

Матеріали до лекції
КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ

ЗМІСТ

Розділ 1. Ідентифікація карбонових кислот, їх ангідридів та галогенангідридів.....	3
1.1. Встановлення структури карбонових кислот.....	3
1.2. Встановлення структури ангідридів кислот.....	10
1.3. Встановлення структури галогенангідридів кислот.....	12
1.4. Встановлення структури солей карбонових кислот.....	13
Розділ 2. Кількісне визначення карбонових кислот, їх ангідридів та галоген ангідридів.....	16
2.1. Визначення карбонових кислот.....	16
2.2. Визначення солей карбонових кислот.....	21
2.3. Визначення хлорангідридів кислот.....	26
2.4. Визначення ангідридів кислот.....	30
2.5. Визначення слідів ангідридів.....	37
2.6. Визначення вільних кислот в деяких ангідридах прямим титруванням.....	39
2.7. Аналіз суміші карбонкової кислоти і ангідриду.....	42
Розділ 3. Характеристики та методи аналізу окремих карбонових кислот.....	45
3.1. Мурашина кислота	45
3.2. Оцтова кислота.....	45
3.3. Пропіонова кислота.....	46
3.4. <i>n</i> -Масляна кислота.....	47
3.5. Ізомасляна кислота.....	48
3.6. Щавлева кислота.....	48
3.7. Малонова кислота.....	50
3.8. Бензойна кислота.....	50
3.9. Фталева кислота.....	51

3.10. Гліколева кислота.....	51
3.11. Молочна кислота.....	51
3.12. Винна кислота.....	54
3.13. Лимонна кислота.....	55
3.14. Яблучна кислота.....	56
3.15. Якісне визначення виної, янтарної, лимонної та яблучної кислот за Ергенсоном.....	56
Список використаних джерел	60

Розділ 1

ІДЕНТИФІКАЦІЯ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ, ЇХ АНГІДРИДІВ І ГАЛОГЕНАНГІДРИДІВ

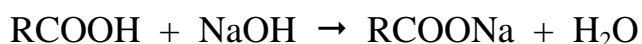
1.1. Встановлення структури карбонових кислот

Карбонові кислоти (RСООН) зазвичай відносяться по розчинності до групи А1 (сполуки, які розчиняються в 5%-вому розчині гідрокарбонату натрію). Крім того, присутність водорозчинних кислот можна встановити за допомогою індикатора. Для цього використовують два індикатори- конго червоний і універсальний індикатор, які використовуються у вигляді розчинів, або у вигляді індикаторного паперу. Але кислу реакцію дають не тільки карбонові кислоти. Сульфокислоти, деякі нітрозаміщені феноли і інші органічні сполуки також можуть змінювати колір індикатора.

Індикатор	Забарвлення
Універсальний	Різноманітне ,залежить від величини рН.
Конго червоний	Синій колір вказує на присутність кислоти

У тих рідких випадках, коли виникають труднощі при встановленні кислотного характеру речовини можна використати наступні реакції: йодат-йодидний реагент, родамін-Б (С) і виділення нітритної кислоти.

Одною із найбільш корисних характеристик карбонових кислот є еквівалент нейтралізації, який визначається кількісним титруванням кислоти стандартним розчином лугу.



Молекулярна маса в рамках експерименту рівна цілому числу, помноженому на еквівалент нейтралізації.

Методика визначення

Проведення визначення: Пробу кислоти масою 0,2 г зважують з точністю до третього знаку після коми, і потім розчиняють в 50-100 мл води або етанолу. Суміш нагрівають, якщо потрібно, до повного розчинення кислоти. Отриманий розчин титрують 0,1 н розчином гідроксиду натрію з

фенолфталеїном в якості індикатора. Титр цього розчину визначають завчасно. Еквівалент нейтралізації кислоти (E_n) розраховують за формулою:

$$\dot{A}_t = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot N}$$

де: m – наважка проби, г; V – об'єм розчину лугу, який витрачено на титрування, мл; N – нормальність розчину лугу.

Молекулярну масу кислоти можна визначити, помноживши еквівалент нейтралізації на число кислотних груп (n) у молекулі:

$$M = n \cdot E_n$$

Зміна середовища, наприклад перехід від чистої води до чистого етанолу, впливає на pK_a кислоти і індикатора. Тому найкращі результати отримують під час титрування у воді або водному етанолі. При цьому беруть мінімальну кількість спирту, необхідну для розчинення органічної кислоти. В абсолютному або 95%-вому етанолі часто важко отримати чітку зміну кольору фенолфталеїну. У цих випадках в якості індикатора потрібно використовувати бромтимоловий синій. Кислоти можна титрувати і в змішаному розчиннику - в суміші спирту з бензолом і толуолом.

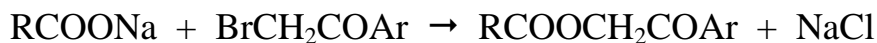
В усіх випадках потрібно проводити холосту пробу з розчинником, що використовується. При цьому беруть таку ж кількість фенолфталеїну, як і під час титрування проби кислоти. У випадку звичайної техніки проведення роботи еквівалент нейтралізації визначають з точністю до 1%. Якщо використовувати добре очищені і висушені зразки і акуратно проводити титрування, то помилку визначення можна зменшити до 0,3%.

Для того, щоб отримати точну величину еквівалента нейтралізації, титруючи речовина повинна бути чистою і сухою. Якщо отримані значення еквівалента нейтралізації значно відрізняються від очікуваного теоретичного значення, то речовину потрібно перекристалізувати з відповідного розчинника і добре висушити.

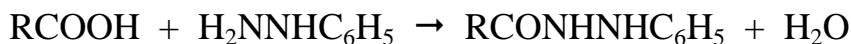
Таким самим чином можна титрувати солі амінів і сильних кислот.

Для характеристики кислот, які утворюють естери, корисно використовувати їх тверді естери. Хоча деякі метилові естери і являють

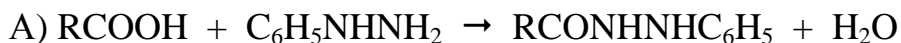
собою тверді сполуки, але в більшості випадків отримують *n*-нітробензилові, фенацилові, *n*-хлорфенацилові, *n*-бромфенацилові і *n*-фенілфенацилові естери обробкою солей кислот відповідними галогенідами:



Цей метод зручний тим, що не потребує висушування кислоти. Хорошим похідним є також продукт взаємодії фенілгідрозину з досліджуваною кислотою. За температури топлення фенілгідрозину (243°C) прості незаміщені аліфатичні одно- і двоосновні кислоти утворюють фенілгідрозиди:



У разі нагрівання бензольного розчину фенілгідрозину і сульфокислот, α -хлораліфатичних кислот і двоосновних аліфатичних кислот, утворюються відповідні солі фенілгідрозину.



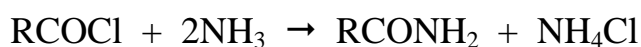
Методика виявлення

Проведення аналізу: А) Розчиняють 1 г кислоти в 2 мл фенілгідрозину і суміш обережно кип'ятять протягом 30 хв. Кристалічний продукт, що виділився під час охолодження, фільтрують і промивають невеликою кількістю бензолу або ефіру, поки кристали не набудуть білого кольору. У випадку використання великої кількості фенілгідрозину для того, щоб випав осад, інколи потрібно розводити суміш безолом. Похідні нижчих одноосновних кислот перекристалізують із гарячого бензолу, а похідні вищих двоосновних кислот, краще за все перекристалізувати з етанолу або водно-спиртових сумішей. Двоосновні кислоти утворюють за цим методом біс- β -фенілгідрозиди.

Б) Змішують 1 г кислоти з 2 мл фенілгідрозину і суміш розчиняють в 5 мл бензолу. У деяких випадках одразу випадає білий осад. Його відділяють і перекристалізують із етанолу. Якщо осад не випадає, то суміш нагрівають

зі зворотнім холодильником протягом 30 хв. Продукт, що випав під час охолодження, відфільтровують, промивають ефіром і перекристалізують із бензолу і етанолу. За допомогою цього методу можна отримати солі сульфокислот, галогенозаміщених аліфатичних кислот і двоосновних аліфатичних кислот; прості незаміщені аліфатичні кислоти утворюють в цих умовах фенілгідрозиди.

Під час обробки тіонілхлоридом і амоніаком кислоти можна перетворити в амід:



Цей спосіб особливо придатний у тих випадках, коли утворені амід нерозчинні у воді. Амід можна отримати, обробляючи хлорангідрид кислоти концентрованим водним розчином амоніаку.

Методика виявлення

Проведення аналізу: Протягом 15-30 хв. нагрівають зі зворотнім холодильником 1 г кислоти з 5 мл хлористого тіонілу. Суміш обережно виливають на 15 мл охолодженого льодом концентрованого водного розчину амоніаку. Амід, що випав відфільтровують і перекристалізують із води і розведеного етанолу.

Дуже хорошим похідними кислот є аніліди, толуїди і броманіліди, оскільки їх отримання і очистка протікають без особливих перешкод. Ці похідні можна отримати як з вільних кислот, так і з їх солей.



Методика виявлення

Проведення аналізу: А) Змішують у пробівці 1 г кислоти або її натрієвої солі з 2 мл тіонілхлориду і суміш нагрівають з невеликим зворотнім холодильником 30 хв. Після охолодження додають розчин 1-2 г аміну в 30 мл

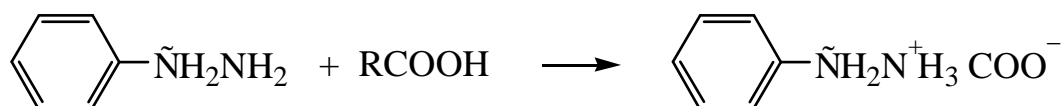
бензолу і суміш нагрівають в киплячій водянній ванні 2 хв. Бензольний розчин декантують в довгу лійку і послідовно приливають 2 мл води, 5 мл 35%-вої хлоридної кислоти, 5 мл 50%-вого розчину гідроксиду натрію і 2 мл води. Бензол упарюють, а амід перекристалізують із води або етанолу.

Б) У пробівку поміщають 0,4 г сухої порошкоподібної натрієвої солі кислоти, 1 мл ариламіну і 0,3 мл концентрованої хлоридної кислоти. Суміш нагрівають 45-50 хв. на масляній ванні за температури 150-160°C, після чого пробівку виймають з ванни і очищають продукт одним із описаних нижче методів.

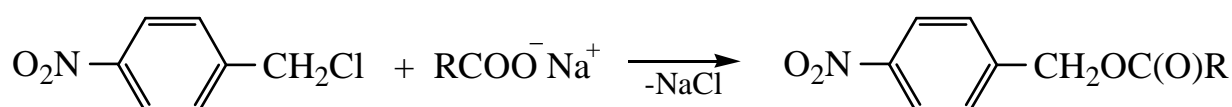
1. У тому випадку, коли досліджувана речовина містить менше 6 атомів карбону, отриманий продукт кип'ятять з 5 мл 95%-вого етанолу і розчин декантують у 50 мл гарячої води. Цей розчин упарюють до об'єму 10-12 мл і охолоджують льодом. Кристали, які при цьому випали, відфільтровують і перекристалізують із невеликої кількості води і розбавленого етанолу.

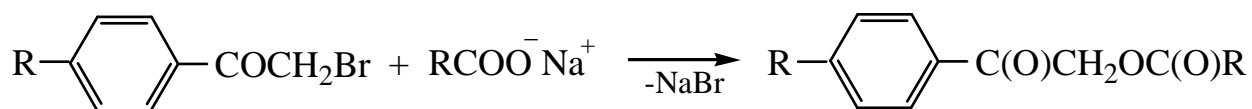
2. Якщо вихідна кислота містить більше 6 атомів карбону, то отриманий продукт подрібнюють і промивають 15 л 5%-вої соляної кислоти, а потім 15 мл холодної води. Залишок кип'ятять з 30-40 мл 50%-вого етанолу і розчин фільтрують. Фільтрат охолоджують льодом і кристали заміщеного амиду, які випали в осад, відфільтровують. Продукт можна перекристалізувати із розбавленого спирту.

Часто як похідні використовують солі органічних кислот і сильних основних амінів, таких як, бензиламін, α -фенілетиламін і піперазин:



Отримання *n*-нітробензильних, фенацильних, *n*-хлорфенацильних, *n*-бромфенацильних і *n*-фенілфенацильних естерів кислот проходить за реакціями:





Методика виявлення

Проведення аналізу: У невеликій колбі до 1 г кислоти додають 5 мл води і обережно нейтралізують 10%-вим розчином гідроксиду натрію. Додають невелику кількість кислоти до кислої реакції на лакмус. Якщо вихідна кислота взята в формі натрієвої солі, то 1 г цієї солі розчиняють в 5-10 мл води. Якщо отриманий розчин має лужну реакцію, то його підкисляють одною-двома каплями розбавленої хлоридної кислоти. До суміші доливають 10 мл спирту і 1 галогеніду і нагрівають зі зворотнім холодильником 1 год. у випадку одноосновної кислоти, 2 год. - для двоосновної, 3 год. - для трьохосновної. Якщо під час кипіння утвориться осад, то потрібно ще періодично додавати кілька крапель спирту. Суміш охолоджують і утворений естер кислоти очищають перекристалізацією зі спирту.

Під час проведення цієї реакції необхідно слідкувати за тим, щоб вихідна суміш не мала лужної реакції, оскільки луги гідролізують фенацилгалогеніди в фенацилові спирти. У тих випадках, коли в натрієвої солі кислоти присутня велика кількість хлориду натрію, не можна використовувати для проведення реакції *n*-бромфенацилбромід.

Утворення естерів кислот полегшується в присутності краун-ефірів. Так, із ацетату калію і *n*-гептилброміду з кількісним виходом утвориться *n*-гептилацетат.

Карбонові кислоти і їх похідні можна також перетворити в тіуронові похідні.

