об'єм розчину тіосульфату на титрування позначимо a (в мл).

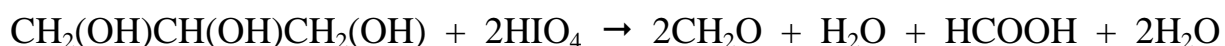
Проведення визначення: До точної наважки багатоатомного спирту, який поміщено в конічну колбу з притертим корком, додають 50 мл 0,1 н розчину періодату калію і підкислюють 5 мл 4 н сульфатної кислоти, закривають колбу і залишають стояти в темному місці 2–3 години. Потім добавляють йодид калію і титрують тіосульфатом натрію. При цьому витрачають b мл тіосульфату натрію ($b > 75\% a$).

Вміст багатоатомного спирту (w в мг) вираховують за формулою:

$$w = (a - b) \cdot F$$

Значення F складають, наприклад, для глюкози 3,1; гліцеролу – 2,3; пентаеритриту 2,05; манніту 1,8.

Часто проба містить не тільки діоли, але і гліцерол. Перйодатна кислота кількісно окислює і діоли, і гліцерол. У цьому випадку можна окремо визначити гліцерол, а потім за різницею найти вміст діолу. В результаті реакції з діолами утворюються тільки альдегіди, а під час взаємодії гліцеролу з перйодатною кислотою утворюється формальдегід і мурашина кислота:



Визначивши мурашину кислоту, можна знайти вміст гліцеролу.

2.4. Аналіз сумішей спиртів

В літературі відсутні відомості про загальний хімічний метод аналізу сумішей гомологічних спиртів або сумішей ізомерних первинних і вторинних спиртів. Метод приведений нижче, ґрунтується на різниці швидкостей реакції спиртів з оцтовим ангідридом. Для вибору оптимального розміру проби, а також для розрахунків результатів аналізу необхідно знати вміст гідроксильної групи. Його визначають методом ацетилювання. Кількість менш реакційного компонента знаходять за різницею.

Методика визначення

Проведення визначення: У мірну колбу ємністю 250 мл вносять наважку проби із загальним вмістом гідроксильної групи 0,05 моля і розбавляють піридином приблизно до 240 мл. Потім піпеткою вносять 10 мл оцтового ангідриду і швидко доливають піридин точно до мітки. Відмічають час. Через певні інтервали часу відбирають піпеткою аліквотні частини розчину (10 мл), вносять їх в колби з притертими пробками і прибавляють по 5 мл води, кожний раз відмічаючи час. Колби витримують не менше 10 хв, тоді титрують 0,1 н спиртовим розчином гідроксиду калію.

Проводять холостий дослід. Для цього в мірній колбі на 250 мл розбавляють 10 мл оцтового ангідриду піридином до мітки; 10 мл одержаного розчину розбавляють 5 мл води, витримують і титрують

розчином лугу. Будують кінетичну криву залежності $\lg (t - x)(a - x)/t$ (x – зменшення концентрації реагента за час t ; a і b – початкова концентрація спирту і ангідриду відповідно). При аналізі суміші двох спиртів одержують кінетичну криву із двох прямолінійних віток. Вміст більш реакційноздатного спирту знаходять екстраполяцією по кінетичній кривій.

Описаний метод аналізу успішно використовують, якщо різниця швидкостей реакції компонентів суміші достатньо велика і на кінетичній кривій одержують чітко розділені прямолінійні відрізки, які відповідають компонентами суміші. Суміші спиртів, для яких ця різниця невелика, виявити не вдалося. Найкращий результат дає мольне співвідношення ангідриду до гідроксилу рівне 2 : 1.

Оскільки швидкість реакції залежить від концентрації двох реагентів, її можна підвищити, збільшуючи концентрацію спирту або ангідриду. Або того і іншого одночасно. Однак якщо швидкість велика, вітки кінетичної кривої можуть бути мало розділені. Концентрації спирту і ангідриду не потрібно вибирати рівними, так як тоді $a = b$ і \lg завжди буде рівний нулю, тому роздільні вітки кривої не вдається одержати. Це буває рідко, так як завжди беруть надлишок реактиву.

Для аналізу сумішей спиртів можна використовувати також реакції спиртів з ізоціанатами. Цим методом були проаналізовані дві різні суміші ізомерних пропанолів. В якості каталізатора застосовували триетилендіамін. Недолік цього методу пов'язаний з присутністю води в реакційній суміші.

Присутність води в оцтовому ангідриді може знизити концентрацію реагенту. При наявності малої кількості води (менше 1% в пробі) реакція протікає швидко, і вода немає суттєвого впливу на форму кінетичної кривої, а тому і на кінцевий результат. Якщо в суміші містяться більше 70% реакційно здатного спирту, кінетична крива недостатньо точна.

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ СЛІДІВ ГІДРОКСИСПОЛУК

3.1. Визначення первинних і вторинних спиртів

Необхідність визначення слідів спиртів у сполуках, які гідролізуються кислотами, зумовила необхідність розробки методу аналізу, який проводили б у лужному середовищі. Динітробензоїлхлорид в піридині швидко реагує з активними атомами гідрогену, причому в деяких неводних середовищах основного характеру утворюються інтенсивно забарвлені іони хіноїдної структури.

Здатність динітробензоїльної групи утворювати забарвлені іони хіноїдної структури дає можливість визначати низькі концентрації речовин. Забарвлення сполуки залежить від природи розчинника і основи, яку використовують. В ацетоні звичайно виникає пурпурове або синє забарвлення, в піридині або диметилформаміді – переважно червоне. У спиртах і ацетоні, забарвлення менш стійке ніж у диметилформаміді.

Використання піридину має подвійну перевагу, а саме, він є чудовим розчинником для спиртів і сприяє реакції зв'язуючи реакційний гідрогенхлорид. Остання обставина має особливе значення, так як в цьому випадку реакція кількісно проходить за 15 хв. За кімнатної температури (з усіма спиртами від C_1 до C_{20}).

Як речовини, які сприяють утворенню забарвлених продуктів, було досліджено кілька основ, у тому числі гідроксид калію, моно- і діаміни та гідроксид тетрабутиламонію. Гідроксид калію зумовлює дуже нестійке забарвлення, а гідроксид тетрабутиламонію і етилендіамін – помірно стійке. Діетиленамін дає забарвлення за витримки 30 хв.; на відміну від інших основ він дає пурпурове забарвлення з максимумом поглинання 415 нм. Найбільш придатний для кольорових реакцій пропілен діамін, забарвлення проявляється швидко і залишається незмінним 3-5 хв., що достатньо для проведення вимірювання.

