

Из кафедры аналитической химии Куйбышевского индустриального института, и органической и биологической химии Витебского Ветеринарного института

Зав. каф. проф. Ф. Я. БЕРЕНШТЕЙН

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА ОКИСЛЕНИЯ БИХРОМАТОМ КАЛИЯ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ПРОФ. Ф. Я. БЕРЕНШТЕЙН ДОЦ. О. А. СОСНОВЦЕВА

Еще в 19-ом столетии появились исследования, свидетельствующие о том, что можно использовать окислительную способность двуххромовокислого калия для целей количественного определения ряда органических веществ.

Так Гайденгайн (1893), изучая окисление некоторых органических веществ двуххромовокислым калием в присутствии серной кислоты обнаружил следующий проц. окисления:

Щавелевая кислота 100 %	Нафтол	83 проц.
Винная " 99,75 "	Морфий	63 "
Декстроза 99,90 "	Алкоголь	33,6 "
Салициловая кислота 90 "	Бензойная кислота—	очень мало
Глицерин 99,50 "	Уксусная кислота	0,0 проц.
В-нафтол 83 "		

Таким образом Гайденгайн доказал, что окисление двуххромовокислым калием может быть использовано для количественного определения щавелевой и винной кислот, а также глицерина и декстрозы.

Затем Банг предложил метод определения количества жиров, основанный на окислении последних бихроматом калия в присутствии H_2SO_4 до угольного ангидрида и воды.

Кохен-Ферверт (1920 г) пришел к заключению, что по такому же принципу можно определить также количество глюкозы, лактозы и мальтозы.

Хансен предложил метод определения молочной кислоты и её солей путём окисления $K_2Cr_2O_7$ в присутствии H_2SO_4 . Однако окисление молочной кислоты доходит не до CO_2 и

H_2O , а конечными продуктами реакции является уксусная кислота, CO_2 и H_2O . Это объясняется тем, что уксусная кислота бихроматом калия не окисляется.

Согласно Никлу $K_2Cr_2O_7$ в присутствии серной кислоты способен количественно окислить этиловый спирт до уксусной кислоты CO_2 и H_2O . На основании этого факта автор разработал микрометод количественного определения спирта.

Кордебар и Михль изучали способность бихромата калия окислять некоторые органические вещества в присутствии H_2SO_4 . В качестве материала для исследования авторы использовали аспирин, ацетанилид, фенацетин, веронал, ацетон, о-крезол, антипирин, салипирин и валерьяново-кислый цинк. Теоретические расчёты автор проводил исходя из предположения, что кроме CO_2 и H_2O образуется во всех случаях уксусная кислота, которая в дальнейшем не окисляется; фенацетин, валерьяново-кислый цинк и веронал давали по 2 молекулы CH_3COOH , а остальные по одной.

Если наряду с $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 добавить нитрат серебра, то все вещества полностью окисляются до CO_2 и H_2O . Полученные экспериментально числа при титровании во всех случаях были близкими к теоретическим.

Скотти-Фоглиени разработал метод количественного определения эфира путём окисления его избытком бихромата калия в присутствии H_2SO_4 . Оставшийся после окисления эфира бихромат калия определялся методом перманганометрии.

Итак приведенные литературные данные свидетельствуют о том, что для количественного определения ряда органических веществ можно воспользоваться бихроматом калия. Поэтому мы задались целью изучить вопрос о применимости метода окисления бихроматом калия для количественного определения некоторых ароматических соединений.

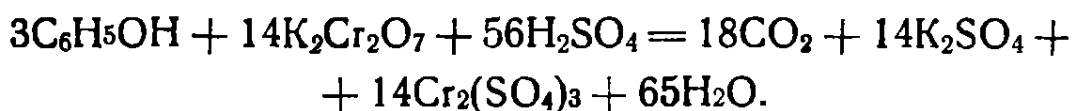
Для наших исследований мы использовали фенолы (фенол, резорцин, гидрохинон, пирокатехин и флороглюцин), а также некоторые ароматические кислоты (бензойную, фталевую, салициловую и галловую).

После целого ряда предварительных опытов мы остановились на следующей методике.

На аналитических весах брали навеску в 1-2 гр исследуемого вещества и растворяли в мерной колбе на 200-250 мл. Из указанного раствора для опыта берется от 3 до 15 мл раствора. Раствор вносили в колбу Эрленмейера на 150-200 мл; туда же добавляют 30 мл серной кислоты (1:1) и 30 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ (раствор бихромата калия готовился путём растворения в литре воды 74,0 $K_2Cr_2O_7$). Колбу вместе с содержимым ставят на 2 часа в кипящую водяную баню, для того, чтобы произошло окисление исследуемого вещества.