Табл.1

Основні рідкі карбонові кислоти та їх похідні

Кислота	$t_{\text{кип.}}$ °C	$t_{\text{топл.}}$ похідного, °C			
		анілід	<i>n</i> -толу- їдин	<i>n</i> -нітро- бензиловий естер	<i>n</i> -бром- фенациловий естер
Мурашина	101	47	53	31	135

Оцтова	118	114	147	78	85
Акрилова	140	104	141		
Пропіонова	140	103	124	31	63
Ізомасляна	155	105	104		77
Метакриловава	163	87			
<i>n</i> -Масляна	163	95	72	35	63
Ізовалеріанова	176	109	109		68
α -Хлороцтова	185	134	120		105
Дихлороцтова	189	118	153		99
<i>n</i> -Капронова	205	95	75		72

Табл.2

Основні тверді карбонові кислоти та їх похідні

Кислота	$t_{\text{топл.}}$, °C	$t_{\text{топл.}}$ похідного, °C			
		анлід	амід	<i>n</i> -нітро- бензиловий естер	<i>n</i> -бром- фенациловий естер
Олеїнова	16	41	76		40
Ундеканова	29	71	103		68
Лаурилова	43	76	98		76
β -феніл- пропіонова	48	92	82	36	104
Бромоцтова	50	131	91	88	
Трихлороцтова	57	94	141	80	
Маргарінова	60		106	49	83
Пальмітинова	62	90	106	42	86
Стеаринова	69	93	108		90
Фенілоцтова	76	117	154	65	89
<i>l</i> -Яблучна	100	197	102	124	179
Щавелева (гідрат)	101	257	419(p*)	204	242(p*)
Бензойна	121	160	128	89	119
Малеїнова	130	187	153	89	168

Фумарова	133	123	141	133	138
Малонова	133	224	170	85	
Ацетил- саліцилова	135	136	138	90	
Лимонна	153	109	210 (p*)	102	148
Фталева	206(p*)	169	149	155	153
Ізофталева	300		280	215	186
Терефталева	300 (c*)	337		263	225

p* - розкладається, c* - сублимується

1.2. Встановлення структури ангідридів кислот

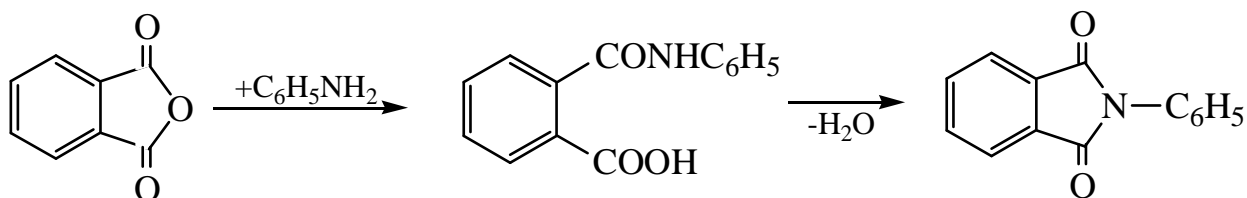
У випадку ідентифікації ангідридів, класифікація за розчинністю може виявитись некорисною або навіть ввести в оману. Це пов'язано з тим, що ангідриди швидко перетворюються у воді у відповідні кислоти, особливо у разі використання в якості каталізатора мінеральних кислот:



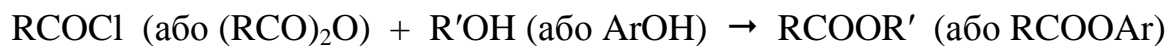
У багатьох випадках, результати, отримані під час вивчення розчинності, можуть у дійсності відноситися до відповідних кислот.

Похідні ангідридів карбонових кислот $(\text{RCO})_2\text{O}$ можуть бути синтезовані за тими ж методами, що і похідні самих кислот. У результаті перетворення ангідриду в кислоту, можна отримати аніліди RCONHAr або амідні RCONH_2

Нижче на прикладі фталевого ангідриду показано утворення N-фталаміду за реакцією з аніліном:



Реакція Шоттена-Баумана призводить до утворення із ангідридів естерів. Ця реакція може проходити не лише з галогенангідридами, але і за простої обробки ангідридів спиртом:



У разі реакції спиртів з галогенангідридами двоосновних кислот, утворюються звичайні естери спиртів, а під час реакції з ангідридами двоосновних кислот в якості основного продукту отримують кислі естери. Фталевий ангідрид зі спиртом дає кислий фталат. Діестер утворюється лише за обробки надлишком спирту в присутності каталізатора.

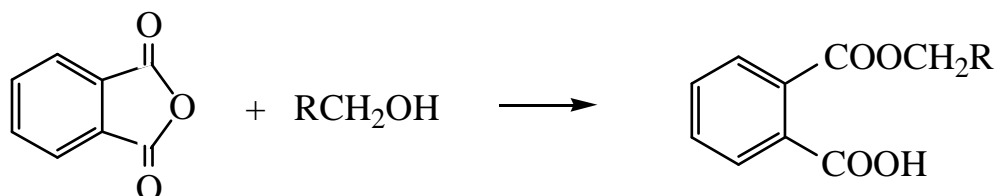


Табл.3

Основні рідкі ангідриди карбонових кислот та їх похідні

Ангідрид кислоти	$t_{\text{кип.}}$ °C	$t_{\text{топл.}}$ похідного, °C	
		амід	анілід
Трифлуороцтовий	39		
Оцтовий	138	82	115
Змішаний оцтової і пропіонової	154		
Пропіоновий	168	79	103
Ізомасляний	182	128	105
<i>n</i> -Масляний	191	115	90
<i>n</i> -Валеріановий	215	106	63
Ізовалеріановий	215	135	

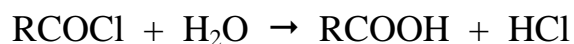
Табл.4

Основні тверді ангідриди карбонових кислот та їх похідні

Ангідрид кислоти	$t_{\text{топл.}}$ °C	$t_{\text{топл.}}$ похідного, °C	
		амід	анілід
Бензойний	42	128	160
Лауриловий	42	110	78
Малеїновий	56	153	187
Фталевий	131	149	

1.3. Встановлення структури галогенангідридів кислот

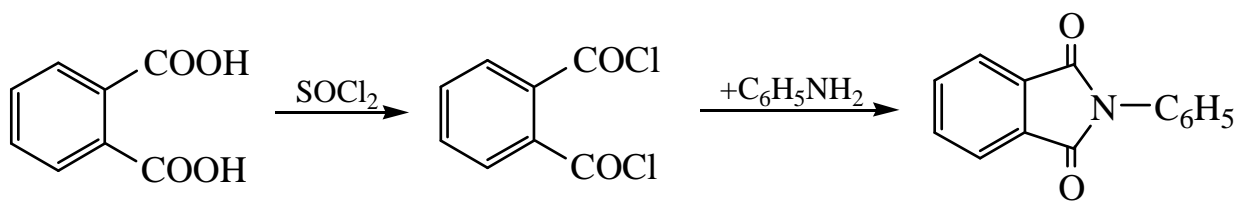
Галогенангідриди, як і ангідриди, дуже легко гідролізують з утворенням карбонової і мінеральної кислот. Це може бути причиною помилкових висновків під час вивчення їх розчинності. У разі гідролізу галогенангідридів утворюється по одній молекулі органічної і неорганічної кислот:



Унаслідок цього результати вивчення розчинності будуть насправді характеризувати продукти гідролізу. Хлорангідриди можуть бути ідентифіковані за реакціями рухомого атому галогену. Більш легкі галогенангідриди можна розпізнати просто за їх неприємним запахом і сльозогінними властивостями.

Галогенангідриди часто можна ідентифікувати, синтезуючи аніліди у разі взаємодії їх з аніліном. Якщо відповідні амідні нерозчинні у воді, то їх можна отримати, обробивши галогенангідрид концентрованим водним розчином амоніаку.

Галогенангідриди двоосновних кислот реагують із надлишком аніліну за звичайної температури, утворюючи діаніліди. Якщо нагрівати з аніліном ангідрид двоосновної кислоти, то утворяться N-феніламідні, які часто використовують для ідентифікації:



Під час гідролізу галогенангідридів утворюються відповідні кислоти. В тих випадках, коли ці сполуки являють собою тверді речовини, їх часто використовують в якості похідних. В інших випадках галогенангідрид можна гідролізувати розбавленим лугом і нейтралізувати отриманий розчин хлоридною кислотою за фенолфталеїном. Після упарювання розчинника отримують суміш натрієвої солі кислоти і хлориду натрію. Отримані солі можна використовувати для отримання твердих естерів кислоти.

Галогенангідриди кислот реагують зі спиртами і фенолами, утворюючи відповідні естери, які можна використовувати для їх ідентифікації.

Таблиця 5

Основні рідкі галогенангідриди карбонових кислот та їх похідні

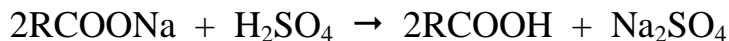
Галогенангідрид кислоти	$t_{\text{кип.}}$ °C	$t_{\text{топл.}}$ похідного, °C	
		амід	анлід
Ацетилфлуорид	21	82	114
Пропіонілфлуорид	45	81	106
Ацетилхлорид	55	82	115
Оксалілхлорид	64	419 (р)	245
Акрилілхлорид	76	85	105
Пропіонілхлорид	80	79	103
Ацетилбромід	81	82	115
Ізобутирилхлорид	92	129	105
<i>n</i> -Бутирилхлорид	100	115	90
Ацетилйодид	108	82	114
Бензоїлхлорид	197	128	160

1.4. Встановлення структури солей карбонових кислот

Солі карбонових кислот являють собою іонні сполуки і внаслідок цього різко відрізняються від органічних сполук, які містять лише ковалентні зв'язки. Зазвичай солі карбонових кислот розчинні у воді, але нерозчинні в ефірах. В результаті цього вони відносяться за розчинністю до класу S_2 , що також є основою для різноманітних схем екстракції карбонових кислот розчинниками. Іонний характер цих солей особливо проявляється в їх надзвичайно малій рухливості під час хроматографічного аналізу в порівнянні з рухливістю ковалентних органічних сполук. Крім того, ці солі мають високі температури топлення, низьку леткість і утворюють залишок після прокалювання. Характер атома металу можна встановити,

використовуючи методи, описані в підручниках з неорганічної і аналітичної хімії.

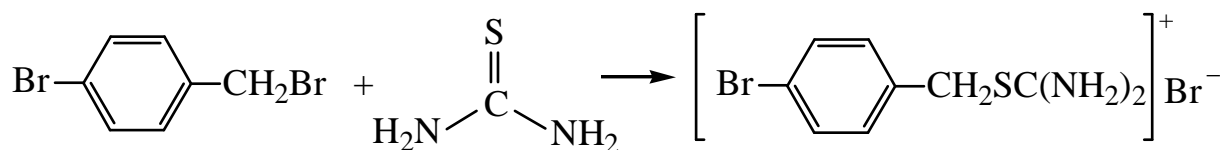
Додавання сильних мінеральних кислот до солей карбонових кислот призводить до виділення вільної кислоти:



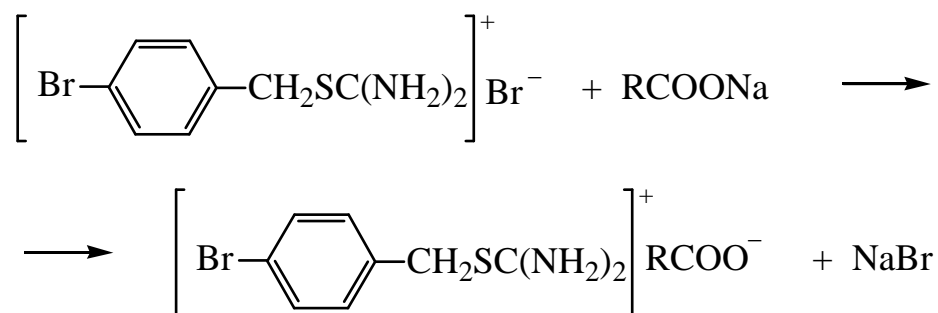
Вільні карбонові кислоти можна виділити перегонкою, екстракцією або фільтруванням. Оскільки солі металів топляться тільки за дуже високих температур, то для ідентифікації і встановлення їх будови потрібно використати фізичні константи кислот, які утворюють ці солі. Кислоти можна перетворити в підходящі похідні, або прямо із солей отримати аніліди, толуїди тощо.

Отримання бензил-, *n*-хлорбензил- і *n*-бромбензилтіуронієвих солей проходять за реакціями:

А) приготування реагента:



Б) отримання похідних:



Методика виявлення

Проведення аналізу: До 0,3 г проби кислоти додають 3-4 мл води і краплю фенолфталеїну в якості індикатора. Розчин нейтралізують, додаючи краплями 5%-вий розчин гідроксиду натрію. Потрібно уникати надлишку лугу. Якщо лугу додано забагато, то потрібно нейтралізувати надлишок хлоридною кислотою до того часу, доки суміш не стане блідорожевою. До цього водного розчину натрієвої солі додають гарячий розчин 1 г

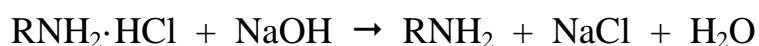
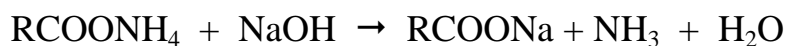
арилалкілтіуронійхлориду в 10 мл 95%-вому етанолі. Суміш охолоджують, реакційна сіль збирають на фільтрі. Деякі солі не дають осаду; в таких випадках для того, щоб сіль випала в осад, потрібно випарити частину етанолу.

Отримані таким способом тіуринові солі органічних кислот виділяються зазвичай в чистому вигляді і як правило не потребують перекристалізації.

Температури топлення багатьох цих солей близькі одна до одної, і їх топлення проходить у вузькому температурному інтервалі. Таким чином, завжди краще провести підтвердження ідентифікації яким-небудь додатковим способом, наприклад визначити еквівалент нейтралізації.

Аналогічним способом одержують S-бензил- і S-(n-хлорбензил)-тіуринові солі. Ці солі також утворюються в дуже чистому вигляді. Але володіють дуже близькими температурами топлення.

Часто амонійні солі і солі амінів можна визначати за специфічними реакціями. Взаємодія амонієвих солей і солей амінів з гідроксидом натрію проходить за реакціями:



Методика виявлення

Проведення аналізу: У пробівку поміщають 5 мл 10%-вого розчину гідроксиду натрію, додають до нього 0,2 г бензоату амонію і сильно струшують. Помічають запах аміаку.