Методика визначення

Реактиви: 3,5-динітробензоїлхлорид, розчин в піридині (Розчиняють 1 г 3,5-динітробензоїлхлориду в 10 мл перегнаного піридину. Розчин готують безпосередньо перд аналізом).

Проведення визначення: Готують розчин проби в піридині з розрахунку 2-50 мкг гідроксилу в 1 мл. У мірний циліндр ємністю 100 мл з притертим корком вносять 2 мл цього розчину і 1 мл розчину динітробензоїлхлориду. Для проведення холостого досліду в такому ж циліндрі змішують 1 мл розчину динітробензоїлхлориду з 2 мл піридину. Розчин проби і холосту пробу витримують 15 хв. За кімнатної температури, потім додають по 25 мл 2 н хлоридної кислоти, піпеткою вносять по 20 мл гексану, циліндри закривають і енергійно струшують суміші 30 с. Після розшаровування рідини по 2 мл верхнього шару переносять в мірні циліндри ємністю 25 мл (слід запобігати попадання осаду в піпетку). У циліндри доливають по 10 мл ацетону і 0,3 мл 2 н водного розчину гідроксиду натрію, ретельно струшують розчини і залишають на 3-5 хв. За допомогою спектрофотометра визначають оптичну густину розчину проби на довжині хвилі 575 нм, вважаючи поглинання холостої проби нульовим. Якщо забарвлений розчин мутний, перед вимірюванням оптичної густини в нього вносять невеличку порцію хлориду натрію і перемішують. Концентрацію спирту визначають за калібрувальною кривою.

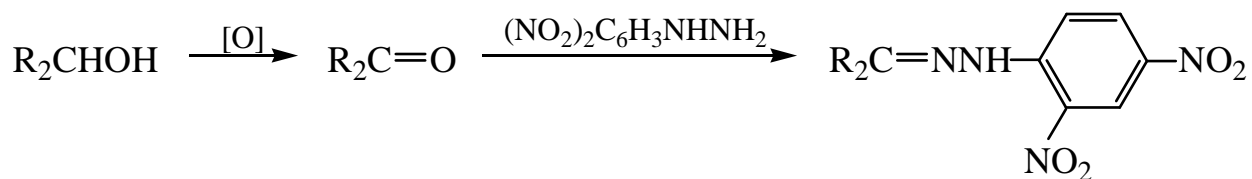
Калібрувальну криву будують за даними, які отримали під час аналізу абсолютного етанолу. Використовуючи значення гідроксильного числа, цю криву можна використовувати під час аналізу різних спиртів. Закон Бугера-Ламберта-Бера виконується до 100 мкг гідроксилу.

Затруднень, які викликані нестійкістю забарвлення, можна запобігти, якщо як реактив використовувати *n*-нітробензоїлхлорид з наступним ультрафіолетовим спектрофотометричним аналізом алкіл-*n*-нітробензоатів. *n*-Нітробензоїлхлорид доступний, володіє високою реакційною здатністю, максимум поглинання алкіл-*n*-нітробензоатів 253 нм. Піридин і *n*-

нітробензоїлхлорид поглинають в такому ж інтервалі довжин хвиль, тому їх необхідно видалити з циклогексанового розчину перед визначенням.

3.2. Визначення вторинних спиртів у присутності первинних

Метод ґрунтується на реакції окиснення вторинних спиртів у кетони. Первинні спирти окислюються в кислоти і тому не перешкоджають визначенню. Аналіз закінчується колориметричним визначенням забарвленого гідразона, який утворюється з кетону і 2,4-динітрофенілгідразину:



Тривалість реакції окиснення спирту в кетони коливаються від 5 до 120 хв. Залежно від будови спирту. В багатьох випадках, щоб запобігти подальшому окисненню кетонів, слід проводити окиснення за 0°C. Оптимальний час окиснення вторинного спирту, який визначається в присутності первинного, залежить від часу, який необхідний для кількісного окиснення обох спиртів: вторинного в кетон і первинного в кислоти.

Кетони, які утворюються під час окиснення більшості спиртів кількісно реагують з 2,4-динітрофенілгідразином протягом 30 хв. Для окиснення ізопропаноламіну необхідно 17 год. (рекомендується реакційну суміш залишати на ніч). Для кожного спирту слід будувати свій калібрувальний графік. Відмінності у чутливості даного методу визначення зумовлені різною чутливістю кольорових реакцій кетонів, що підтверджується калібрувальними кривими. Виявилось, що для кетонів, в яких поряд з карбонільною групою знаходиться метильна, чутливість кольорової реакції вища. Такий же ефект спостерігається і у відповідних спиртів.

Метод аналізу, який ґрунтується на окисненні з наступним колориметричним визначенням гідразона, було успішно випробувано на сумішах вторинних і первинних спиртів. Визначенню вторинних спиртів

даним методом може перешкоджати будь-яка сполука, яка у випадку окиснення перетворюється в карбонільне похідне, стабільне до подальшого окиснення. Більшість кетонів реагують кількісно, і можна ввести поправку, користуючись динітрофенілгідразиновим методом без попереднього окиснення.

Метод також придатний для визначення малих кількостей кетонів у присутності альдегідів, так як останні в умовах аналізу окислюються в кислоти. Зокрема, цей метод було використано для визначення ацетону в ацетальдегіді.

Методика визначення

Реактиви: біхромат калію, 0,3 н кислий розчин (Розчиняють 15 г біхромату калію в 500 мл води і повільно додають 360 мл концентрованої сульфатної кислоти, охолоджують і доводять до 1000 мл дистильованою водою; гіпофосфітна кислота, 50%; метанол; 2,4-динітрофенілгідразин, розчин (Суспендують 0,05 г кристалічного 2,4-динітрофенілгідразина в 25 мл метанолу, додають 2 мл концентрованої хлоридної кислоти, перемішують і доводять до 50 мл метанолом); піридиновий стабілізатор, 80% водний розчин.

Проведення визначення: У три колби ємністю 50 мл вносять по 15 мл розчину біхромату калію. Одна з колб використовується для холостого досліду. В інші колби вносять таку кількість проби, щоб вміст вторинного спирту не перевищував кількості, які приведено в табл. 1.3. Розчини витримують за 0°C.