Параллельно с опытной ставили также контрольную колбу с теми же реактивами, но без исследуемого вещества. По окончании окисления жидкости в колбе дают остыть и переносят в мерную колбу на 250 мл. Для титрования берут 25 мл т. е. 0,1 часть взятого для окисления вещества. Титрование проводили обычным иодометрическим методом.

Вначале остановимся на результатах наших опытов с фенолом. Теоретически реакция окисления фенола бихроматом калия до CO_2 и H_2O должна проходить согласно следующему уравнению:



Из приведенного уравнения видно, что 3 молекулы фенола для своего окисления требуют 14 молекул бихромата калия, что соответствует 84 окислительным эквивалентам. Таким образом *гр*-экв. фенола в данной реакции равняется $94 : 28 = 3,357 \text{ гр}$.

Таблица 1. Результаты опытов с фенолом

Навеска фенола в гр	К-во мл. 1/10 N тиосульфата пошед. на титрование*		К-во востанов. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в мл. 1/10 N раствора	К-во обнуженного фенола в гр**	Ошибка	
	Контр. пробы	Опытной пробы			В гр	В проц.
0,0950	42,9	15,0	27,9	0,0937	-0,0013	-1,37
0,0307	43,1	33,9	9,2	0,0309	+0,0002	+0,65
0,0614	43,1	24,9	18,2	0,0612	-0,0002	-0,32
0,0921	43,1	15,8	27,3	0,0917	-0,0004	-0,43
0,0349	43,1	32,7	10,4	0,0349	±0,0	±0,0
0,0698	43,1	22,2	20,9	0,0702	-0,0004	-0,57
0,1047	43,1	12,2	30,9	0,1038	-0,0009	-0,96

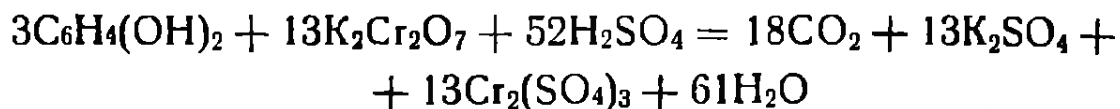
Приведенные в таблице 1 данные свидетельствуют о том, что в условиях наших опытов получаются вполне удовлетворительные данные, позволяющие использовать указанный метод для количественного определения фенола. Как правило, наиболее точные результаты получаются в том случае, когда на окисление израсходовано не свыше 50-60 проц. взятого для опыта бихромата калия.

* Количество пошедшего тиосульфата приведено на 25 мл раствора т. е. на 1/10 часть взятой навески.

** Количество фенола указано из расчёта на всю навеску.

Переходим к изложению результатов наших опытов с двухатомными фенолами.

Теоретически реакция окисления двухатомных фенолов бихроматом калия до CO_2 и H_2O должна проходить согласно следующему уравнению:



Исходя из этого уравнения видно, что грам-эквивалент двухатомных фенолов должен равняться $M/26$ т. е. 4,2307.

В таблице 2, 3 и 4 мы приводим результаты наших опытов с двухатомными фенолами.

Таблица 2. Результаты опытов с резорцином

Навеска резорцина в гр	К-во мл. 1/10 N тиосульфата пошед. на титрование*		К-во вос становлен. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в мл. 1/10 N раствора	К-во обнуженного резорцина в гр**	Ошибка	
	Контр. пробы	Опытной пробы			В гр	В проц.
0,0974	45,9	23,1	22,8	0,0964	-0,001	-1,02
0,1461	45,9	11,6	34,3	0,1451	-0,001	-0,69
0,0300	41,8	34,8	7,0	0,0296	-0,0004	-1,33
0,0500	41,8	29,6	12,2	0,0516	+0,0016	-3,2
0,0800	41,8	22,9	18,9	0,0797	-0,0003	-0,37
0,1000	41,8	18,2	23,6	0,0998	-0,0002	-0,2
0,1200	41,8	13,9	27,9	0,1180	+0,0020	-1,67