У пробівку до 0,4 г гідрохлориду аніліну добавляють 10%-вий розчин гідроксиду натрію. Суміш струшують і залишають на кілька хвилин. Помічають виділення маслянистого шару аміну.

Розділ 2

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ, ЇХ АНГІДРИДІВ ТА ГАЛОГЕНАНГІДРИДІВ

2.1. Визначення карбонових кислот

Карбонові кислоти є помірно сильними кислотами. Більшість відомих карбонових кислот (оцтова, бензойна та ін.) мають константу дисоціації біля 10^{-5} . Кислотність карбоксильної групи мало залежить від будови кислоти, навпаки, замісники сильно впливають на кислотність. Наприклад, всі аліфатичні кислоти, як нерозгалужені, так і розгалужені мають близькі константами дисоціації. Замісники ж, наприклад галогени, нітрогрупа, гідроксильна група, додаткова карбоксильна група, помітно підвищують кислотність карбоксильної групи.

Таблиця 1

Значення pK_a деяких аліфатичних кислот

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
Мурашина		Ізомасляна	4,86	Гептанова	4,89
Оцтова	4,76	Валеріанова	4,86	Октанова	4,90
Пропіонова	4,88	Ізовалеріанова	4,78	Нонанова	4,95
Масляна	4,82	Гексанова	4,88	Деканова	4,98

Таблиця 2

Вплив замісників на кислотність оцтової ($pK_a=4,76$) і бензойної кислот
($pK_a=4,20$)

Замісник	pK_a		Замісник	pK_a	
	Оцтова кислота	Бензойна кислота з <i>орто</i> -замісниками		Оцтова кислота	Бензойна кислота з <i>орто</i> -замісниками
Cl	2,86	2,94	C≡N	2,43	-
Br	2,86	2,85	SH	3,67	-

ОН	3,83	2,98	NH ₂	-	4,98
NO ₂	1,68	2,14	CH ₃ NH	-	5,33
COOH	3,40	2,98	(CH ₃) ₂ N	-	8,42

Зрозуміло, що найбільший вплив виявляють замісники в α -положенні для аліфатичних похідних.

Таблиця 3

Вплив положення замісників на кислотність пропіонової ($pK_a=4,88$) і масляної кислот ($pK_a=4,82$)

Замісник	pK_a		Замісник	pK_a	
	Пропіонова кислота	Масляна кислота		Пропіонова кислота	Масляна кислота
α -Cl	2,80	2,84	α -ОН	3,86	4,22
β -Cl	4,08	4,06	β -ОН	4,51	4,52
γ -Cl	3,83	4,52	γ -ОН	-	4,72
α -Br	2,98	2,99	α -SH	3,70	-
β -Br	4,02	-	β -SH	4,34	-
γ -Br	-	4,58			

А для ароматичних кислот *орто*-замісники впливають сильніше, ніж в *мета*- і *пара*-похідні.

Таблиця 4

Вплив положення замісників на кислотність заміщених бензойних кислот ($pK_a=4,20$ для бензойної кислоти)

Замісник	pK_a		
	<i>орто</i> -замісник	<i>мета</i> -замісник	<i>пара</i> -замісник
Cl	2,94	3,83	3,99
Br	2,85	3,81	4,00
ОН	2,98	4,08	4,58
COOH	2,98	3,46	3,51

NO ₂	2,17	3,45	3,44
CH ₃ NH	5,33	5,10	5,04
(CH ₃) ₂ N	8,42	5,10	5,03

Із значень константи дисоціації карбонових кислот випливає, що більшість їх можна титрувати розчином гідроксиду натрію не користуючись жодними спеціальними умовами, реактивами або індикаторними пристроями.

Значення pK_a показують також, що карбонові кислот можна розрізнити шляхом титрування лугом різними способами. Наприклад, *o*-фталеву кислоту можна відрізнити від бензойної шляхом потенціометричного титрування. Тоді як фталева кислота під час потенціометричного титрування виявляє на кривій титрування два згини, які відповідають обом карбоксильним групам, бензойна кислота виявляє лише один згин, який співпадає з другим згином для фталевої кислоти. Таким чином, вміст фталевої кислоти в суміші можна розрахувати за першим згином, а повний вміст кислот - за другим, вміст бензойної кислоти визначається по різниці.

2.1.1. Титрування карбонових кислот

Проба, яка розчиняється в воді, зазвичай титрується в водному середовищі. Якщо проба нерозчинна в воді, а її натрієва сіль розчинна, тоді кислоту розчиняють в точній кількості розчину лугу і титрують луг, який не вступив в реакцію.

Якщо досліджують пробу кислоти невідомої сили, необхідно застосувати потенціометричне титрування; визначивши значення рН в точці згину, можна підібрати відповідний індикатор для візуального титрування.

Нерозчинні у воді проби або такі, які дають незадовільні криві потенціометричного титрування, титрують у неводному середовищі. У випадку титрування слабких кислот в ацетоні, диметилформаміді або суміші метанолу з бензолом отримують криві з виразнішим згином, ніж під час титрування у водному середовищі. Окрім цих трьох розчинників, для

особливо важкорозчинних проб завжди можна підібрати принаймні один придатний розчинник.

В ацетоні пробу можна титрувати 0,1 н спиртним (метанольним) розчином лугу. Під час потенціометричного титрування в ацетоні можна користуватися звичайними скляними і каломелевими електродами.

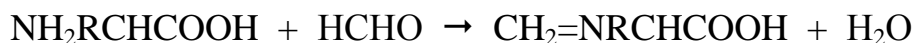
Проби, розчинені в диметилформаміді, можна титрувати 0,1-0,2 н метилатом натрію в суміші бензолу і метанолу (приблизно 5 г натрію очищають метанолом і розчиняю в 100 мл абсолютного метанолу). Щоб сповільнити реакцію, можна охолоджувати реакційну суміш крижаною водою. Після закінчення розчинення натрію додають 150 мл метанолу і 1500 мл бензолу. Як індикатор часто застосовують 0,3%-вий розчин тимолового блакитного в метанолі. Під час потенціометричного титрування в цьому розчиннику можна користуватися скляним і каломелевим електродами.

Хорошим розчинником і разі титрування кислот виявилася суміш бензолу і метанолу. Титрант той же, що і у випадку титрування в диметилформаміді. Під час потенціометричного титрування в цьому розчиннику теж можна користуватися скляним і каломелевим електродами.

Якщо кислота виявиться дуже слабкою, наприклад з константою дисоціації менше 10^{-6} , то титрування можна проводити в неводних середовищах, які застосовують для визначення фенолів і енолів. Але такі кислоти зустрічаються рідко.

2.1.2. Титрування розбавлених водних розчинів амінокислот

Вплив аміногрупи настільки ослабляє кислотність карбоксильної групи, що пряме титрування звичайним лугом у водному розчині виявляється неможливим. Проте можна зв'язати аміногрупу кислоти за допомогою реакції з альдегідом з утворенням основи Шиффа, тоді стає можливим титрування карбоксильної групи:



Метод, який ґрунтується на цій реакції, вперше був запропонований Серенсенем, а потім широко використаний багатьма дослідниками. Приведений нижче метод був розроблений для визначення амінокислот в лимонному соці; у подальшому він знайшов широке вживання.

Методика визначення

Реактив: розчин формальдегіду (Деяку кількість 37%-вого формальдегіду (який має бути витрачений протягом 1 год.) титрують 0,04 н розчином гідроксиду натрію до рН=8,4. Для вимірювання рН користуються рН-метром).

Проведення визначення: Аліквотну пробу 25 мл, що містить 1-3 мекв амінокислоти, нейтралізують 0,04 н розчином кислоти або лугу до рН = 8,4, додають 10 мл розчину формальдегіду і розчин титрують 0,04 н розчином гідроксиду натрію.

2.1.3. Визначення кислотного числа

Часто для визначення карбонових кислот в технічному аналізі використовують визначення кислотного числа. Під кислотним числом (КЧ) розуміють кількість міліграмів їдкого калію, який витрачено на нейтралізацію 1 г кислоти.

Методика визначення

Проведення визначення: Розчиняють 100–200 мг кислоти в суміші рівних частин ефіру і абсолютного спирту, попередньо нейтралізованій за фенолфталеїну, і титрують 0,1 н розчином їдкого калію до появи рожевого забарвлення.

Кислотне число обчислюють за формулою:

$$\hat{E} \times = \frac{V \cdot N \cdot \ddot{A} \cdot 1000}{m},$$

де $E = 5,61$.

Для визначення молекулярної маси M кислоти використовують формулу:

$$M = 56109 / \text{КЧ}$$

Для сумішей кислот таким чином визначають середню молекулярну масу.

2.2. Визначення солей карбонових кислот

Солі карбонових кислот зазвичай є слабкими основами. Іонну силу солі можна оцінити за силою відповідної вільної кислоти. Наприклад, солі, утворені одним тим же катіоном з кислотами, мають приблизно однаковий характер. У разі зростання сили вільної кислоти знижується сила солей як основ.

Найбільш зручним методом визначення солей карбонових кислот є пряме титрування кислотою. Звичайні калієві і натрієві солі карбонових кислот, являються дуже слабкими основами, і їх не можна визначити з достатньою точністю титруванням у водному середовищі. Кінцева точка візуального титрування виявляється нечіткою, а криві потенціометричного титрування незадовільними. Краще всього титрувати ці солі в неводному середовищі. З солей карбонових кислот у водному середовищі задовільно титрують лише солі амінокислот, оскільки аміногрупа сприяє підвищенню основності солей.

Як розчинники під час титрування солей карбонових кислот найкраще використовувати льодяну оцтову кислоту і суміші гліколів з іншими розчинниками. Перевага оцтової кислоти полягає в тому, що вона обумовлює чітку кінцеву точку титрування. Суміші гліколю з іншим розчинником зазвичай не забезпечують такою чіткою кінцевою точкою титрування, але вони є взагалі кращими розчинниками, і, можна підбирати розчинники для розчинення вельми різних матеріалів. Крім того, такі системи зазвичай дозволяють розрізнити декілька різних основ в їх суміші; під час титрування в оцтовій кислоті виходить лише один кінцевий результат, який відповідає загальному вмісту всіх основ у пробі.

Солі карбонових кислот можна визначати також методом спалювання. Цей метод полягає в спалюванні проби, у цьому випадку сіль перетворюється на карбонат, який потім визначають. Цей метод не такий загальний і простий, як титрування, але він знаходить використання для аналізу нерозчинних солей і сумішей, які незручні для титрування.

2.2.1. Титрування в сумішах гліколю з іншим розчинником

Суміші розчинників, які використовують під час титрування, можуть мати найрізноманітніший склад. Їх можна приготувати етилен- або пропіленгліколю практично з будь-яким іншим розчинником: спиртами, гідрокарбонами (аліфатичними і ароматичними), хлорованими сполуками і естерами. Співвідношення вмісту компонентів у цих сумішах може змінюватися в широких межах, але якщо другий розчинник неполярний, то вміст гліколю має бути більше 25%, щоб було можливе потенціометричне титрування. Окрім того пропіленгліколь є чудовим співрозчинником для таких розчинників, як бензол, хлороформ, петролейний ефір, оскільки він з ними змішується, тоді як етиленгліколь не змішується з неполярними розчинниками.

Зі змішаних розчинників такого типу найбільш часто використовується суміш етиленгліколь-ізопропанол у різних співвідношеннях; під час титрування в ній солей карбонових кислот спостерігається чітка кінцева точка.

У методі Паліта використовують спеціальні суміші розчинів, під час титрування яких у присутності кислоти спостерігається більш чітка кінцева точка, ніж в воді. Ці розчинники являють собою суміші розчинника гліколевого типу і розчинника для гідрокарбонів, спирту і хлорованого гідрокарбону. У таких розчинах можна проводити титрування розчинами хлоридної або перхлоратної кислоти в тому ж розчиннику. Для визначення кінцевої точки титрування можна користуватися індикаторами і рН-метром.

Гліколі добре розчиняють солі карбонових кислот; цю розчинність пояснюють утворенням водневого зв'язку між молекулами розчинника і розчиненої речовини. Гідрокарбони в суміші сприяють розчиненню солей жирних кислот з довгим ланцюгом і більшій чіткості кінцевої точки титрування. У більшості випадків найкращою сумішшю є етиленгліколь-ізопропанол або пропіленгліколь-ізопропанол. Проте для солей кислот з довгим ланцюгом, наприклад стеарату натрію, ізопропанол не володіє

достатньою здатністю до розчинення. У цьому випадку слід застосовувати бутанол або аміловий спирт, хлороформ або діоксан. Співвідношення вмісту розчинників можна змінювати в широких межах; наприклад вміст ізопропанолу від 15 до 70% (об.). Як стандартне середовище зазвичай використовують суміш етилен- або пропіленгліколю з ізопропанолом (1:1 за об'ємом), хоча, взагалі, вміст ізопропанолу 20% (об.) дещо кращий як у відношенні здатності до розчинення, так і чутливості методу. Будь-яку сильну основу, що міститься як домішка в солі карбонової кислоти, легко визначити, оскільки ця основа у випадку додавання кислоти виявлятиме згин на кривій титрування за вищого значення рН, ніж сіль. Для виявлення двох згинів у цьому випадку можна користуватися і рН-метром і індикатором.

Хлоридна і перхлоратна кислоти, які використовують як титрант, дають задовільні результати. Під час титрування концентрованих розчинів солей остання має суттєві переваги, оскільки перхлорати, що утворюються, краще розчиняються в таких розчинниках, ніж хлориди, і виключена можливість утворення мути в розчині під час титрування.

Методика визначення

Потенціометричний метод. У склянку ємністю 150 мл вносять наважку проби, що містить 0,01-0,04 моль солі і 40 мл суміші етиленгліколю і ізопропанолу (1:1) або іншого відповідного розчинника залежно від проби. Подальше титрування проводять з використанням рН-метра Бекмана із стандартними електродами (скляним і каломелевим). За допомогою водного буферного розчину встановлюють рН = 7. Електроди ополіскують водою, злегка обтирають м'якою тканиною і відразу занурюють у розчин. Потім титрують розчин 0,5-1 н кислотою (хлоридною або перхлоратною) у тому ж розчиннику, додаючи її з бюретки ємністю 5 мл. Відлік показів рН-метра проводять звичайним способом. Тут важливі не числові значення рН, а різкість згину на кривій титрування.