Таблиця 3.1

Умови реакції окиснення під час визначення вторинних спиртів

Сполука	Вміст в пробі, мг	Час окиснення, хв.	Сполука	Вміст в пробі, мг	Час окиснення, хв.
2-Бутанол	2,92	120	2-Пропанол	1,96	60
3-Гептанол	6,16	60	3-Пентанол	4,06	60

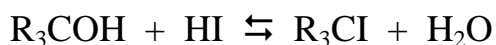
4-Гептанол	5,36	75	2-Октанол	5,47	100
2,5-Гептандіол	1,47	60	4-Октанол	6,66	60
2-Гексанол	3,63	60			

Колби занурюють в льодяні ванни і піпеткою вносять по 1,0 мл розчину гіпофосфітної кислоти. Колби переносять у водяну ванну за 15°C і витримують 15 хв. Вміст колб доводять до мітки метанолом. По 3,0 мл кожного розчину переносять в окремі мірні колби на 50 мл. Колби встановлюють в льодяну ванну і додають по 3,0 мл 4 н розчину гідроксиду калію. За кімнатної температури додають по 3,0 мл динітрофенілгідразину, перемішують і залишають на 30 хв. Потім в колби вносять по 15 мл піридинового стабілізатора, по 3,0 мл розчину гідроксиду калію 10%-вого метанольного і витримують ще 5 хв. Розчини фільтрують через фільтрувальний папір. Вимірюють оптичну густину розчинів за 480 нм в кюветах на 1 см., порівнюючи з холостою пробєю. Концентрацію вторинного спирту визначають за калібрувальною кривою.

Побудова калібрувальної кривої: У мірну колбу на 100 мл вносять 50 мл води і спирт з розрахунку 0,2 мекв, розчиняють і доводять до мітки водою (Якщо спирт погано розчиняється у воді використовують ацетонітрил). Аліквотні частки 5,0; 10,0; 15,0; і 20,0 мл розчину вносять в окремі мірні колби на 100 мл і розбавляють до мітки водою. Далі проводять аналітичні операції і вимірюють оптичну густину кожного еталонного розчину (5 мл), як вказувалося вище. Будують калібрувальну криву залежності оптичної густини розчину від кількості спирту.

3.3. Визначення третинних спиртів за присутності первинних і вторинних

Третинні спирти можна визначати за їх реакціями з йодидною кислотою з утворенням третинних алкілгалогенідів:



Протіканню реакції до кінця сприяє вилучення третинного алкіл йодиду органічним розчинником. Реакція протікає швидко. Третинні алкілйодиди визначаються за характерним для них поглинанням в ультрафіолеті за 268 нм.

Третинні спирти до C_{10} можуть бути визначені в інтервал концентрацій від кількох ppm до 50% у присутності різних речовин, які здатні окислюватися, у тому числі первинних і вторинних спиртів.

Методика визначення

Реактиви: йодидна кислота, 50-55%-ова.

Проведення визначення: У герметичну колбу вносять пробу, яка містить не більше 0,08 ммоль третинного спирту, і розбавляють її до 25 мл циклогексаном. У випадку аналізу водних сумішей в колбу вносять 100-200 мг проби і приливають до 25 мл циклогексану. Потім додають 3 мл йодидної кислоти і перемішують 3 хв. Вміст колби переносять у ділильну лійку, колбу ополіскують 10 мл води і зливають воду в ділильну лійку. Суміш перемішують, дають відстоятися і зливають водний шар. До органічного шару додають 10 мл 1 М розчину гідроксиду натрію, 3 краплі гідрогенпероксиду і перемішують до зникнення забарвлення йоду. Частину циклогексанового шару переносять в кювету 1 см і вимірюють оптичну густину за 240-300 нм і порівнюючи з холостою пробєю. Концентрацію третинного спирту визначають за калібрувальною кривою.

Побудова калібрувальної кривої: Для побудови калібрувальної кривої від 0 до 0,04 ммоль спирту розбавляють 25 мл циклогексану і далі проводять операції як описано вище. Будують графік залежності оптичної густини розчину від кількості спирту (в ммоль).

Якщо проба містить такі сполуки, як, наприклад, пропанони з групою – $COCH_3$, як реактив необхідно використовувати йодидну кислоту, яка не містить вільного йоду, щоб запобігти утворення йодоформу. Протягом 2 хв. 2-метил-2-пропанол зазнає повне перетворення, тоді як 1-бутанол і 2-бутанол вступають в реакцію тільки на 2-3%. Тобто, третинні спирти можна

визначати в присутності порівняно високих концентрацій первинних і вторинних спиртів.

Розділ 4

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА МЕТОДИ АНАЛІЗУ ОКРЕМИХ СПИРТІВ ТА ГЛІКОЛІВ

4.1. Метиловий спирт, метанол



Мол. маса 32,0

Безбарвна рідина. $t_{\text{топл.}}$ - 97°C ; $t_{\text{кип.}}$ $64,5^\circ\text{C}$; ρ_4^{20} 0,792; n 1,329. Горить блідо-голубим полум'ям, що не коптить. Змішується в усіх співвідношеннях з водою і багатьма органічними розчинниками. З хлоридом кальцію дає сполуку $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (шестигранні пластинки), з оксидом барію – сполуку $\text{BaO} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. У цих і подібних сполуках метиловий спирт грає роль "кристалізаційного спирту". Метиловий спирт отруйний. Метиловий спирт за запахом і смаком майже не відрізняється від етилового.

3.1.1. Виявлення метилового спирту

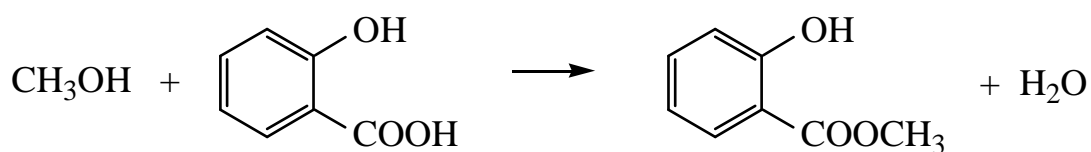
Перш ніж шукати метиловий спирт в розбавлених водних розчинах, їх заздалегідь необхідно збагатити методом фракційної перегонки. Перегонку слід вести повільно за ефективного охолодження пари, щоб уникнути втрати метилового спирту.

Наявність метилового спирту можна виявити реакцією з саліциловою кислотою.

Реакція утворення метилового естеру саліцилової кислоти

Методика виявлення

Проведення аналізу. У пробівку вносять 1 мл дистиляту чи іншого досліджуваного розчину, додають 0,03-0,05 г саліцилової кислоти і 2 мл концентрованої сульфатної кислоти, потім суміш обережно нагрівають на полум'ї пальника.



За допомогою цієї реакції можна виявити 0,3 мг метилового спирту в пробі. Ця реакція не специфічна, оскільки за даних умов етиловий спирт утворює з саліциловою кислотою етиловий естер, запах якого нагадує запах метилового естеру саліцилової кислоти.