Таблица 3. Результаты опытов с пирокатехином

Навеска пирокатехина в гр	К-во мл. 1/10 N тиосульфата пошед. на титрование *		К-во вос становлен. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в мл. 1/10 N раствора	К-во обнуженного пирокатехина**	Ошибка	
	Контр. пробы	Опытной пробы			В гр	В проц.
0,0888	40,7	20,0	20,7	0,0876	--0,0012	--0,35
0,1332	40,7	10,0	30,7	0,1299	+0,0033	+2,08
0,0375	44,5	35,6	8,9	0,0377	+0,0002	+0,53
0,0500	44,5	32,6	11,9	0,0503	+0,0003	+0,60
0,0750	44,5	26,9	17,6	0,0745	--0,0005	--0,67
0,0480	42,8	31,5	11,3	0,0478	--0,0002	--0,42
0,0720	42,8	25,7	17,1	0,0723	+0,0003	+0,41
0,0960	42,8	20,4	22,4	0,0947	--0,0013	--0,35

* Количество пошедшего тиосульфата приведено на 25 мл раствора т. е. на 1/10 часть взятой навески.

** Количество резорцина и пирокатехина указано из расчета на всю навеску.

Таблица 4. Результаты опытов с гидрохиноном

Навеска гидрохинона в гр	К-во мл. 1/10 N тиосульфата пошед. на титрование*)		К-во восстановлен. $K_2Cr_2O_7$ в мл. 1/10 N раствора	К-во обнуженного гидрохинона на 3 гр**	Ошибка	
	Контр. пробы	Опытной пробы			В гр	В проц.
0,1461	43,4	9,2	34,2	0,1446	-0,0015	-1,02
0,0487	43,4	32,0	11,4	0,0485	-0,0002	-0,41
0,0550	43,4	30,4	13,0	0,0550	+0,0	±0,0
0,1100	43,4	17,5	25,9	0,1096	-0,0004	-0,36
0,1650	43,4	4,7	38,7	0,1639	-0,0011	-0,67
0,0530	43,4	30,9	12,5	0,0529	-0,0001	-0,19
0,1060	43,4	18,3	25,1	0,1062	+0,0002	+0,38
0,1590	43,4	6,0	37,4	0,1582	-0,0008	-0,50
0,0593	43,6	29,6	14,0	0,0592	-0,0001	-0,17
0,1186	43,6	16,2	27,6	0,1178	-0,0008	-0,67

Результаты опытов, приведенные в таблицах 2-4 свидетельствуют о том, что путём окисления бихроматом калия в присутствии H_2SO_4 можно провести количественное определение двухатомных фенолов. Теперь приведем результаты наших опытов с флороглюцином представителем группы трехатомных фенолов. Грам - эквивалент флороглюцина $C_6H_6O_3 \cdot 2H_2O$ при условии полного окисления его бихроматом калия до CO_2 и H_2O равен $162,14:24$ т. е. $6,76$ гр.

Результаты опытов с флороглюцином мы помещаем в таблице 5.

Таблица 5. Результаты опытов с флороглюцином

Навеска флороглюцина в гр	К-во мл. 1/10 N тиосульфата пошед. на титрование*		К-во восстановлен. $K_2Cr_2O_7$ в мл. 1/10 N раствора	К-во обнуженного флороглюцина в гр**	Ошибка	
	Контр. пробы	Опытной пробы			В гр	В проц.
0,0712	40,4	29,9	10,5	0,0710	-0,0002	-0,28
0,1068	40,4	24,4	16,0	0,1081	+0,0013	+1,21
0,0560	38,7	30,4	8,3	0,0561	+0,0001	+0,18
0,1120	38,7	22,3	16,4	0,1109	-0,0011	-1,00
0,0445	42,4	35,8	6,6	0,0446	+0,0001	+0,22
0,0890	42,4	29,4	13,0	0,0879	-0,0011	-1,24
0,1335	42,4	23,0	19,4	0,1291	-0,0044	-3,30

* Количество пошедшего тиосульфата приведено на 25 мл раствора, т. е. на 1/10 часть взятой навески.

** Количество гидрохинона указано из расчета на всю навеску.

Таким образом мы видим, что и с флороглюцином в основном получают такие же результаты, как и с остальными фенолами.

Теперь перейдем к изложению результатов наших опытов с ароматическими кислотами.

Эти опыты показали, что бензойная кислота в условиях наших опытов практически не окисляется бихроматом калия. Остальные же исследованные нами кислоты подвергаются окислению. При чём салициловая и галловая кислота полностью окисляются до CO_2 и воды, что касается фталевой кислоты, то последняя подвергается окислению не полностью. Для подтверждения указанного положения приведем результаты наших опытов с фталевой, салициловой и галловой кислотой.

Для того, чтобы иметь возможность, судить о точности полученных результатов, необходимо вычислить грам-эквив. указанных кислот.