Візуальний метод. У колбу Ерленмейєра ємністю 125 мл зважують пробу, що містить приблизно 0,004 моль солі, і розчиняють її в мінімальній

кількості суміші етилгліколю і ізопропанолу (1:1) або іншого відповідного розчинника. Для швидкого розчинення можна залити пробу 10 мл гліколю для набрякання і підігріти, якщо необхідно. Коли проба набухне, додають рівний об'єм ізопропанолу або іншого розчинника (зазвичай хлороформу) і досягають повного розчинення проби. До розчину і додають 3-5 крапель 0,05%-вого спиртного розчину метилового червоного (або метилового оранжевого) і титрують 0,2 н перхлоратною кислотою, розчиненою в суміші гліколю і ізопропанолу (1:1), до появи рожевого забарвлення. У випадку титрування в середовищі хлороформу часто потрібно провести холостий дослід, так як він може містити вільний гідрогенхлорид.

Вказаним вище потенціометричним і візуальним методами титрування були отримані задовільні результати для натрієвих солей оцтової, пропіонової, масляної, олеїнової, стеаринової, коричневої і бензойної кислот. Солі кислот, більш сильних, ніж мурашина ($K = 2,1 \cdot 10^{-4}$), не можуть бути визначені з достатньою точністю.

Кислі або лужні домішки заважають титриметричному визначенню солей карбонових кислот. Цим методом можна визначати такі слабкі основи, як ароматичні аміни.

2.2.2. Титрування в льодяній оцтовій кислоті

У разі титрування солей карбонових кислот вельми успішно використовують льодяну оцтову кислоту. Метод був випробуваний на натрієвих солях оцтової, пропіонової, бензойної, стеаринової і лимонної кислот і калієвих солях мурашинової і щавлевої кислот, а також на глюконаті кальцію і був визнаний дуже точним і зручним. Під час візуального титрування спогтерігались чіткі кінцеві точки титрування; можна титрувати потенціометрично, користуючись звичайним рН-метром зі скляним і каломелевим електродами. Була досягнута точність $\pm 0,3\%$. Під час титрування в льодяній оцтовій кислоті зазвичай спостерігається чіткіший згин кривої титрування, ніж у разі використання змішаного розчинника

гліколь-ізопропанол, проте змішаний розчинник володіє кращою здатністю до розчинення.

2.2.3. Метод спалювання

За методом спалювання сіль карбонової кислоти окиснюють у відповідний карбонат, який потім визначають ацидиметрично.

Методика визначення

Реактиви: сульфатна кислота, 0,5 н; гідроксид натрію, 0,5 н розчин; фенолфталеїн, метиловий червоний.

Проведення визначення: У платиновому тиглі зважують пробу, що містить приблизно 0,02 екв солі карбонової кислоти. Необхідно користуватися саме платиновим тиглем так як карбонати роз'їдають фарфор. Пробу спалюють до повного її обвуглення. Після охолодження тигель занурюють в 50 мл 0,5 н сульфатної кислоти, яку налито в склянку ємністю 250 мл. Склянку накривають годинниковим склом для запобігання втрат у результаті розбризкування під час виділення бульбашок карбондіоксиду і розчин кип'ятять 20-30 хв. до повного видалення діоксиду карбону. Потім охолоджують і титрують надлишкову сульфатну кислоту 0,5 н розчином гідроксиду натрію в присутності фенолфталеїну. Під час аналізу барієвих або кальцієвих солей замість сульфатної кислоти використовують хлоридну, а замість фенолфталеїну - метиловий червоний. Оскільки сульфати барію і кальцію нерозчинні, карбонати слід розчиняти в хлоридній кислоті, в якій добре розчиняється залишок від спалювання. Але для запобігання втрат хлоридної кислоти під час кип'ятіння краще титрувати надлишкову кислоту лугом відразу після розчинення осаду. Після цього підкислюють розчин хлоридною кислотою, потім кип'ятять його для видалення діоксиду карбону і після охолодження розчину його відтитровують.

Вміст солі карбонової кислоти (у %) обчислюють за формулою:

$$w = \frac{(V_1 - V) \cdot N \cdot M \cdot 100}{m \cdot 1000 \cdot n}$$

Де: V_1 - об'єм розчину лугу, який необхідний для титрування всієї кислоти, який витрачено на титрування, мл; V_2 - об'єм розчину лугу, який витрачено на титрування проби, мл; N – нормальність розчину лугу; M – молярна маса солі, г/моль; m – наважка проби; n – валентність катіона солі, яку помножили на число атомів катіона в молекулі солі.

Вказана методика була успішно випробувана у випадку визначення ацетату, бензоату, цитрату, сукцинату, каприлату, пальмітату, лаурату, капринату натрію, сегнетової солі, сукцинату і кислого фталату калію, ацетату, глюконату, цитрату та стеарату кальцію і ацетату і тартрату барію.

2.3. Визначення хлорангідридів кислот

У більшості методів, запропонованих для визначення хлорангідридів кислот, не приділяється досить уваги визначенню вільних гідрогенхлориду і карбонової кислоти, які містяться в них. У той же час присутній одночасно гідрогенхлорид заважає аналізу, оскільки він визначається, як хлорангідрид. Так, під час титрування ацетатом натрію, метилатом натрію нітратом аргентуму, гідрогенхлорид титрується, даючи завищені значення вмісту хлорангідриду.

Мітчелу і Сміту вдалося визначити хлорангідриди, виключивши вплив гідрогенхлориду. Для цього хлорангідрид вводили в реакцію з піридином, гідролізували водою і титрували надлишок води. Екклі і Тесоро визначали вільну карбонову кислоту в хлорангідриді за реакцією з амоніаком, нейтралізацією хлоридної кислоти і титруванням. Цей метод придатний лише для аналізу хлорангідридів жирних кислот з довгим ланцюгом. Пезе і Вільмар визначали гідрогенхлорид і вільну карбонову кислоту непрямими методами. Проте ці методи не зовсім надійні. Кламан визначав вміст гідрогенхлориду в хлорангідридах прямим титруванням розчином нітрату аргентуму в ацетоні, а вміст карбонової кислоти доводилося визначати опосередковано.

Оскільки кількості гідрогенхлориду і вільної карбонової кислоти в хлорангідридах зазвичай дуже малі, бажано їх визначати прямими методами. У пропонованому методі гідрогенхлорид титрують трипропіламіном у суміші хлорбензолу і діетилового ефіру, а вільну кислоту - розчином гідроксиду натрію після зв'язування хлорангідриду *m*-хлораніліном. В останньому титруванні спостерігається два стрибки потенціалу. Один з них відповідає нейтралізації гідрохлориду аміну, що утворився з хлорангідриду кислоти і гідрогенхлориду, а другий - нейтралізації вільної карбонової кислоти. Таким чином, обидві сполуки визначаються прямим титруванням, лише вміст хлорангідриду розраховують, віднімаючи значення для гідрогенхлориду з результату титрування гідрохлориду аміну. Це не вносить значної погрішності завдяки тому, що від великого значення віднімається мале.

Аміни застосовувалися і в деяких більш ранніх методах — Кламана, Екклі і Тезоро, Пезе і Вільмара, але ці аміни були дуже сильними основами, щоб було можливо диференціальне титрування гідрохлориду аміну і вільної карбонової кислоти. На підставі випробувань ряду ароматичних амінів для пропонованого нижче методу був вибраний *m*-хлоранілін. Нітроаніліни дуже слабкі основи, і вони не запобігають втратам гідрогенхлориду в ході реакції, а у разі визначення з використанням *n*-хлораніліну виходять слабкі стрибки під час титрування. Нафтіламіни, окрім того, що вони забезпечують слабовиражений стрибок під час титрування, осідають під час титрування. *m*-Хлоранілін виявився і досить сильною основою, аби запобігти втратам гідрогенхлориду, і недостатньо сильним для того, щоб перешкоджати під час титрування.

Методика визначення

Реактиви: ацетон, хч; безводий діетиловий ефір; хлорбензол; титровані 0,5 н і 1 н розчини гідроксиду натрію; 0,1 н розчин трипропіламіну в хлорбензолі; свіжоперегнаний *m*-хлоранілін.

Титр трипропіламіну можна встановлювати за малеїною кислотою, яка розчинена в ацетоні, або за розчином сухого гідрогенхлориду в суміші

ефіру і хлорбензолу, титр якого у свою чергу встановлюють, розчиняючи аліквотну частину його у водному ацетоні і титруючи 0,1 н розчином гідроксиду натрію. Якщо титр встановлюють за малеїновою кислотою, тоді під час розрахунків слід враховувати, що трипропіламін зв'язує лише одну карбоксильну групу.

Проведення визначення

Спосіб А. Точну наважку проби хлорангідриду, що містить не більше 0,001 моль гідрогенхлориду, розчиняють в суміші ефіру і хлорбензолу (1:1) і титрують потенціометрично 0,1 н розчином трипропіламіну в хлорбензолі, користуючись бюреткою ємністю 10 мл. Титрується лише гідрогенхлорид, і згин на кривій титрування спостерігається між 350 і 150 мВ.

Обчислюють число моль HCl, яке відповідає 1 г проби (В):

$$B = \frac{V \cdot N}{m \cdot 1000}$$

Потім обчислюють вміст HCl (у %):

$$w = B \cdot 100 \cdot 36,5$$

де: V - об'єм розчину трипропіламіну, який витрачено на титрування, мл; N – нормальність розчину трипропіламіну; m – наважка хлорангідриду, г.

Спосіб Б. Наважку проби, що містить близько 0,01 моль хлорангідриду разом з вільною карбоною кислотою, зважують в склянку з притертим корком або в ампулі, яку перед зважуванням запаюють. Ампулою слід користуватися у випадку аналізу всіх летких хлорангідридів. Наважку переносять в колбу з притертим корком ємністю 250 мл, що містить 5 мл м-хлораніліну і 25 мл ацетону. Якщо пробу зважують в склянці, кришку її знімають перед самим введенням проби в колбу і обережно опускають її по стінці в колбу так, аби проба і реактив не змішувалися. Колбу закривають змазаним корком і струшують, аби змішати реактив і наважку. Колбу охолоджують дещо нижче за кімнатну температуру під струменем водопровідної води або в льодяній ванні, потім залишають на 5 хв., аби забезпечити повноту реакції.

Після закінчення реакції в колбу додають 5 мл дистильованої води, знову закривають колбу корком і суміш збовтують для розчинення утвореного гідрохлориду аміну. Вміст колби переносять у склянку, при цьому стінки колби обполіскують ацетоном.

За допомогою рН-метра зі скляним і каломелевим електродами розчин титрують, додаючи з бюретки 0,5 н розчин гідроксиду натрію, поки рН не стане приблизно рівним 4. Знімають покази приладу, потім дотитровують розчин потенціометрично 0,1 н розчином гідроксиду натрію.

Перший стрибок під час титрування, який лежить між значеннями рН 5 і 6, відповідає нейтралізації гідрохлориду аміну, що утворився за реакції *m*-хлораніліну з хлорангідридом кислоти і вільним гідрогенхлоридом. Сума еквівалентів 0,1 н і 0,5 н розчинів гідроксиду натрію рівна сумі еквівалентів хлорангідриду і гідрогенхлориду в пробі. Другий стрибок під час титрування, що спостерігається між рН = 8 і 9,5, відповідає титруванню вільної карбонової кислоти.

Розчини гідроксиду натрію двох різних концентрацій використовують виходячи з наступних міркувань. Для того щоб на титрування вільної карбонової кислоти, яка звичайно присутня в невеликій кількості, пішов достатньо великий об'єм титранта, необхідно доволі велика наважка проби. Загальна витрата лугу тоді дуже велика, якщо використовувати для титрування 0,1 н розчин, і навпаки, якщо використовувати тільки 0,5 н розчин гідроксиду натрію, витрата його на титрування вільної кислоти виявиться дуже малою. У цьому методі загальну кислотність нейтралізують 0,5 н розчином, а 0,1 н розчин використовують для титрування між двома нейтральними точками еквівалентності.

Розрахунок проводять наступним чином. Спочатку визначають число моль хлорангідриду і HCl, яке відповідає 1 г проби (С):

$$C = \frac{V_1 \cdot N_1 + V_2 \cdot N_2}{m \cdot 1000}$$

де: V_1 і V_2 - об'єм відповідно 0,5 н і 0,1 н розчину NaOH, який витрачено на титрування, мл; N_1 і N_2 – нормальність 0,5 н і 0,1 н розчину NaOH; m – нважка проби, г

За різницею $D = C - B$ (з методу А) знаходять число моль хлорангдриду, який відповідає 1 г проби.

Вміст хлорангдриду (y %) обчислюють за формулою:

$$W = D \cdot 100 - M_{\text{ха}}$$

де: $M_{\text{ха}}$ – молекулярна маса хлорангдриду.

Вміст вільної карбонової кислоти (y %) обчислюють за формулою:

$$w = \frac{\Delta V \cdot N \cdot M_{\text{к}} \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

де: ΔV – різниця об'ємів розчину NaOH, які витрачено на титрування між другим і першим стрибками, мл; $M_{\text{к}}$ – молярна маса кислоти, г/моль.

Для проведення аналізу *m*-хлоранілін переганяли і використовували протягом двох місяців.

Були зроблені споби аналізувати бромангдриди, але задовільні результати отримані тільки для бромистого бензоїлу. У разі його аналізу за методом Б замість 25 мл ацетону використовували 25 мл ефіру.

2.4. Визначення ангідридів кислот

Ангідриди карбонових кислот — вельми реакційноздатні сполуки, але їх реакції зазвичай властиві і самим кислотам. Оскільки багато ангідридів зазвичай містять як домішки вільні кислоти, для визначення ангідридів слід підібрати таку реакцію, яка протікала б дуже швидко з ангідридами і дуже повільно з кислотами. Подібною реакцією може служити утворення амідів кислот з таких амінів, як морфолін або анілін.