Виявлення метилового спирту після його окиснення

Для окиснення метилового спирту в формальдегід використовують перманганат калію або інші окисники.



Під час взаємодії іонів мангану з надлишком перманганату калію може утворюватися оксид мангану(IV):



Для зв'язування надлишку перманганату калію і оксиду мангану(IV) додають сульфід натрію або інші відновники (гідросульфід натрію, щавлеву кислоту тощо).

Після окиснення метилового спирту до формальдегіду останній визначають за допомогою реакцій з хромотроповою кислотою, фуксинсульфітною кислотою і резорцином. Специфічною на метиловий спирт є реакція з хромотроповою кислотою. Не дають цієї реакції етиловий, пропіловий, бутиловий, аміловий та ізоаміловий спирти.

Виявлення формальдегіду з використанням хромотропної кислоти

Методика виявлення

Проведення аналізу. До однієї краплі досліджуваного спирту додають краплю води, краплю розбавленої фосфатної кислоти (1:20), краплю розчину перманганату калію (1:20), і залишають суміш на 1хв. Потім краплями додають розчин гідросульфиту натрію (1:20) до зникнення забарвлення перманганату. Якщо залишається коричневе забарвлення, то до реакційної суміші додають ще одну краплю розбавленої фосфатної кислоти. До безбарвного розчину приливають 5 мл свіжоприготовленого розчину 50 мг хромотропової кислоти (1,8-дигідроксінафталін-3,6-дисульфокислоти) в 100 мл 75%-вої сульфатної кислоти і нагрівають на водяній ванні за 60°C

протягом 10 хв. У присутності метилового спирту з'являється фіолетове забарвлення.

Таку ж реакцію дає і аміловий спирт. Під час проведення цієї реакції з однією краплею етилового спирту, що містить лише 0,5% метилового спирту, фіолетове забарвлення чітко видно протягом 1 хв.

Виявлення формальдегіду з фуксинсульфітною кислотою (реакція Деніже, змінена Гассе).

Випробування проводять з дистилятом, отриманим із спиртних напоїв, есенцій і т. д.

Методика виявлення

Проведення аналізу. У широкій пробівці обробляють 0,25 мл дистиляту 0,2 мл концентрованої сульфатної кислоти і 5 мл 1%-вого розчину перманганату калію. Після перемішування залишають на 2 хв.; Потім приливають 1 мл 8%-вого розчину щавлевої кислоти, за охолодження додають 1 мл концентрованої сульфатної кислоти і після знебарвлення розчину 5 мл реактиву Шіффа - фуксинсульфітної кислоти. Абсолютно бездоганні результати виходять лише у разі використання чистого парафуксину, краще всього того, який застосовується для бактеріологічних цілей. Розчиняють 1 г фуксину в 1 л води, додають 25 г кристалічного сульфату натрію і 15 мл концентрованої хлоридної кислоти (ρ 1,18 г/см³). Розчин має бути безбарвним .

Виявлення формальдегіду реакцією з фенілгідрaziном

Вихід формальдегіду під час окиснення метилового спирту хромовою сумішшю підвищується від 3-10 до 33% у разі використання в 3 рази меншої кількості окисника порівняно з потрібним для окиснення спирту до мурашиної кислоти .

Методика виявлення

Проведення аналізу. Пробу, що містить метиловий спирт, змішують з охолодженою сумішшю рівних об'ємів 10%-вого розчину хромової кислоти і концентрованої сульфатної кислоти і за перемішування нагрівають зі

зворотним холодильником до 50°C, доки суміш, спочатку коричнева, потім зелена, не стане синюватою.

Розчин переганяють, збираючи три фракції об'ємом 5, 10 і 15 мл, з яких перша містить неокислений метиловий спирт, а друга і третя - формальдегід. Щоб виявити формальдегід, до 1 мл другої або третьої фракції додають декілька крапель 1%-вого розчину гідрохлориду фенілгідразину, 5%-вого розчину гексаціаноферату(III) калію і 2 мл 10%-вого розчину їдкого натру. Поява фуксиново-червоного забарвлення вказує на присутність формальдегіду і, отже, метилового спирту.

3.1.2. Кількісне визначення

Фотометричне визначення метилового спирту із застосуванням

хромотропової кислоти

Методика визначення

Реактиви: розчин перманганату калію в фосфатній кислоті (0,1 г-екв перманганату калію розчиняють в 60 мл води і доводять до 100 мл 1 М розчином фосфатної кислоти. Розчин має бути свіжоприготовленим.); розчин щавлевої кислоти в сульфатній кислоті (6,3 г чистої щавлевої кислоти і 10 г концентрованої сульфатної кислоти доводять водою до 100 мл); розчин хромотропової кислоти (1,5 г натрієвої солі хромотропової кислоти розчиняють у воді в мірній колбі на 100 мл і доводять об'єм до мітки); сульфатна кислота (змішують 1 об'єм води з 3 об'ємами концентрованої сульфатної кислоти).

Проведення визначення: Досліджувану пробу (що містить 0,5-5 мг метилового спирту) змішують з 2 мл 25%-вого водного етилового спирту і розбавляють водою до 10 мл. Відбирають 2 мл цієї суміші в градуйовану пробівку на 20 мл, що містить точні 5 мл розчину перманганату калію і фосфатної кислоти. Після змішування енергійно струшують, через 15 хв. додають ще 2 мл розчину щавлевої і сульфатної кислот і знову перемішують. Оскільки незабаром починається сильне виділення вуглекислого газу, корок виймають і закривають колбу нещільно. Розчин, що знебарвився, доводять

водою точно до 10 мл, перемішують, відбирають піпеткою 1 мл в пробівку з притертим корком і додають 1 мл свіжоприготовленого розчину хромотропової кислоти. Потім з бюретки повільно додають краплями 8 мл сульфатної кислоти. Після ретельного перемішування розчин нагрівають на водяній ванні за 60°C протягом 15 хв., потім пробівку охолоджують, занурюючи у холодну воду. Вимірюють оптичну густину отриманого забарвленого розчину за 570 нм у кюветі з товщиною шару 1 см за відношенням до розчину порівняння.

Приготування розчину порівняння: Для приготування 2 мл 25%-вого етилового спирту доводять водою до 10 мл, відбирають 2 мл і обробляють далі так само, як аналізовану пробу.

Побудова калібрувальної кривої: Калібрувальну криву будують за стандартними розчинами. Для цього до 0,5 мл (точна наважка) безводного абсолютно чистого метилового спирту додають воду до 500 мл. Піпеткою відбирають зростаючі кількості отриманого розчину - від 0,5 до 5 мл - у пробівки, додають по 2 мл 25%-вого етилового спирту, доводять до 10 мл, відбирають 2 мл і обробляють далі так само, як вказано вище.