Грамм-эквивалент фталевой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ при условии полного окисления до CO_2 и H_2 равен $166,13:34 = 4,89 \text{ гр.}$

Грамм-эквивалент салициловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$ при тех же условиях равен $138,12:28$, т. е. $4,93 \text{ гр.}$

Для галловой кислоты, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ грамм-эквивалент будет равен $188,13:24 = 7,83 \text{ гр}$ при условии полного окисления до CO_2 и H_2O .

Таблица 6. Результаты опытов с фталевой кислотой

Навеска фталевой кислоты в гр.	К-во мл. 1/10 N тиосульфата пошед. на титрование*		К-во восстановлен. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в мл. 1/10 N раствора	К-во обн. ружен. фталевой кислоты в гр**	Ошибка	
	Контр. пробы	Опытной пробы			В гр	В проц.
0,0666	42,7	35,0	7,7	0,0426	-0,0240	-36,03
0,0999	42,7	30,0	12,7	0,0702	-0,0297	-29,73
0,0400	42,0	35,7	6,3	0,0348	-0,0052	-13,00
0,0466	42,0	36,5	5,5	0,0304	-0,0162	-34,76
0,0992	42,0	31,3	10,7	0,0592	-0,0400	-40,32
0,1458	42,0	27,2	14,8	0,0188	-0,0640	-43,90

* см. примечание на стр. 189-ой

** см. примечание на стр. 189-ой

Таблица 7. Результаты опытов с салициловой кислотой

Навеска фталевой кислоты в гр	К-во мл. 1/10 N тиосульфата по- шед. на титро- вание*		К-во вос- становлен. K ₂ Cr ₂ O ₇ в мл. 1/10 N раствора	К-во обна- ружен. фта- левой кис- лоты в гр**	Ошибка	
	Контр. пробы	Опытной пробы			В гр	В проц.
0,0840	40,3	23,2	17,1	0,0844	+0,0004	+0,48
0,1260	40,3	14,8	25,5	0,1258	-0,0002	-0,16
0,0333	42,7	36,1	6,6	0,0323	-0,0007	-2,10
0,0666	42,7	29,4	13,3	0,0656	-0,0010	-1,50
0,0999	42,7	23,0	19,7	0,0972	-0,0027	-2,72
0,0400	42,9	34,9	8,0	0,0395	-0,0005	-1,25
0,0800	42,9	26,6	16,3	0,0804	+0,0004	+0,50
0,1200	42,9	18,4	24,5	0,1208	+0,0008	+0,67

Таблица 8. Результаты опытов с галловой кислотой

Навеска галловой кислоты в гр	К-во мл. 1/10 N тиосульфата натрия пошед. на титрование*		К-во вос- становлен. K ₂ Cr ₂ O ₇ в мл. 1/10 N раствора	К-во обна- ружен. гал- ловой кис- лоты в гр**	Ошибка	
	Контр. пробы	Опытной пробы			В гр	В проц.
0,1090	39,7	26,0	13,7	0,1074	-0,0016	-1,47
0,0460	40,3	34,4	5,9	0,0463	+0,0003	+0,64
0,0690	40,3	31,5	8,8	0,0679	-0,0011	-15,9
0,0393	41,5	36,5	5,0	0,0392	-0,0001	-0,26
0,0655	41,5	33,2	8,3	0,0651	-0,0004	-0,61
0,0917	41,5	29,8	11,7	0,0917	±0,0	±0,0

Подводя итог материалам, изложенным в настоящей статье, можно сделать заключение, что пользуясь бихроматом калия в качестве окислителя, можно полностью окислить фенолы и фенолокислоты до CO₂ и H₂O и использовать указанный метод для количественного определения небольших количеств фенолов и фенолокислот в водных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайденгайн. Журнал аналитич. химии (немецк.), т. 32, стр. 357, 1893 г.
2. Банг. Микрометоды исследования крови Гос. Изд. Укр., 1923 г.
3. Кохен Ферверт. Журнал физиологической химии, основанный Гоппе-Зейлером, т. 110, стр. 40, 1920 г.
4. Хавсен. Немецкий биохимический Журнал, т. 167, стр. 58, 1928 г.
5. Никлу. Известия француз. биологического об-ва т. 107, стр. 71, 1931 г.
6. Кордебар и Михль. Бюллетень французского химич. об-ва, т. 43, стр. 97, 1928 г.
7. Скотти-Фоглиени. Известия французского биолог. об-ва, т. 107, стр. 1019, 1931 г.

* см. примечание на стр. 189-ой

** см. примечание на стр. 189-ой