Морфоліну слід віддати перевагу над аніліном, оскільки він більш сильна основа і за візуального титрування дає чіткішу кінцеву точку титрування. У випадку аналізу з аніліном можна проводити лише потенціометричне титрування надлишку аніліну. З іншого боку, аніліновий метод дозволяє визначати ангідриди таких сильних кислот, як малеїнова (для

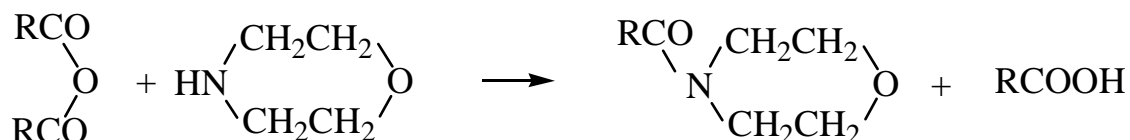
визначення ангідриду малеїнової кислоти морфоліновий метод не придатний).

2.4.1. Морфоліновий метод

Ранні методи визначення ангідридів кислот ґрунтувалися на одночасному визначенні кислоти і ангідриду. Аніліновий метод і титрування метилатом натрію використовують у поєднанні з повним гідролізом у розчині гідроксиду натрію для визначення вмісту кислоти і ангідриду в пробі.

Були запропоновані два методи прямого визначення ангідридів, за якими кислота, що міститься в пробі, не визначається. Розроблена методика із застосуванням реактиву Фішера. Метод, описаний нижче, також дозволяє визначити ангідрид незалежно від вмісту кислоти в пробі. Це швидкий метод, зручний для звичайного візуального титрування з індикатором, характеризується високою точністю у випадку визначення високих і низьких концентрацій ангідриду.

Морфолін реагує з ангідридами карбонових кислот, утворюючи в еквімолярних кількостях амід і кислоту.



У метанольному середовищі зі змішаним індикатором метиловий жовтий-метиленовий синій всі компоненти реакційної системи виявляються нейтральними, за винятком морфоліна. Під час виконання морфолінового методу в реакцію вводять точно виміряну кількість морфоліну, взяту в надлишку, ангідрид реагує переважно з морфоліном, а надлишок останнього титрують метанольним розчином хлоридної кислоти. Вміст вільної кислоти в пробі знаходять як різницю між повною кислотністю, визначеною за гідроксидом натрію, і вмістом ангідриду.

Методика визначення

Реактиви: хлоридна кислота, 0,5 н метанольний розчин (У мірну колбу ємністю 1000 мл вносять 84 мл 6 н хлоридної кислоти і об'єм розчину доводять до мітки метанолом. Титр встановлюють щодня за 0,5 н розчину гідроксиду натрію у присутності фенолфталеїну. Реактив рекомендується зберігати в приладі для автоматичного титрування); морфолін, 0,5 н розчин у метанолі (У колбу ємністю 1 л наливають 44 мл перегнаного морфоліну і доводять об'єм до 1 л метанолом. Колбу закривають каучуковим корком з двома отворами, в один з них вставляють піпетку ємністю 50 мл так, щоб кінчик її знаходився під поверхнею рідини, в інший - коротку скляну трубку, сполучену з гумовою грушею); змішаний індикатор метиловий жовтий-метиленовий синій (Розчиняють 1,0 г метилового жовтого і 0,1 г метиленового синього в 125 мл метанолу).

Проведення визначення: У дві колби з притертими корками, ємністю 250 мл піпеткою вносять по 50 мл розчину морфоліну. Розчин у піпетки набирають за допомогою груші.

Одну колбу залишають для холостої проби. У іншу колбу вносять наважку проби, що містить не більше 20 мекв ангідриду, і струшують колбу для розчинення навіжки. Дві колби залишають за кімнатної температури на деякий час. Потім у кожну колбу підливають по 4-5 крапель індикатора і титрують 0,5 н хлоридною кислотою до зникнення зеленого забарвлення (у кінцевій точці титрування розчин має забарвлення бурштину).

Різниця об'ємів розчину кислоти, що пішли на титрування в холостому досліді і проби, є мірилом кількості ангідриду.

Вивчення швидкості реакції оцтового ангідриду з 0,02; 0,1 і 0,5 н розчинами морфоліна показало, що реакція протікає практично миттєво, причому кількісно менш ніж за 30 с. За виключенням 2-етилгексанового ангідриду, для якого тривалість взаємодії складає 30 хв., інші традиційні ангідриди кількісно реагують протягом 5 хв., а в більшості випадків реакція закінчувалася за 1 хв.

Істинна точка потенціометричного титрування не повністю співпадає з даними візуального титрування, але похибка вимірювання незначна.

Цей метод непридатний для визначення ангідридів, кислоти яких мають константу іонізації у водному розчині вище $2 \cdot 10^{-2}$, так як такі кислоти в розчині метанолу виявляються доволі кислими за даного індикатора. Наприклад малеїновий і цитраконовий ангідриди не можна титрувати цим методом.

У випадку титрування ангідридів аніліном не вдається досягнути хорошого результату під час візуального титрування. У такому разі використовують потенціометричне титрування в суміші етиленгліколю і ізопропанолу.

2.4.2. Морфоліновий метод з іншим індикатором

Метилловий жовтий (4-диметиламіноазобензол) є канцерогеном. Заміною йому може служити 4,4'-біс(4-аміно-1-нафтилазо)-2,2'-стильбендисульфонова кислота, яка навіть зручніша під час візуального титрування. У метанольному середовищі спостерігається яскравий і різкий перехід забарвлення.

Приготування індикатора

У склянку ємністю 50 мл вносять 0,050 г 4,4'-біс(4-аміно-1-нафтилазо)-2,2'-стильбендисульфонової кислоти і 0,010 г діамантового жовтого. Піпеткою додають у склянку 1,5 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію і суміш добре розтирають скляною паличкою. Додають 3,5 мл дистильованої води і ретельно затирають. Затирання необхідне для полегшення розчинення барвника в лужному розчині. Суміш переносять у склянку для зберігання і першу склянку ополіскують 45 мл метанолу, який приєднують до готового розчину індикатора. Склянку закривають і розчин добре перемішують.

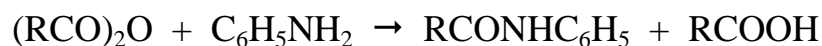
Для визначення ангідридів морфоліновим методом замість суміші диметилового жовтого і метиленового синього беруть 7-8 крапель цього індикатора. Найрізкіше забарвлення змінюється від оранжево-червоного до

пурпурного. Найменше перетитрування (0,01-0,02 мл титранту) призводить до чисто синього забарвлення.

2.4.3. Аніліновий метод

Аніліном можна користуватися для визначення ангідридів карбонових кислот в присутності кислот. Аніліновий метод дозволяє обійти затруднення, що зустрічається в гідролітичному і титриметричному методах визначення ангідридів.

Анілін реагує з ангітридами карбонових кислот наступним чином:



Карбонова кислота, що утворюється, або вільна кислота, присутня в пробі, - слабкі кислоти. Вони так неміцно зв'язуються з аніліном, що його в цих солях можна титрувати сильною кислотою, якою користуються для титрування надлишкового аніліну. Таким чином, анілін, що пішов на реакцію, є мірою кількості ангітриду, і вільна кислота в пробі не перешкоджає визначенню.

Було встановлено, що янтарна кислота складає виняток і заважає визначенню янтарного ангітриду. Проте цей вплив не є результатом нейтралізації аніліну кислотою. В цьому випадку, аби довести реакцію з ангітридом до кінця, необхідні настільки жорсткі умови, що кислота, що вивільняється під час реакції, а також присутня в пробі вільна кислота також реагує з аніліном, утворюючи амід. Реакція кислоти з аніліном не дуже швидка, але погрішність визначення при цьому значна. У випадку роботи з чистим янтарним ангітридом отримують результат, завищений на 5%, а під час взаємодії чистої янтарної кислоти з аніліном в тих же умовах, що і з ангітридом, спостерігається помітна витрата аніліну. Для того, щоб кінцева точка титрування надлишкового аніліну була чіткішою, як середовище була запропонована суміш етилгліколя і ізопропанолу. Досліджено також титрування в льодяній оцтовій кислоті; виявлено, що під аналізу деяких сумішей ангітрид-кислота можливі затруднення з виявленням кінцевої точки

титрування Суміш гліколю з ізопропанолом придатна у разі титрування всіх досліджених систем.

Методика визначення

Реактиви: Суміш етилгліколю і ізопропанолу (1:1); хлоридна кислота, 0,2 н розчин в суміші етилгліколю і ізопропанолу (Розбавляють 19 мл концентрованої хлоридної кислоти до 1 л сумішшю гліколя і ізопропанолу); анілін, хч.

Проведення визначення: У пробівку 20×150 мм вносять точну наважку, що містить близько 0,004 моль ангідриду. Якщо аналізують ангідрид, для якого необхідне нагрівання, наважку беруть в круглодонній колбі ємністю 50 мл. До проби приливають краплями 0,9 г аніліну (кількість його точно зважують). Пробівку залишають на 5 хв. за кімнатної температури. Колбу з наважкою сполучають зі зворотним холодильником і занурюють в киплячу водяну ванну на потрібний проміжок часу. Потім реакційну суміш з пробівки або з колби переносять в склянку ємністю 150 мл, при цьому пробівку (колбу) обполіскують сумішшю гліколя і ізопропанолу такою кількістю, аби остаточний об'єм розчину в склянці склав близько 50 мл. Розчин титрують 0,2 н розчином хлоридної кислоти в суміші гліколю і ізопропанолу за допомогою рН-метра, при цьому відмічають значення рН після введення кожної порції кислоти. Будують графік залежності рН від об'єму доданої кислоти. У холостому досліді точно відважену кількість аніліну (приблизно 0,4 г) титрують потенціометрично тією ж кислотою.

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

Іє: $V_{\text{хол.}}$ - об'єм кислоти, який витрачено на титрування в холостому дослідівського взятого аніліну, мл; $V_{\text{пр.}}$ - об'єм кислоти, який витрачено на титрування в пробі адлишкового аніліну, мл; M – молекулярна маса ангідриду, г/моль; m – наважка проби, г.

2.4.4. Титрування гідроксидом тетрабутиламонію

Описаний нижче метод полягає у візуальному титруванні проби ангідриду в піридині за кімнатної температури розчином гідроксиду тетрабутиламонію в суміші бензолу і метанолу. У цих умовах ангідриди поводяться, як одноосновні кислоти.

Методика визначення

Реактиви: піридин; спектрально чистий бензол; гідроксид тетрабутиламонію (ГТБА), 0,1 н розчин; тимоловий синій, 0,3%-вий розчин в абсолютному метанолі; азофіолетовий - насичений розчин *n*-нітробензолазорезорцину в сухому бензолі.

Прилад: Мікробюретка ємністю 10 мл, закрита трубкою, наповненою $Mg(ClO_4)_2$, з каучуковою трубкою, насадженою на кінчик. Розчини, що титрують, поміщають в колби ємністю 125 або 250 мл. Розчин індикатора вводять за допомогою медичного шприца ємністю 1 мл.

Проведення визначення

Установка титру реактиву: Титр розчину ГТБА встановлюють за бензойною кислотою (хч). У сухій колбі для титрування відважують точно 0,05-0,1 г бензойної кислоти, додають близько 20 мл піридину, витісняють повітря з колби сухим азотом і закривають колбу скляним корком. Після повного розчинення кислоти вносять шприцом 0,2 мл розчину тимолового синього, надівають колбу на каучукову трубку на кінчику бюретки і відразу титрують 0,1 н розчином ГТБА до появи синього забарвлення розчину. Таким же чином проводять холостий дослід з піридином (зазвичай на титрування піридину потрібно 0,04 мл розчину ГТБА).

Титрування: Пробу беруть у такій кількості, щоб на її титрування пішло 0,5-0,9 мекв титранту. Титрування проводять таким же чином, як за установки титру, але для янтарної кислоти і суміші янтарної кислоти і ангідриду як індикатор беруть 2 краплі розчину азофіолетового. У даних умовах визначення всі досліджені кислоти поводяться як одноосновні, за

виключенням янтарної, яка титрується як двоосновна. Еквівалентна маса кожного ангідриду рівна його молярній масі.

Вміст ангідриду в сумішах ангідриду і кислоти (у %) обчислюють за формулою:

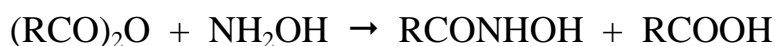
$$w = \left(\frac{V}{m} - \frac{1}{E} \right) \cdot \left(\frac{E \cdot M}{E - M} \right)$$

де: V – кількість ГТБА, який витрачено на титрування, мекв; m – наважка проби, мг; E – еквівалентна маса кислоти, г/моль; M – молекулярна маса ангідриду, г/моль.

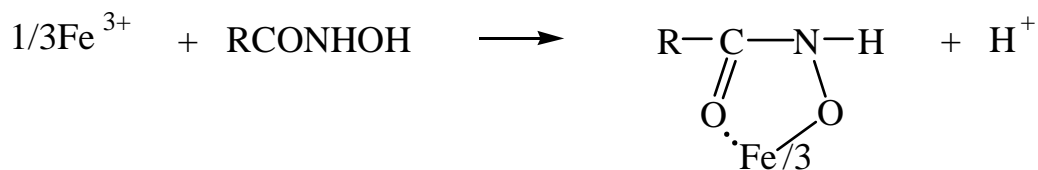
Під час дослідження методу визначення ангідридів за реакцією з гідроксидом тетрабутиламонію було показано, що для досягнення кінцевої точки титрування на 1 моль ангідриду витрачається 1 моль четвертинної основи.

2.5. Визначення слідів ангідридів

Невеликі кількості ангідриду зручно визначати колориметричним методом. Ангідриди кислот можуть утворювати гідроксамову кислоту:



Більшість гідроксамових кислот з іонами Fe^{3+} утворюють характерні комплексні сполуки з забарвленням від світло-червоного до червоного, інтенсивність якого можна виміряти спектрофотометричним методом:



Методика визначення

Прилади фотоколориметр з кюветами довжиною 1 см з світлофільтром 525 нм; колби Ерленмейера ємністю 25 мл, забезпечені перехідниками з нормальними шліфами 19×22 мм; малі зворотні холодильники зі шліфами 19×22 мм.