За калібрувальною кривою знаходять вміст метилового спирту в 10 мл його 5%-вого розчину в етиловому спирті.

4.2. Етиловий спирт, етанол



Мол. маса 46,1

Безбарвна рідина. $t_{\text{топл.}}$ - 114°C; $t_{\text{кип.}}$ 78°C; ρ_4^{20} 0,789; n 1,362. Горить блідо-голубим полум'ям. Гігроскопічний, змішується з водою у будь-яких співвідношеннях, є хорошим розчинником органічних речовин, розчиняє також деякі неорганічні солі, наприклад йодид калію, хлорид і йодид меркурію(II) та ін. З деякими солями (хлоридом кальцію, нітратом магнію) утворює кристалічні сполуки. Переганяється з водяною парою.

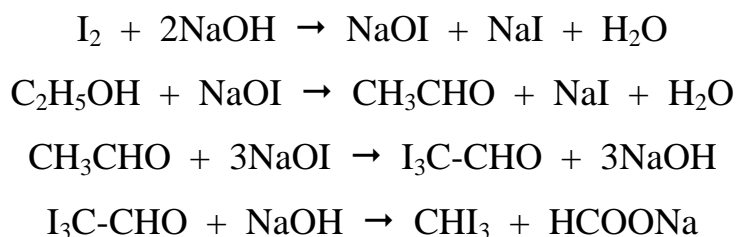
При змішуванні етилового спирту з водою відбувається стискування, яке супроводжується виділенням теплоти; 52 мл спирту і 48 мл води дають за 20°C не 100, а тільки 96,3 мл суміші.

4.2.1. Виявлення етилового спирту

Для виявлення етилового спирту в дистилатах використовують якісні реакції.

Реакція утворення йодоформу.

Під час нагрівання етилового спирту з розчином йоду і лугом утворюється йодоформ:



Методика виявлення

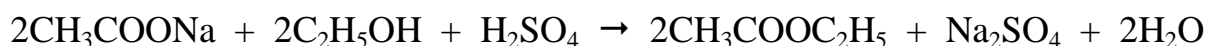
Проведення аналізу: У пробівку вносять 1 мл досліджуваного розчину і 2 мл 5%-вого розчину гідроксиду або карбонату натрію. До суміші краплями додають 1%-вий розчин йоду в 2%-вому розчині йодиду калію до появи слабо-жовтого забарвлення. Потім суміш кілька хвилин нагрівають на водяній ванні. У разі відносно великих кількостях етилового спирту в пробі утворюються жовті кристали йодоформу ($t_{\text{топл.}} - 120^\circ\text{C}$), у формі шестикутників та зірочок. Йодоформ який легко розпізнати за характерним запахом.

Межа виявлення - 0,04 мг етилового спирту в 1 мл розчину. Ця реакція неспецифічна на етиловий спирт. Її дають ацетон, ацетальдегід, молочна кислота тощо.

Реакції естерифікації

Для естерифікації етилового спирту застосовують ацетат натрію і хлористий бензоїл.

1. Реакція утворення етилацетату. Етиловий спирт з ацетатом натрію за наявності сульфатної кислоти утворює оцтовоетиловий естер:

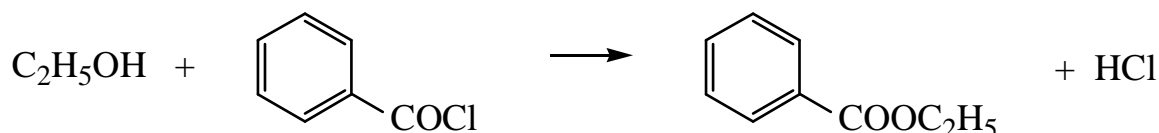


Методика виявлення

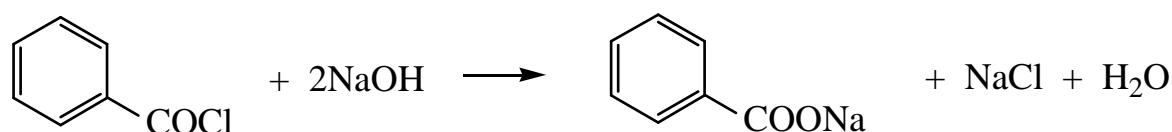
Проведення аналізу: У пробівку вносять 1 мл досліджуваного розчину і 0,1 г висушеного ацетату натрію, потім обережно краплями додають 2 мл концентрованої сульфатної кислоти. Суміш нагрівають на полум'ї пальника (краще нагрівати на гліцериновій ванні) до виділення бульбашок газу. Виникнення специфічного запаху оцтовоетилового естеру свідчить про наявність етилового спирту в досліджуваному розчині.

Межа виявлення – 15 мкг етилового спирту в 1 мл розчину.

2. Реакції утворення етилбензоату . Під час взаємодії етилового спирту з бензоїлхлоридом утворюється етилбензоат:



Надлишок бензоїлхлориду, який має неприємний запах і заважає розпізнанню запаху етилбензоату, усувають додаванням розчину луку:



Методика виявлення

Проведення аналізу: До 1 мл досліджуваного розчину додають 1-2 краплі бензоїлхлориду. Збовтуючи суміш, до неї додають краплями 10%-вий розчин гідроксиду натрію до зникнення задушливого запаху бензоїлхлориду. Поява запаху етилбензоату свідчить про наявність етилового спирту в пробі. Запах краще відчувається після нанесення кількох крапель реакційної суміші на клаптик фільтрувального паперу.

Реакція утворення ацетальдегіду та його виявлення

Етиловий спирт окиснюється дихроматом калію, перманганатом калію та іншими окисниками до ацетальдегіду:



Методика виявлення

Проведення аналізу: До 1 мл досліджуваного розчину додають 10%-вий розчин сульфатної кислоти до кислої реакції середовища (за лакмусом). До суміші краплями додають 10%-вий розчин дихромату калію до появи оранжево-червоного забарвлення. Суміш залишають на кілька хвилин за кімнатної температури. Побічна реакція утворення оцтової кислоти знижує чутливість реакції виявлення ацетальдегіду.

Ацетальдегід, який утворюється під час окислення етилового спирту, можна виявити за допомогою реакції з нітропрусидом натрію і морфоліном. Для цього 2-3 краплі розчину, що містить ацетальдегід, наносять на фільтрувальний папір і додають краплю реактиву (свіжоприготована суміш однакових об'ємів 20%-вого водного розчину морфоліну і 5%-вого водного розчину нітропрусиду натрію). За наявності ацетальдегіду в розчині виникає синє забарвлення. Межа виявлення – 1 мкг ацетальдегіду в пробі.

Пробу можна провести з використанням індикаторного паперу. Досліджувана речовина і суміш біхромату з сульфатною кислотою поміщають у пробівку і нещільно закривають ватним тампоном. На нього накладають складену в декілька разів смужку фільтрувального паперу, тільки що просочену 50%-вим розчином піперазину (піперидину) або чистим піперидином і 1%-вим розчином нітропрусиду натрію. У разі тривалого кип'ятіння проби папір набуває синьо-фіолетового забарвлення внаслідок утворення ацетальдегіду.

Якщо можна чекати утворення лише слідів ацетальдегіду, то краще всього проводити реакцію в пробівці, яка закрита корком зі вставленим в нього скляною трубкою. Трубка повинна мати кулясте розширення, а на кінці відтягнута в капіляр. Тоді пара, що виходить з пробівки, перед контактом з індикаторним папером охолоджуватиметься, і сліди ацетальдегіду вдасться виявити.

4.2.2. Кількісне визначення

За густиною дистилляту

Кількісне визначення спирту в розчинах ґрунтується на відгоні спирту. Приймачем служить пікнометр на 50 мл (за необхідності з капілярною воронкою).

Методика визначення

Проведення визначення: Поміщають в круглодонну колбу таку кількість досліджуваної рідини, в якій міститься 5-10 г етилового спирту. Доводять водою до 100 мл, додають декілька "кипілок" і нагрівають до кипіння. Відганяють 40-45 мл, дистилат охолоджують до 20°C, розбавляють водою з тією ж температурою до мітки і визначають густина. За табличними даними визначають вміст етилового спирту в сумішах з водою.

Досліджувані проби не повинні, звичайно, містити окрім спирту ніяких інших рідин, що випаровуються за температури кипіння води. Оскільки у вині завжди присутня невелика кількість летких кислот, тоді доводиться або нейтралізувати їх перед перегонкою, або після визначення густини відтитрувати дистилат 0,1 н розчином їдкого калі (індикатор - фенолфталеїн). Число мл розчину їдкого калі, витраченого під час титрування, множать на 0,000018 і віднімають отриману величину зі знайденої густини дистилляту.

Рефрактометричне визначення

Для кількісного визначення етилового спирту можна використовувати рефрактометрію. Описаний спосіб швидкого визначення вмісту спирту в спиртних напінках, косметичних препаратах і інших рідинах, ґрунтується на тому, що для очищення досліджуваної проби її насичують карбонатом калію, таким чином висолують спирт і екстрагують його бензолом. Показник заломлення суміші бензолу з етиловим спиртом вимірюють на рефрактометрі, і потім за калібрувальною кривою визначають вміст спирту.

Спектрофотометричне визначення етилового спирту

Методика визначення

Проведення визначення: Досліджувану пробу, що містить від 0,2 до 2 мг етилового спирту, поміщають у колбу місткістю 50 мл з конусним шліфом діаметром 14,5 мм і розбавляють водою до 10 мл. Для наступної перегонки сполучають цю колбу з насадкою Кляйзена, через отвір якої вставляють трубку для введення азоту. Насадку Кляйзена сполучають з прямим холодильником. Алонж з відводом сполучають з охолодженою у льоді колбою-приймачем, що містить 1 мл води. Для повного поглинання ацетальдегіду підключають другий приймач, який містить також 1 мл води, і охолоджують так само. У процесі перегонки через установку пропускають повільний потік азоту (близько 40 бульбашок за хвилину). Швидкість нагрівання регулюють таким чином, щоб протягом 15 хв. рівномірно відганялося 5 мл рідини. Перегонку проводять після попереднього додавання 1 мл хромової суміші (60 г біхромату калію, 50 г концентрованої сульфатної кислоти і 600 г води) і 5 мл 4 н сульфатної кислоти. Вміст обох приймачів сполучають і розбавляють до 10 мл. Додають 0,5 мл свіжоприготованого розчину нітропрусиду натрію (4 г в 100 мл) і 1,5 мл 25%-вого розчину гідрату піперазину, енергійно перемішують протягом 30 с, і через 3 хв., або протягом цих 30 с до досягнення максимуму, вимірюють оптичну густину за 560 нм в кюветі з товщиною шару 1 см.

Побудова калібрувальної кривої: Калібрувальну криву будують за стандартним розчином, що містить 0,195 г етилового спирту в 1 мл. У перегонну колбу поміщають від 1 до 10 мл стандартного розчину, розбавляють до 10 мл, і далі проводять дослід за приведеною вище методикою.

4.3. Ізопропіловий спирт, 2-пропанол



Мол. маса 60,0

Безбарвна рідина із слабким спиртовим запахом. $t_{\text{топл.}}$ - 86°C ; $t_{\text{кип}}$ $82,4^{\circ}\text{C}$; ρ_4^{20} 0,785; n 1,3776. Змішується з водою, етиловим і метиловим спиртами, ацетоном, петролейним ефіром, бензолом і іншими органічними розчинниками.

4.3.1. Виявлення 2-пропанолу

Проба Бема і Бодендорфа.

Методика виявлення

Проведення аналізу: Декілька крапель досліджуваної рідини змішують з 2 мл етилового спирту. Під шар цієї суміші вводять розчин 200 мг *m*-нітробензальдегіду в 10 мл концентрованої сульфатної кислоти і нагрівають на гарячій водяній ванні протягом 1 хв. За присутності ізопропілового спирту утворюється карміново-червоне кільце, причому поступово забарвлюється увесь нижній шар.

У разі використання цієї реакції для аналізу настоянок з 10 г рідини відганяють 7 мл. Розбавляють 2 мл дистиляту 4 мл води, протягом 30 с і збовтують з 200 мг фармакопейного активного вугілля і фільтрують.

У випадку аналізу спиртових напоїв 2 мл рідини змішують з 4 мл разбавленої сульфатної кислоти, протягом 30 с збовтують з 200 мг активного вугілля і фільтрують. Відбирають 2 мл фільтрату, отриманого в цьому або попередньому досліді, вводять під шар декілька мілілітрів свіжоприготованого 1%-вого розчину *m*-нітробензальдегіду в концентрованій сульфатній кислоті нагрівають на гарячій водяній ванні протягом 1 хв.