Реактиви: гідроксиламін гідрохлорид, 12,5%-вий розчин в метанолі; гідроксид натрію, 12,5%-вий розчин в метанолі.

Перхлорат феруму(III), вихідний розчин. Розчиняють 5,0 г перхлорату феруму в 10 мл 70%-вої перхлоратної кислоти і 10 мл води. Об'єм отриманого розчину доводять до 100 мл абсолютним етиловим спиртом, охолоджуючи водопровідною водою під час додавання спирту.

Розчин реактиву Fe^{3+} . Його готують таким чином. У мірну колбу ємністю 1 л наливають 40 мл вихідного розчину перхлорату феруму(III), додають 12 мл 70%-вої перхлоратної кислоти і доводять об'єм розчину до 1 л абсолютним етиловим спиртом. Розбавлення спиртом проводять обережно (порціями по 50-100 мл, кожного разу охолоджуючи) до тих пір, поки концентрація перхлоратної кислоти не знизиться приблизно до 10% від початкової. Концентрація іонів Fe^{3+} в отриманому розчині складає 5,7 мМ, а кислоти - 0,16 М.

Проведення визначення: Гідроксиламіновий реактив готують, нейтралізуючи частину метанольного розчину гідроксиламіну 12,5%-вим розчином лугу в метанолі за фенолфталеїном. Хлорид натрію, який випав в осад, фільтрують через фільтрувальний папір. Прозорим розчином можна користуватися протягом 4 год.

Пробу ангідриду розчиняють у сухому бензолі (наприклад, висушеному протягом 24 год. над сульфатом кальцію) так, щоб отримати концентрацію в межах 0,01-0,001 М. У колбу ємністю 25 мл, забезпечену перехідником з нормальними шліфами, вносять піпеткою 5 мл розчину проби. (Якщо досліджують більш концентровані розчини або проводять аналіз для побудови калібрувальної кривої, слід брати менший об'єм розчину проби і додавати розчинник до об'єму 5 мл, наприклад 2 мл проби і 3 мл розчинника.) У колби з пробєю і холостою пробєю (5 мл розчинника) додають по 3 мл відфільтрованого лужного гідроксиламінового реактиву, вносять кипілки, ставлять на плитку, що слабо нагрівається, приєднують зворотні холодильники і кип'ятять 10 хв. Потім знімають колби з плитки (холодильники не обполіскують), охолоджують до кімнатної температури й кількісно переносять вміст колб у мірні колби ємністю 50 мл, що містять

розчин перхлорату феруму(III). Доводять об'єми розчинів до мітки цим же розчином. Ретельно перемішують вміст колб до повного розчинення гідроксиду феруму, який спочатку випав. Через декілька хвилин розчин з пробою і холосту пробу фотометрирують. Довжина хвилі на максимумі поглинання залежить від типу ангідриду.

Калібрувальні криві будують за відомими концентраціями ангідриду; зазвичай калібрувальні криві не завжди виявляються прямими лініями.

2.6. Визначення вільних кислот в деяких ангідридах прямим титруванням

Вільну карбонову кислоту, що міститься в деяких ангідридах, наприклад, в малеїновому або фталевому (або в будь-якій суміші кислоти і ангідриду, якщо константа дисоціації вільної кислоти складає 10^{-3} і більше), можна визначати прямим титруванням третинним аміном.

Наведена нижче методика дозволяє титрувати вільну кислоту в малеїновому і фталевому ангідридах безпосередньо; ангідриди не заважають аналізу. Для цієї мети успішно застосовували два третинні аміни, а саме трипропіламін і N-етилпіперідин. Вони не реагують з ангідридами в той же час, будучи досить сильними основами (константа дисоціації порядку 10^{-4}), нейтралізують кислоти, як це можна підтвердити потенціометрично в запропонованих розчинниках. Можна користуватися диметилформагідом як розчинником, проте згин на кривій, отриманій у випадку титрування з ним, не настільки чітко виражений, як в кетонних розчинниках. Ймовірно, це викликано тим, що третинні основи в диметилформагіді виявляються не такими сильними основами, як у кетоні.

Трипропіламін і N-етилпіперідин виявилися найбільш сильними третинними основами, які вдалося підібрати, а кетони, взяті за розчинники, краще всього підсилювали основність і кислотність досліджуваних речовин. Проте єдиними кислотами, які можна було титрувати в цих умовах, виявилися малеїнова і фталева (перша константа дисоціації у воді 10^{-2} і 10^{-3}

відповідно); інші кислоти дисоційовані занадто слабо, тому на кривих титрування спостерігається лише один згин. Були досліджені кислоти з константами дисоціації 10^{-4} - 10^{-5} (у воді), але жодну з них не можна було титрувати в цих розчинниках третинними основами. Таким чином, використання методу обмежене кислотами з константою дисоціації 10^{-3} або вище, і лише такі кислоти можуть заважати визначенню. Були досліджені кислоти оцтова ($K = 10^{-5}$), бензойна ($6 \cdot 10^{-6}$), янтарна ($7 \cdot 10^{-5}$) і камфорна. Малонова кислота (перша константа дисоціації 10^{-3}) також титрується, проте її ангідрид зустрічається настільки рідко, що в такому визначенні немає необхідності.

Методика визначення

Реактиви: ацетон або метилетилкетон сухий; трипропіламін, 0,1 н розчин в ацетоні, або N-етилпіперідин для виділення пеніциліну G, 0,1 н розчин в ацетоні. Титр обох розчинів встановлюють за чистоюю малеїноювою кислотою, титруючи водним розчином лугу. Під час розрахунку нормальності розчинів необхідно пам'ятати, що аміни зв'язують лише одну карбоксильну групу. Друга карбоксильна група і фталевої, і малеїнової кислоти дисоціюється дуже слабо, аби викликати згин на кривій титрування.

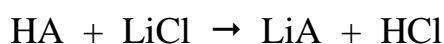
Проведення визначення: У хімічно чистому ацетоні розчиняють наважку проби, що містить близько 0,002 моль кислоти (на цю кількість необхідно близько 20 мл титранту) і проводять титрування. Для зразків з дуже низьким вмістом кислоти слід брати менші наважки і для титрування користуватися меншою бюреткою. Для проб з вмістом малеїнової кислоти 0,1% беруть наважку 10 г, причому на титрування піде приблизно 1 мл 0,1 н розчину аміну. Під час розрахунків слід враховувати, що титрується лише одна карбоксильна група.

Вміст вільної кислоти (у %) обчислюють за формулою:

$$w = \frac{V \cdot N \cdot M \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

де: V - об'єм розчину аміну, який витрачено на титрування, мл; N – нормальність розчину аміну; M – молекулярна маса кислоти, г/моль; m – навазка проби, г.

Щоб підвищити кислотність кислоти в неводних розчинах для аналізу кислот з $pK_a = 5,5$, у реакційну систему вводили сіль (хлорид літію). Рівновага в реакції



зміщується дправо з утворенням слабодисоційованої літієвої солі карбонової кислоти і хлоридної кислоти, яку можна титрувати третинним аміном.

Методика визначення

Реактиви: Трипропіламін, 0,05 М розчин в ацетоні (ч) (Титр встановлювали за янтарною (чда) або бензойною кислотою. Титрували потенціометрично в ацетонітрилі, насиченому хлоридом літію (0,035 М)); ацетонітрил (Для висушування витримували над безводним сульфатом кальцію, потім пропускали через колонку зі свіжим сульфатом кальцію (1 л ацетонітрилу на 100 г сульфату) і насичували сухим хлоридом літію. Кінцева концентрація хлориду літію складала 0,034—0,035 М).

Проведення визначення: Пробу (0,1-0,3 мекв) розчиняли в 30 мл насиченого хлоридом літію ацетонітрилі або готували з них приблизно 0,1 н розчин в ацетонітрилі або суміші хлороформу і ацетону (60:40) і отриманий розчин вносили за допомогою піпетки в 30 мл розчину хлориду літію в ацетоні.

Під час титрування користувалися насиченим каломелевим електродом з оболонкою. Внутрішній електроліт - водний розчин хлориду калію - замінювали насиченим метанольним розчином хлориду натрію.

За відсутності хлориду літію задовільно титруються тільки кислотні групи з pK_a менше 3,13 (лимонна кислота). У разі присутності хлориду літію можна титрувати монокарбонові кислоти з pK_a до 5,5 (піколінова кислота).

Крім того, усі інші кислотні групи в молекулі, що має одну групу з pK_a менше 5,5, також титруються до $pK_a = 11,9$ (HPO_4^{2-}).

Були зроблені спроби підвищити кислотність низькомолекулярних жирних кислот для підвищення точності їх титрування введенням інших солей і використанням систем розчинників. Стрибок потенціалу в точці еквівалентності для оцтової кислоти складає тільки 75 мВ на 1 мл 0,05 м розчину титранту – це нижня межа для практичного використання. Для підвищення кислотності можна вводити перхлорат кальцію, але його важко повністю зневоднити. Також можна використовувати перхлорат барію, який вдається висушити нагріванням до 140°C .

Методика визначення

Реактиви: ацетон, висушений над молекулярним ситом 4А; ацетонітрил, висушений над молекулярним ситом 4А; акрилонітрил, 99%-ний; перхлорат барію, безводий, 99%-ний, висушений за 140°C ; трипропіламін, 0,25 н розчин в ацетоні (Титр розчину встановлюють за янтарною кислотою, чда (25-30 мг) або за бензойною кислотою (50-60 мг) в ацетонітрилі (30 мл), що містить безводий перхлорат барію (0,2 г) потенціометрично, як вказано нижче.

Прилади: закрита комірка для титрування ємністю 100 мл, споряджена газопідводними і відвідними трубками для інертного газу; скляний електрод і каломелевий електрод з пористою керамічною мембраною, що містить, насичений розчин хлориду калія в метанолі.

Проведення визначення: Пробу з вмістом кислоти 1-4 мекв зважують у мірній колбі ємністю 100 мл, розчиняють в розчиннику для титрування і доводять об'єм розчину цим же розчинником до мітки. За допомогою піпетки переносять 25 мл розчину у комірку для титрування, витісняють повітря азотом, додають 0,2 г безводного перхлорату барію і перемішують 2 хв. для завершення реакції. Потім титрують потенціометрично розчином трипропіламіну. Проводять холосте титрування з 50 мл розчинника.

Акрилонітрил має переваги, так як він забезпечує більш чітку кінцеву точку титрування і він більш доступний в сухому, чистому вигляді, порівняно з акрилонітрилом.

2.7. Аналіз суміші карбонової кислоти і ангідриду

2.7.1. Морфоліно-карбондисульфідний метод

Метод ґрунтується на реакції морфоліну з ангідридом (з утворенням 1 моль аміду і 1 моль кислоти на 1 моль ангідриду). Під час виконання цього методу додають відому кількість морфоліну в надлишку, а надлишкову кількість його визначають неводним титруванням. Для визначення вільної кислоти незалежним методом визначають сумарний вміст ангідриду і кислоти.

В основу методу, описаного нижче, покладена можливість титрування первинних і вторинних амінів у формі відповідних дитіокарбамінових кислот. Під час виконання цього методу пробу, що містить ангідрид, додають до точно відомого надлишку розчину морфоліну і титрують вільну кислоту, що присутня в пробі, і кислоту, що утворилася в результаті реакції ангідриду з морфоліном. В умовах титрування надлишковий морфолін не виявляє перешкод. Додаючи карбондисульфід поблизу точки еквівалентності титрування кислот, морфолін перетворюють в дитіокарбамінову кислоту і її титрують розчином лугу. Різниця між результатами холостого титрування і другого титрування проби є мірилом кількості ангідриду, що міститься в пробі. Різниця між результатами двох титрувань проби відповідає вмісту вільної кислоти в пробі.

Методика визначення

Реактиви: карбондисульфід, ч; ізопропанол, ч; морфолін, 0,2 н розчин в ацетонітрилі (У мірну колбу ємністю 1 л вносять 17 мл морфоліну і доводять об'єм розчину до мітки ацетонітрилом); тимолфталейн, 1%-вий розчин в піридині; гідроксид натрію, 0,1 н розчин.

Проведення визначення: У дві колби Ерленмейєра з притертими корками ємністю 250 мл піпеткою вносять по 25 мл 0,2 н розчину морфоліну. Одна з цих колб призначається для холостого дослідю. В іншу колбу вносять наважку проби, яка містить близько 2,0-3,5 мекв ангідриду і кислоти. Дві колби залишають на 15 хв. за кімнатної температури. Потім у кожену колбу приливають по 75 мл ізопропанолу і 5-6 крапель індикатора і титрують 0,1 н розчином гідроксиду натрію до появи блакитного забарвлення, яке не зникає принаймні 15 с. Записують об'єми титранту, що пішли на титрування, і наповнюють бюретку знову до нуля. Розчини не слід перетитровувати. У колбу, призначену для холостого дослідю, приливають 20 мл води і до двох колб вносять піпеткою по 5 мл карбондисульфїду. Розчини добре перемішують і титрують 0,1 н розчином гідроксиду натрію з перемішуванням щоб уникнути утворення місцевого надлишку кислоти. Кінцева точка титрування відповідає появі стійкого не менше 1 хв. блакитного або зеленувато-блакитного забарвлення. Різниця результатів титрування в холостому дослідю і проби під час другого титрування безпосередньо вказує на вміст ангідриду в пробі. За різницею результатів першого і другого титрування визначають вміст вільної кислоти в пробі. Вміст вільної кислоти можна розрахувати також за різницею повних об'ємів лугу, що пішли на титрування проби і в холостому дослідю.

Розділ 3

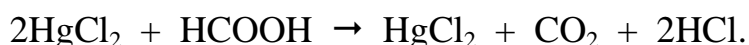
ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА МЕТОДИ АНАЛІЗУ ОКРЕМИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

3.1. Мурашина кислота

Мурашина кислота – HCOOH знайдена у деяких ягодах (малина), в кропиві. Чиста безводна мурашина кислота являє собою безбарвну рідину з різким запахом. Кипить за температури 100,5°C. Змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. Застосовується в різних країнах як консервант для фруктових та ягідних соків, фруктовій пульпі.