Проба Аутерхофа

Методика виявлення

Проведення аналізу: Декілька мілілітрів досліджуваного спирту або дистиляту, отриманого із спиртового напою, розбавляють водою до вмісту спирту близько 20%. Для видалення вищих спиртів, ефірних олій і інших домішок струшують з 200-300 мг фармакопейного активного вугілля. Відбирають декілька мілілітрів фільтрату і вводять під шар його декілька мілілітрів 1%-вого розчину *n*-диметиламінобензальдегіду в концентрованій

сульфатній кислоті. У присутності ізопропілового спирту утворюється яскраве червоно-фіолетове кільце і поступово увесь нижній шар набуває червоного забарвлення.

На присутність ізопропілового спирту вказує тільки чистий червоно-фіолетовий колір, який повинен з'являтися негайно ж або протягом 2-5 хв. Після тривалої витримки (15-20 хв.) у присутності пропілового спирту з'являється коричневе забарвлення. Вищі спирти відразу ж дають коричнево-червоне забарвлення, тому перед аналізом досліджувану рідину обов'язково слід переганяти.

Відкриття ізопропілового спирту після окиснення до ацетону з

нітропрусидом натрію

Методика виявлення

Проведення аналізу: У перегонну колбу поміщають 2 г досліджуваної суміші спиртів, 3 г сухого дихромату калію і 35 мл розведеної сульфатної кислоти, негайно сполучають з насадкою і відганяють 2 мл в маленький мірний циліндр. До дистилляту додають 8 мл 10%-вого водного амоніаку, 2 г хлориду амонію і, коли ця сіль розчиниться, 5 крапель свіжоприготовленого 2,5%-вого розчину нітропрусиду натрію. Якщо ізопропілового спирту більше 1%, негайно ж з'явиться фіолетове забарвлення, стійке протягом декількох годин. У випадку менших кількостей ізопропілового спирту забарвлення з'являється лише через декілька хвилин. Ацетальдегід не дає забарвлення.

Ця реакція була уперше запропонована Ре і надалі перевірена Бемом і Бодендорфом. Інтенсивність забарвлення, як виявилось, залежить від вмісту хлориду амонію і значення рН.

Вищі аліфатичні спирти

Суміші вищих аліфатичних спиртів (стеаринового, цетилового) з алкілсульфатами натрію (цетилсульфатом, стеарилсульфатом) застосовуються у фармації як емульгатори. Вони є білою або жовтуватою

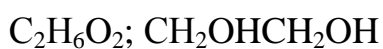
схожою на віск масою із слабким приємним запахом і смаком, у розтопленому стані утворюють з водою стійку емульсію типу "масло у воді".

4.4.1. Виявлення спиртів

Аліфатичні спирти розділяються на пластинках з кизельгулом, просоченим вазеліновим маслом, в системі розчинників ацетон-вода (9:1 або 75:25). Реагентом для виявлення і ідентифікації служить 10%-вий розчин фосфорномолібденової кислоти в спирті .

Приготування пластинок з кизельгулом, просоченим вазеліновим маслом. Перемішують 30 г кизельгулу з 65 мл води, суспензію наносять на 5 пластинок розміром 20×20 см і на 20 пластинок 5×20 см так, щоб товщина шару складала 0,25 мм. Після короткочасного висушування на повітрі адсорбент активують шляхом нагрівання за 110°C протягом 1 год. Після охолодження пластинки поміщають в камеру для тонкошарової хроматографії і просочують 10%-вим (за об'ємом) розчином вазелінового масла в петролейному ефірі. Після того, як фронт розчинника досягне верхнього краю пластинки, її витримують в камері ще 30 хв. Потім пластинку виймають з камери і видаляють надлишковий розчинник в струмені теплого повітря. Позначають верхній край пластинки і під час хроматографування розташовують пластинку так само.

4.5. Етиленгліколь, гліколь



Мол. маса 62,1

Безбарвна масляниста рідина, солодка на смак. $t_{\text{топл.}} -11,2^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} 197,5^\circ\text{C}$; $\rho 1,1131$. З водою змішується в будь-яких співвідношеннях; важко розчинний в ефірі, легко – в спирті.

Моноацетат гліколю: $t_{\text{кип.}} 182^\circ\text{C}$; змішується з водою. Діацетат гліколю: $t_{\text{кип.}} 186^\circ\text{C}$; розчиняється в 7 ч. води.

4.5.1. Виявлення етиленгліколю

Відкриття у вигляді щавлевої кислоти

Методика виявлення

Проведення аналізу: У пробівці нагрівають 1 мл досліджуваної проби з 0,5 мл 25%-вої нітратної кислоти лише до початку реакції, що виявляється за утворенням бульбашок газу і бурої пари. Реакція закінчується без подальшого нагрівання, і тільки у кінці пробівку ще раз обережно нагрівають. Потім дають охолонути, додають декілька крапель фенолфталеїну і краплями 50%-вий розчин їдкою натру до лужної реакції, після чого – оцтову кислоту до кислої реакції. Якщо розчин виходить не зовсім прозорим, його необхідно відфільтрувати. Додають 1-2 мл 50%-вого розчину хлориду кальцію. Значне помутніння розчину або утворення осаду вказує на присутність у пробі етиленгліколю і його похідних. У фільтраті, отриманому після відділення осаду оксалату кальцію, можна виявити мурашину кислоту.

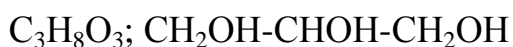
Гліцерол цієї реакції не дає.

Проба з кодеїном

Методика виявлення

Проведення аналізу: До 2 крапель досліджуваної речовини додають близько 20 мг кодеїну і 4 краплі концентрованої сульфатної кислоти і дуже обережно нагрівають. У присутності гліколю суміш забарвлюється в червоно-фіолетовий, а у присутності гліцеролу - в інтенсивний коричневий колір. Червоно-фіолетове забарвлення, характерне для гліколю, поступово переходить в брудно-фіолетове. Забарвлення, отримане за присутності гліцеролу, переходить в зелене, потім в синє і, нарешті, в коричневе.

4.6. Гліцерол (пропантриол)



Мол. маса 92,1

Безбарвна сиропоподібна прозора, дуже гігроскопічна нейтральна рідина, солодка на смак. $t_{\text{кип.}}$ 290°C; ρ 1,2613; n 1,4746. Товарний гліцерол

містить 84-88% основної речовини (ρ 1,219-1,230; n 1,449-1,455). Розчиняється в будь-яких співвідношеннях у воді, спирті і в суміші спирту з ефіром, не розчиняється в ефірі і хлороформі. Безводий гліцерол під час охолодження нижче 0°C поступово застигає, утворюючи ромбічні пластинки, які топляться за 17°C .