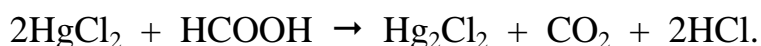
Методика виявлення

Проведення аналізу: 1. *Реакція Архангелова.* У пробівку вводять 1 мл водного розчину HCOOH і 3 краплі реактиву, який отриманий додаванням 10 крапель розчину AuCl₃ до 1 мл 1%-вого розчину HgCl₂. Пробівку поміщають у стакан з киплячою водою на 3 хвилини. З'являється фіолетово-червоне забарвлення або випадає червоно-фіолетовий, буро-фіолетовий осад. Забарвлення чи осад обумовлені утворенням адсорбційної сполуки колоїдного золота з каломелю, яка в момент виділення адсорбує відновлене золото:



У випадку проведення реакції з сіллю мурашиної кислоти досліджуваний розчин підкислюють оцтовою кислотою.

2. У пробівку вводять 5 мл 1%-вого розчину HgCl₂, і додають такий же об'єм водного розчину HCOOH. Пробівку ставлять у киплячу водяну ванну. Через 10 хвилин з'являється біла муть чи білий осад каломелі:



3.2. Оцтова кислота

Оцтова кислота CH₃-COOH, дуже гігроскопічна рідина із різким запахом. Температура топлення 16,68°C, кипить за температури 118,1°C.

Являє собою рідину з різким запахом, під час замерзання утворює кристали, які нагадують лід. Тому чисту оцтову кислоту називають льодяною оцтовою кислотою. Змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. На відміну від мурашинової кислоти, оцтова кислота стійка до окиснення.

Методика виявлення

Проведення аналізу: *Йод-лантанова реакція.* 1-3 мл розчину послідовно змішують з 1 мл 5%-ого розчину нітрату лантану, 1 мл 0.02 н розчину йоду і декількома краплями амоніаку і повільно нагрівають до кипіння. Значна кількість ацетату дає уже на холоді синє забарвлення (подібне до алоїд оцтові го розчину).

Границя чутливості біля 0,1 мг оцтової кислоти на 10 мл.

Сульфати і фосфати попередньо видаляють нітратом барію. За наявності великої кількості неорганічних солей, їх видаляють безводним спиртом. Оксалати і форміати видаляють бромною водою за нагрівання. Тартрати, цитрати, та інші нелеткі речовини ввідділяються перегонкою.

Реакція не застосовується в присутності гомологів оцтової кислоти. Пропіонат дає таку ж реакцію; за наявності бутирату і алоїд оцтов ця реакція непридатна. Бензоат у визначеній концентрації дає подібне забарвлення. Молочна кислота в достатній концентрації дуже заважає реакції; алоїд оцтові кислоти та інші похідні оцтової кислоти не заважають визначенню.

3.3. Пропіонова кислота

Рідина з різким запахом. Температура топлення $-22,0^{\circ}\text{C}$, температура кипіння $141,1^{\circ}\text{C}$. Висолнюється хлористим калієм з водних розчинів. Застосовується в харчовій промисловості для запобігання пліснявіння сирів і хліба.

Для виявлення пропіонової кислоти використовують реакцію з о-фталальдегідом, при цьому утворюється зеленувато-синє забарвлення.

3.4. *n*-Масляна кислота

Масляна кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ міститься у вигляді естеру з гліцерином у коров'ячому маслі. Утворюється під час маслянокислому бродінні цукристих речовин під впливом маслянокислих бактерій (*B. butiricus* та ін.). Являє собою безбарвну рідину, що кипить за температури 164°C , температура топлення $-4,7^\circ\text{C}$. Має неприємний запах, що значною мірою зумовлює запах „прогірклого” масла. Змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. Легко переганяється з водяною парою. Висолується хлористим калієм з водних розчинів.

Етиловий естер масляної кислоти $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ має приємний ананасовий запах, що можна використовувати для якісного виявлення цієї кислоти.

Методика виявлення

Проведення аналізу: 5-10 мл розчину масляної кислоти нейтралізують їдким натром, випарюють і нагрівають сухий залишок з етиловим спиртом і сірчаною кислотою. Утворений при цьому етиловий ефір масляної кислоти має приємний ананасовий запах.

Насичений на холоді розчин кальцієвої солі *n*-масляної кислоти мутніє під час нагрівання і знову стає прозорим при охолодженні. Мінімум розчинності за $65-80^\circ\text{C}$.

Для відділення *n*-масляної кислоти від мурашиної, оцтової і пропанової кислоти суміш кислот випарюють з оксидом плюмбуму. Залишок розчиняють в холодній воді, фільтрують і кип'ятять. Виділяється основний пропіоновокислий плюмбум. З фільтрату видаляють плюмбум сульфатною кислотою, випарюють досуха з оксидом цинку і залишок екстрагують абсолютним спиртом. Залишаються нерозчинними мурашинокислий і сірчаноокислий цинк. Розчин випаровують, до залишку додають фосфатну кислоту і переганяють з водяною парою.

Водяну суміш оцтової і масляної кислот титрують 0,25 н розчином лугу і розбавляють таким чином, щоб кожним 20 мл такого розчину відповідав приблизно 1 мл 0,25 н розчину лугу. 20 мл такого розчину кип'ятять

впродовж години з 25 мл 0,25 н розчином дихолмату калію і 30 мл 96%-ої сульфатної кислоти. Розводять до 250 мл, додають йодиду калію і знову титрують 0,25 н розчином тіосульфату. Оцтова кислота майже не змінюється. На масляну кислоту затрачають 6 атомів кисню.

3.5. Ізомасляна кислота

Ізомасляна кислота $\text{CH}_3)_2\text{CH-COOH}$ за запахом нагадує масляну кислоту, але запах менше неприємний. Температура топлення -47°C . температура кипіння $154,35^\circ\text{C}$. За 20° розчиняються в 5 ч. води. Розчинність кальцієвої солі збільшується до $62,5^\circ$, потім падає (відмінність від норм. масляної кислоти).

У разі визначення в присутності *n*-масляної кислоти, проводять окиснення на холоді 4%-им розчином перманганату. Під час окиснення ізомасляної кислоти утворюється оксиізомасляна кислота, яка пахне зеленим сиром.

3.6. Щавлева кислота

Щавлева кислота HOOC-COOH , з води моноклінопризматичні кристали, з $2\text{H}_2\text{O}$; з нітратної кислоти, теплої концентрованої сульфатної кислоти або льодяної оцтової кислоти ромбічно-біпірамідальні безводні октаедри. Втрачає кристалізовану воду за 100° або над концентрованою сульфатною кислотою. Починає сильно переганятися від 125° , краще всього за $157-165^\circ$. У разі сильнішого нагрівання розкладається. Гігроскопічна. Температура топлення $101,5^\circ\text{C}$ (водна), $189,5^\circ\text{C}$ (безводна).

Розчинність в 100 ч. води: за 10° – 6,1 ч., за 30° – 14,2 ч., за 90° 120,2 ч. безводної кислоти.

Методика виявлення

Проведення аналізу: 1. *Кольорова реакція з резорцином.* 5 мл розчину нагрівають з невеликою кількістю резорцину. Після розчинення і охолодження доливають 5 мл концентрованої сульфатної кислоти, намагаючись не змішувати шари. Уникають нагрівання. Іноді після

повторного додавання сульфатної кислоти утворюється синє кільце. Під час нагрівання виникає індиго-синє забарвлення, яке щезає у разі охолодження. У випадку кип'ятіння – темно-зелене забарвлення, після охолодження світло жовто-зелене. У разі додавання нового шару сульфатної кислоти знову викликає синє забарвлення. Реакції не перешкоджають: мурашина, оцтова, молочна, винна, лимонна, малеїнова, янтарна, бензойна кислоти.

Проведення аналізу: 2. *Реакція Сачерія.* У невеликій кількості води розчиняють кілька міліграмів сульфату мангану, додають кілька крапель лугу, нагрівають і охолоджують. Додають краплями слабокислий розчин щавлевої кислоти. За наявності щавлевої кислоти в концентрації не нижче 0,05%, з'являється червоне забарвлення вже після додавання 0,5 мл розчину. Заважають відновники (мурашина, дубильна кислоти).

Проведення аналізу: 3. *Модифікація Лохмана.* До 1-2 мл розчину, що містить щавелеву кислоту, додають, залежно від кислотності чи основності середовища, ацетат натрію, амоніак, оцтову чи розбавлену сульфатну кислоту або, у виняткових випадках, фосфати лужних металів до появи бурого кольору метилоранжевого паперу (виготовленого з 0,1%-ого розчину) від 1 краплі випробуваного розчину. Перемішують з невеликою кількістю оксиду мангану. Максимум через 0,5 хвилин виникає червоне забарвлення. Не допускати прямого сонячного світла. Границя чутливості 0,2 мг в 0,5 мг розчину. Негативну дію молочної і винної кислоти ліквідовують попереднім кип'ятінням з борною кислотою, охолодженням і фільтрацією. За даним методом мурашина кислота не перешкоджає визначенню.

Проведення аналізу: 4. *Реакція Розенталера.* Під час нагрівання впродовж 5-10 хвилин 3 мг щавелевої кислоти з розчином йодатної кислоти виділяється вільний йод.

Методика мерманганатного визначення

Проведення визначення: Пробу окиснюють в середовищі концентрованої сульфатної кислоти за 70°C або з додаванням сульфу мангану за 40°C. 1 мл 0,1 н перманганату відповідає 0,006303 г щавлевої кислоти.

Методика йодометричного визначення

Проведення визначення: Розбавлений сульфатнокислий розчин нагрівають з $1/60$ розчином йодату калію до повного виділеного вільного йоду. Після охолодження і додавання йодиду калію, титрують 0,1 н розчином тіосульфату натрію. 1 мл $1/60$ н іодатної кислоти відповідає 3,7506 г щавлевої кислоти.

3.7. Малонова кислота.

Малонова кислота $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ – триклинно-пірамідальні листочки. Температура топлення $135,6^\circ\text{C}$. За $140\text{-}150^\circ\text{C}$ розпадається на діоксид карбону і оцтову кислоту. За 8-10 мм переганяється, частково не розкладаючись.

Методика виявлення

Проведення аналізу: Реакція з оцтовим ангідридом. Під час нагрівання з оцтовим ангідридом проби, яка містить малонову кислоту, спостерігається сильне виділення діоксиду карбону, жовте, потім жовто-червоне забарвлення і зелена флуоресценція, особливо після додавання оцтової кислоти. Сильну флуоресценцію показує вже 1 мг малонової кислоти.

3.8. Бензойна кислота

Бензойна кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ кристалізується у вигляді блискучих голок чи листочків, температура топлення $121,7^\circ$, сублімується вже 100°C . 1000 ч. води за 15°C розчинюють 2,58 ч. бензойної кислоти. У чистому виді без запаху.

Методика виявлення

Проведення аналізу: Реакція з FeCl_3 . Вже 1 мг нейтралізованого розчину з 1%-им розчином хлориду феруму дає червоне помутніння.

Проведення аналізу: Реакція з FeCl_3 . Якщо 1 мл розчину бензойної кислоти змішати з одною краплею 3%-ого перексиду гідрогену і одною краплею розчину хлориду феруму(III) 1,28 (реактиви розбавлені 1:10), під час

кип'ятіння відразу ж, а за витримки через годину з'являється фіолетове забарвлення саліцилової кислоти.

Проведення аналізу: *Реакція Мохлера* (перетворення в 5-нітро-3-амінобензойну кислоту). Випарений бензоат впродовж 20 хвилин нагрівають на водяній ваггі з 0,1 г калієвої селітри і 1 мл концентрованої сульфатної кислоти і, після охолодження, додають 2 мл води, охолоджують і змішують з 10 мл 15%-ого амоніаку і 2 мл розчину 2 г гідроксиламіну гідрохлориду в 100 мл води. Появу червоного забарвлення прискорюють зануренням у гарячу воду і подальшим охолодженням доводять до максимуму.

3.9. Фталева кислота

Фталева кислота $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, температура топлення 231°C (за швидкого нагрівання). Нерозчинна в хлороформі.

Методика виявлення

Проведення аналізу: *Флуоресцеїнова реакція*. 1 г резорцину, 0,1 г фталевої кислоти, 1 краплю сульфатної кислоти нагрівають впродовж 3 хвилин до 160° , суміш розчиняють в 2 мл 10%-ого йодиду натрію і виливають в 0,5 л води. Сильна зелена флуоресценція вказує на присутність фталевої кислоти.

3.10. Гліколева кислота.

Температура плавлення гліколевої кислоти $\text{HO-CH}_2\text{-COOH}$ 80°C . Легко розчинна у воді, спирті і ефірі.

Методика виявлення

Проведення аналізу: Під час нагрівання з 2,7-діоксинафталеном в концентрованій сульфатній кислоті забарвлюється від фіолетового до фіолетово-червоного.

3.11. Молочна кислота

Молочна кислота – $\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$ міститься в молоці, сирах, квашеній капусті, солених огірках і ряді інших продуктів. Утворюється в

результаті молочнокислого бродіння цукрів, викликаного різноманітними бактеріями (*Str.lactis*, *Str.cremoris*, *Str.thermophilus* та ін.).

Молочна кислота є густою сироподібною рідиною, в якій знаходяться гідрати молочної кислоти. Відокремлюючи її від води вдається отримати безводну молочну кислоту у кристалічному стані. Молочна кислота не володіє оптичною активністю.

Методика виявлення (Реакція Уффельмана)

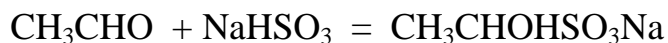
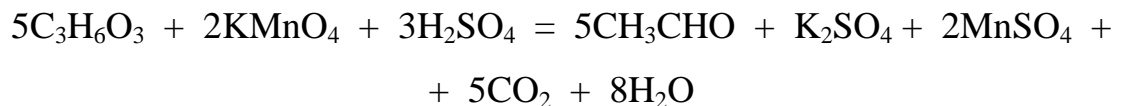
Реактив: Потрібний для здійснення реакції реактив готують так: до 50 мл 1%-вого розчину карболової кислоти додають свіжоприготовлений 5%-вий розчин FeCl_3 до появи синього забарвлення.

Проведення аналізу: До декількох мілілітрів вказаного реактиву додають декілька мілілітрів розведеного розчину молочної кислоти. Синє забарвлення реактиву переходить у лимонно-жовте.

Винна, щавлева і лимонна кислоти теж дають жовте забарвлення.

Для кількісного визначення молочної кислоти окислюють перманганатом в кислому розчині в оцтовий альдегід. Останній відганяють і вловлюють в титрованому розчині гідросульфїту, який береться в надлишку. Залишок гідросульфїту відтитрують розчином йоду, що дає можливість визначити кількість гідросульфїту, що зв'язався з альдегідом і розрахувати кількість молочної кислоти.

Реакції проходять наступним чином:



З першої та другої реакцій видно, що 1 мл 0,02 н розчину гідросульфїту натрію, що зв'язався з оцтовим альдегідом, відповідає 0,45 г молочної кислоти.

Методика визначення (застосовується для молока)

Проведення визначення: 25 мл молока вводять у мірну колбу на 250 мл, додають 150 мл дистилляту і 50 мл 10%-вого розчину мідного купоросу. Реакція розчину повинна бути кислою, в іншому випадку додають декілька крапель 0,1 н сульфатної кислоти. Колбу протягом 20 хв. нагрівають у киплячій водянній ванні, а потім охолоджують до 20°C, додають води до мітки, збовтують і, даючи випасти осаду (білки), фільтрують. 200 мл прозорого фільтрату (відповідаю 20 мл молока) вводять у другу колбу на 250 мл і доводять до мітки молоком. Після перемішування рідини дають їй відстоятись 10 хв., і потім не піднімаючи осаду (вуглеводи), відфільтровують через складчастий фільтр в колбу Бунзена за слабого відсмоктування водоструменевим насосом. З фільтрату беруть 50 мл (відповідно 4 мл молока) і переносять у перегінну колбу на 300 мл, нейтралізують за лакмусом 25%-вим розчином H_2SO_4 і додають після цього ще стільки ж 25%-вим розчину H_2SO_4 . Для рівномірного кипіння закривають колбу гумовим корком з двома дірками. В одну дірку вставлена шийка лійки. У другу – вводиться один з кінців кулькового холодильника; другий кінець цього холодильника сполучений за допомогою гумової трубки з холодильником Лібіха. До цього холодильника приєднують алонж, кінець якого опущений в колбу об'ємом 250 мл. У цю колбу наливають 50 мл 0,02 н розчину гідросульфїту натрію, розведеного подвійною кількістю дистильованої води.

Перегонну колбу нагрівають так, щоб рідина у ній енергійно кипіла, а з лійки рівномірно краплями приливають у колбу 0,01 н розчин $KMnO_4$, контролюючи знебарвлення рідини. Окислення молочної кислоти продовжується 1-1,5 год. до появи насиченого бурого забарвлення рідини, що не зникає протягом 10 хв. До того часу, доки йде окиснення, зворотний кульковий холодильник охолоджують водопровідною водою. Коли ж окиснення молочної кислоти закінчується, припиняють подальше охолодження кулькового холодильника шляхом накладання затискача на привідну гумову трубку зворотного холодильника; холодна вода поступає тепер тільки у муфту холодильника Лібіха. Продовжуючи нагрівати колбу,

відганяють оцтовий альдегід, який поступаючи в колбу зв'язується з гідросульфідом натрію; при цьому утворюється α -оксисульфокислий натрій. Відгонка ацетальдегіду продовжується 20-25 хв.

Після закінчення відгонки залишок незв'язаного бісульфіту відтитрують 0,01 н розчином йоду у присутності 0,5%-вого крохмального клейстеру. Титрування відбувається до появи слабо-синього забарвлення, яке не зникає протягом 30 с.

За витратою йоду роблять висновок про кількість гідросульфіту, що залишився незв'язаним з альдегідом, а звідси роблять висновок про кількість гідросульфіту, витраченого на реакцію з альдегідом. 1 мл 0,02 н розчину гідросульфіту, що вступив у реакцію з оцтовим альдегідом, як було вказано, відповідає 0,45 г молочної кислоти.

Кількість молочної кислоти в міліграмах на 100 мл продукту обчислюють за формулою:

$$X = \frac{V \cdot 0,45 \cdot 100}{4}$$

де: X – вміст молочної кислоти (мг) у 100 мл продукту; V – об'єм 0,02 н розчину бісульфіту, який зв'язався з оцтовим альдегідом, мл; 4 – об'єм молока, якому відповідає фільтрат, взятий для дослідження, мл.

3.12. Винна кислота

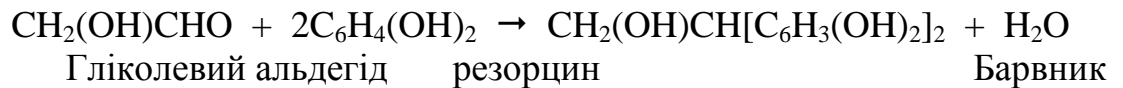
Винна кислота – $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ відома у чотирьох стереоізомерах: права, ліва, виноградна і мезовинна. З них у плодах та ягодах зустрічаються лише *d*-винна (виннокам'яна) кислота, частково виноградна (*dl*-винна кислота). Кисла калієва сіль винної кислоти – $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$ (виний камінь) нерозчинна у воді. Ще менш розчинний у воді тартрат кальцію – $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Ca}$.

Методика виявлення

Проведення аналізу: Реакція Молера-Деніже. У пробівку вводять 1-2 мл 1%-вого розчину резорцину в концентрованій H_2SO_4 . Сюди доливають 1-3 краплі досліджуваного розчину. Збовтують і обережно нагрівають приблизно

до 115-140°C. За наявності в досліджуваному розчині винної кислоти чи її солей з'являється фіолетово-червоне забарвлення.

Забарвлення обумовлене продуктами конденсації резорцину з гліколевим альдегідом, утвореним під дією H_2SO_4 на винну кислоту:



Нітрати, нітриси, йодиди хромати і гіпохлорити перешкоджають реакції.

Реакція Фентона. У пробівку вносять декілька мілілітрів досліджуваного розчину, додають розчин солі FeSO_4 , потім 1-2 краплі гідрогенпероксиду і надлишок розчину їдкою натру. За наявності в досліджуваному розчині винної кислоти утворюється фіолетове забарвлення.

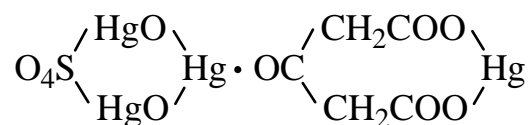
3.13. Лимонна кислота

Лимонна кислота – $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$ міститься у вільному стані в лимонах, журавлині та інших кислих фруктах. Солі лимонної кислоти входять до складу молока. Лимонна кислота утворюється в результаті бродіння глюкози під дією нижчих грибів.

Методика виявлення (*Реакція Деніже*)

Реактив: Необхідний для реакції розчин сульфату меркурію отримують таким чином: 20 мл концентрованої H_2SO_4 змішують зі 100 мл води, і в цьому гарячому розчині розчиняють 5 г HgO .

Проведення аналізу: До 5 мл розчину лимонної кислоти чи її солі додають 1 мл розчину сульфату меркурію. Суміш нагрівають до кипіння, і потім додають 1-2 краплі 2%-вого розчину KMnO_4 . Перманганат знебарвлюється і випадає білий осад подвійної солі основного оксосульфату меркурію з сіллю меркурію і ацетондикарбонової кислоти:



Мінімальна кількість лимонної кислоти, яку можна визначити, 0,5 мг/1 мл.

Мікрокристалоскопічна реакція: До 1 краплі розчину лимонної кислоти додають краплю 0,1 н розчину AgNO_3 ; при цьому випадає дрібнозернистий осад цитрату аргентуму. Краплю з осадом нагрівають. Під час охолодження випадають кристали $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COOAg})_3$ у вигляді дрібних голочок.

3.14. Яблучна кислота

Яблучна кислота $\text{HOOC}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ існує у вигляді правообертаючого та лівообертаючого ізомерів і рацемічної форми. *l*-Яблучна кислота обертає вліво тільки в розведених водних розчинах. Її 34%-вий водний розчин не проявляє оптичної активності, а розчини більш високої концентрації мають праве обертання.

У природі широко розповсюджена *l*-яблучна кислота. Вперше була виділена з яблук, і від цього отримала свою назву. В даний час отримується з плодів горобини шляхом переведення у важкорозчинну сіль кальцію. *l*-Яблучна кислота за нагрівання (160°C) втрачає воду і утворює дві двоосновні кислоти: малеїнові і фумарову.

CaCl_2 і BaCl_2 дають зі спиртовими розчинами солей яблучної кислоти білий осад, розчинний у кислотах.

Методика виявлення

Проведення аналізу: З досліджуваного розчину в присутності 70%-вого спирту осаджують малат кальцію. Беруть невелику кількість осаду. Змішують з 1 мл розчину, який містить 2,5 мг 2-нафтолу в 100 мл 96%-вої H_2SO_4 , і нагрівають досить довго на киплячій водяній ванні. У присутності яблучної кислоти розчин зафарбовується в жовтий колір з синьою флуоресценцією. Найменша визначувана кількість становить 10 μ кислоти в одній краплі.

3.15. Якісне визначення виної, янтарної, лимонної та яблучної кислот за Ергенсоном

Метод Г. Ергенсона є одним з найбільш точних методів визначення винної, янтарної, лимонної і яблучної кислот, і застосовується до соків фруктів, овочів, та інших рослинних об'єктів, а також вина.

Методика виявлення

Проведення аналізу: 25 мл досліджуваного плодового соку нейтралізують розчином їдкого натрію, і осаджують надлишком оцтовокислого свинцю. Для цього потрібно 10-15 мл 20%-вого розчину ацетату плюмбуму. Після збовтування додають однаковий об'єм 90%-вого спирту і залишають на ніч. Наступного дня рідину фільтрують, залишаючи, по можливості, осад в колбі. Цей осад промивають 61%-вим спиртом методом декантації 3-4 рази, щоразу зливаючи рідину через той же фільтр, доки фільтрат не стане майже безбарвним. Після цього фільтр з частиною осаду на ньому переносять в колбу, в якій міститься промитий осад, додають сюди 50-100 мл води, нагрівають до кипіння і пропускають за збовтування через рідину гідрогенсульфід доти, доки рідина не охолоне. Повторно нагрівають рідину до кипіння і знову пропускають гідрогенсульфід. Після такої обробки усі кислоти перейдуть у розчин. Осад сульфиду плюмбуму відфільтровують і осад промивають гідрогенсульфідною водою. Весь фільтрат випарюють у фарфоровій чашці на водяній ванні до 30-40 мл, нейтралізують розчином їдкого калію до середньої чи слаболужної реакції на лакмус, і знову випарюють до 10 мл. Отриману рідину переносять без фільтрування в мірний циліндр, промивають чашку такою кількістю води, щоб загальний об'єм рідини не перевищував 15-20 мл. Сюди ж додають подвійний об'єм 90%-вого спирту, і після сильного збовтування залишають стояти на ніч. Нейтральні калійні солі кислот залишаються при цьому в розчині; розчин фільтрують, осад промивають 50 мл 61% спирту, додаючи промивну рідину до фільтрату. Отриманий фільтрат використовується для визначення органічних кислот.

Визначення винної кислоти: До фільтрату додають 3 мл оцтової кислоти і залишають стояти на 48 год. за частого збовтування. Якщо за цей час зовсім не виділиться або виділиться зовсім мало винно-калієвої солі, то залишають стояти ще довше. Виділені кристали кислого виннокислового калію відфільтровують і промивають 61%-вим спиртом до нейтральної реакції промивної рідини. Фільтрат разом з промивною рідиною зберігають для визначення інших органічних кислот. Фільтр з кристалами переносять в колбу Ерленмеєра, додають гарячої води і титрують у гарячому стані 0,1 н розчином NaOH у присутності фенолфталеїну. 1 мл 0,1 н розчину NaOH еквівалентний 0,015 г винної кислоти. Для ідентифікації винної кислоти використовують відтитрований розчин.

Визначення яблучної кислоти: Фільтрат від осадження лимонної кислоти випаровують на водяній ванні до об'єму 7-8 мл. Рідину переливають у мірний циліндр, залишки змивають водою і переливають їх у той же циліндр, збираючи всього 17 мл рідини. Доливають 91%-вого спирту до 50 мл, перемішують і залишають на 24 год. Осад відфільтровують, промивають 61%-вим спиртом, розчиняють в киплячій воді, підкисляють хлоридною кислотою і осаджують барій із киплячого розчину 10%-вою сульфатною кислотою. Відділяють і прокалюють осад, як описано при визначенні лимонної кислоти; 1 г $BaSO_4$ відповідає 0,574 г яблучної кислоти.

ВИСНОВКИ

1. Проведено підбір та аналіз літературних джерел за темою “Теоретичні і прикладні аспекти аналізу органічних сполук. Аналіз карбонових кислот”.

2. Курсова робота включає три головні розділи: «Ідентифікація карбонових кислот, їх ангідридів та галогенангідридів», «Кількісне визначення карбонових кислот, їх ангідридів та галоген ангідридів» та «Характеристики та методи аналізу окремих карбонових кислот».

3. У розділі 1 розглянуто основні методи виявлення та ідентифікації карбонових кислот.

4. У розділі 2 наведені методи кількісного визначення карбонових кислот.

5. У розділі 3 наведено характеристики та методи аналізу окремих карбонових кислот.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ешворт М.Р.Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. – М.: Химия, 1972.-510 с.
2. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография – М.: Мир, 1981.
3. Кодовская К.И. и др. Технический анализ. – М.: Высшая школа, 1979.
4. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975.
5. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – Ленинград: Химия, 1964.
6. Сиггиа С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. – 672с.
7. Шрайнер Р. И др. Идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1983.
8. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. – Ленинград: Химия, 1981. – 622с.
9. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. – М.: Химия, 1967.
10. Маейр Г. Анализ и определение органических соединений. – Ленинград: ОНТИ, 1937. – 457 с.