Моноацетат гліцеролу; моноацетин: $t_{\text{кип.}}$ 131°C за 3 мм рт. ст. ρ 1,2057. Діацетат гліцеролу, діацетин; $t_{\text{кип.}}$ 260°C ; ρ 1,1780. Триацетат гліцеролу триацетин; $t_{\text{кип.}}$ 258°C ; ρ 1,1607. Усі вони є рідинами, добре розчинними у воді, за винятком триацетину. Триацетин розчиняється у воді в співвідношенні 6:100 (за масою), зі спиртом змішується в будь-яких співвідношеннях. Моностеарат гліцеролу: суміш моностеарату і монопальмітату гліцеролу – біла, воскоподібна маса або пластівці із запахом, який нагадує запах жирів; $t_{\text{топл.}}$ вище 55°C ; не розчиняється у воді, розчинний в бензолі, ефірі, ацетоні, жирах, спирті (за нагрівання). У герметично закритій посуді стійкий під час зберігання протягом 6 міс. Незалежно від упаковки додавання 0,02-1% бутилгідрокситолуолу або пропілового етеру галової кислоти дозволяє збільшити термін зберігання до одного року.

4.6.1. Виявлення

Виявлення у вигляді акролеїну.

У випадку швидкого нагрівання чистого гліцеролу або гліцеролу, до якого заздалегідь доданий гідросульфат калію утворюється акролеїн.

Методика виявлення

Проведення аналізу: Одну краплю проби, що містить гліцерол, змішують в тугоплавкій пробівці з гідросульфатом калію. Отвір пробівки накривають смужкою фільтрувального паперу, який змочено свіжоприготованим 1%-вим розчином нітропрусида натрію, до якого додана одна крапля піперидину. За присутності гліцеролу під час нагрівання суміші папір забарвлюється в синій колір.

Реакцію з нітропрусидом натрію можна використовувати і для мікрохімічного відкриття гліцеролу, оскільки забарвлення добре помітне навіть за вмісту гліцеролу не більше 0,1 мг.

Для виявлення гліцеролу у присутності етилового спирту декілька крапель досліджуваної рідини поміщають в маленьку пробівку (завдовжки 7 см, діаметром 1 см) і спочатку, як описано в методиці аналізу спирту, ідентифікують ацетальдегід, що утворюється із спирту. Потім упарюють насухо, до осаду додають бісульфат калію і за приведеною вище методикою досліджують на здатність до утворення акролеїну.

Акролеїн можна виявити і за допомогою реактиву Шиффа. Якщо отвір пробівки накрити смужкою фільтрувального паперу, змоченою фуксинсульфатною кислотою, то вона забарвлюється в червоний колір.

Окиснення до дигідроксіацетону

Бромна вода при нагріванні окислює гліцерол до дигідроксіацетону, який можна виявити в дуже малих кількостях за допомогою різних кольорових реакцій і методів осадження .

Методика виявлення

Проведення аналізу: Поміщають в пробівку 2 краплі досліджуваного розчину, пробівку наповнюють парами бромю, закривають, наприклад, заплавленною воронкою і нагрівають при 85-90°C протягом 10 хв. Потім пробівку відкривають і нагрівають в тих же умовах для видалення надлишку бромю. Для цієї мети можна також додати кристали сульфату натрію. За ефективного охолодження додають краплями 2-3 мл концентрованої сульфатної кислоти, додають кілька кристалів *n*-гідроксибензойної кислоти і нагрівають з перемішуванням до 65-70°C протягом 10-15 хв. У присутності гліцеролу (не менше 5 мкг) виникає зелена флуорисценція.

Ця якісна реакція дуже специфічна і дозволяє відкрити глицероли у присутності етиленгліколю і глюкози. Гліколь в цих умовах дає зелене чи синювато-зелене забарвлення без флуорисценції.

Однакову реакцію з гліцеролом дають аліловий спирт, так що можна використовувати цю пробу і для його виявлення.

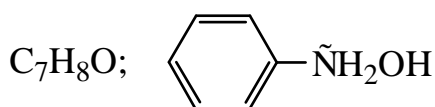
4.6.2. Кількісне визначення

Методика визначення

Проведення визначення: Близько 0,1 г речовини (точна наважка) розчиняють в 20 мл свіжопрокип'яченої і охолодженої води. До розчину додають 50,0 мл 0,05 М розчину метаперйодату натрію (10,72 г солі в 1000 мл) і через 15 хв. 5,0 мл розчину етиленгліколю (50 мл гліколю в 100 мл розчину). Після додавання 0,5 мл розчину фенолфталеїну титрують 0,1 н розчином їдкого натру. У таких же умовах проводять контрольний дослід; за різницею об'ємів, які витрачені на титрування під час визначення і в контрольному досліді, розраховують вміст гліцеролу.

1 мл точно 0,1 н їдкого натру відповідає 9,210 мг гліцеролу.

4.7. Бензиловий спирт



Мол. маса 108,1

Безбарвна рідина зі слабким ароматичним запахом; під час стояння внаслідок окиснення набуває запаху бензальдегду. $t_{\text{топл.}} -15,3^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип.}} 206^{\circ}\text{C}$; $\rho_4^{20} 1,050$; $n 1,5403$. Розчиняється в усіх звичайних органічних розчинниках, за винятком петролейного ефіру. 4 ч. бензинового спирту розчиняються в 100 ч. води. Кислий фталевий естер розтоплюється за $106-107^{\circ}\text{C}$.

4.7.1. Виявлення бензинового спирту

Визначення у вигляді бензойної кислоти

Методика виявлення

Проведення аналізу: Змішують у пробівці 4 краплі бензинового спирту з 4 мл 5%-вого розчину перманганату калію і нагрівають на водяній ванні до зникнення фіолетового забарвлення перманганату. При цьому випадає коричневий осад оксиду мангану(IV). Суміш фільтрують в гарячому стані, прозорий безбарвний фільтрат підкисляють розбавленою сульфатною

кислотою і залишають для кристалізації. Кристали, які випали в осад, відфільтровують, і ідентифікують бензойну кислоту ($t_{\text{топл.}} 121^{\circ}\text{C}$).

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Сиггиа С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. – 672с.
2. Ешворт М.Р.Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. – М.: Химия, 1972. –510 с.
3. Кодовская К.И. и др. Технический анализ. – М.: Высшая школа, 1979. – 476 с.
4. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 359 с.
5. Шрайнер Р. И др. Идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1983.
6. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. – Ленинград: Химия, 1981. – 622с.
7. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. – М.: Химия, 1967 – 800 с.
8. Черонис Н.Д., Ма Т.С., Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. – М.: Химия, 1973. – 576 с.
9. Мазор Л., Методы органического анализа. – М.: Мир, 1967. – 584 с.
10. Байерман К., Определение следовых количеств органических веществ. – М.: Мир, 1987. – 462 с.