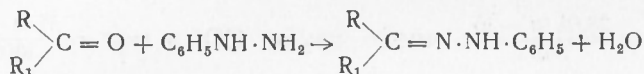


Член-корреспондент АН СССР А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и К. С. ЗАБРОДИНА

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ ПРИ ПОМОЩИ ФЕНИЛГИДРАЗИНА

Как известно, многие альдегиды и кетоны могут быть количественно определены при помощи фенилгидразина. При действии избытком фенилгидразина или его соли на альдегид или кетон во многих случаях количественно образуется фенилгидразон.



Избыток фенилгидразина может быть окислен до азота, объем которого измеряют, и таким образом определяют содержание карбонильной группы в исследуемом веществе.

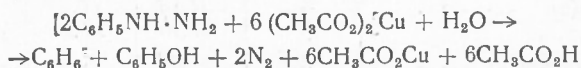


Рядом авторов (1) в качестве окислителя рекомендовалась фелингова жидкость или смесь равных объемов 15% растворов сернокислой меди и едкого натра.

Как было показано нами ранее (2), окисление фенилгидразина предпочтительнее проводить солями окиси меди в присутствии пиридина, используя пары серного эфира в качестве газа-вытеснителя; в указанных условиях окисление протекает моментально при обычной температуре и не требует сложной аппаратуры.

Однако все указанные методы, основанные на измерении выделившегося из избытка фенилгидразина азота, требуют для своего выполнения, помимо специальной аппаратуры, также значительного времени вследствие необходимости предварительного удаления воздуха из реактора и для полного вытеснения выделившегося азота в азотомер. Кроме того, предложены объемные методы, основанные на окислении избытка фенилгидразина иодом (3), но они также являются очень сложными и требующими много времени.

В разработанном нами в настоящее время способе определения альдегидов и кетонов эти недостатки устранены. Оказалось возможным количественно определять фенилгидразин титрованием раствором уксуснокислой меди в присутствии пиридина.



Методика определения. В коническую колбу на 100 мл наливают из бюретки 8—15 мл 2,5% водно-пиридинового раствора (3:5) солянокислого фенилгидразина и вносят навеску (0,05—0,16 г) исследуемого вещества. Колбу закрывают пробкой и оставляют

стоять в темноте несколько часов для образования фенолгидразона. Так как титр раствора солянокислого фенолгидразина меняется при стоянии, то параллельно ставят колбы со слепыми опытами, в которые наливают тот же объем раствора солянокислого фенолгидразина, который был взят для опытов с навесками.

По истечении срока, необходимого для количественного образования фенолгидразона, что зависит от строения карбонилсодержащего соединения, избыток фенолгидразина быстро титруют 0,1—0,2 *N* раствором уксуснокислой меди. Перед началом титрования рекомендуется прибавление 5—7 мл серного эфира, который извлекает плохо растворимые в воде органические соединения и позволяет более четко определить конец титрования.

Конец титрования узнается по изменению окраски титруемой жидкости от буро-желтой в буро-зеленую; изменение окраски наступает вследствие появления избытка уксуснокислой меди, которая образует с пиридином комплекс, окрашенный в яркосиний цвет.

Аналогичным образом определяется титр раствора солянокислого фенолгидразина.

Титр раствора уксуснокислой меди устанавливают тиосульфатом натрия.

Расчет производится по формулам:

$$\% \text{СО} = \frac{28,01(a-b)}{30S}; \text{ число групп СО в мол} = \frac{M(a-b)}{3000S},$$

Т а б л и ц а 1

	Продолж. стояния, час	СО-группа, %		Разность	Число СО-групп в мол.
		теор.	найд.		
Цитраль . . . . .	2,5	18,40	18,43	+0,03	1,002
		18,40	18,32	-0,08	0,996
Коричный альдегид . . . . .	2,5	21,20	21,19	-0,01	1,000
		21,20	21,01	-0,19	0,992
Куминовый альдегид . . . . .	4	18,90	18,85	-0,05	0,998
		18,90	18,81	-0,09	0,995
Салициловый альдегид . . . . .	3,5	22,94	22,66	-0,28	0,988
		22,94	22,79	-0,15	0,994
<i>n</i> -Хлорбензальдегид . . . . .	5	19,93	19,56	-0,37	0,982
		19,93	19,51	-0,42	0,979
<i>m</i> -Нитробензальдегид . . . . .	4	18,53	18,49	-0,04	0,998
		18,53	18,64	+0,11	1,006
<i>n</i> -Нитробензальдегид . . . . .	4	18,53	18,52	-0,01	0,999
		18,53	18,57	+0,04	1,002
Пиперонал . . . . .	5,5	18,66	18,54	-0,12	0,994
		18,66	18,63	-0,03	0,998
<i>n</i> -Диметиламинобензальдегид . . . . .	2	18,77	18,75	-0,02	0,999
		18,77	18,73	-0,04	0,998
Фурфурол . . . . .	3	29,15	28,67	-0,48	0,983
		29,15	28,65	-0,50	0,983
2-Метилпентанон-(4) . . . . .	4,5	27,97	27,85	-0,12	0,996
		27,97	27,98	+0,01	1,001
1-Метилциклогексанон-(3) . . . . .	3,5	24,97	24,80	-0,17	0,993
		24,97	24,83	-0,14	0,994
Ацетофенон . . . . .	5,5	23,31	23,13	-0,18	0,992
		23,31	23,37	+0,06	1,002
Бензоин . . . . .	20	13,20	13,30	+0,10	1,008
		13,20	13,22	+0,02	1,002

где  $a$  — число миллилитров раствора уксуснокислой меди, пошедшей на титрование в слепом опыте;  $b$  — число миллилитров раствора уксуснокислой меди, пошедшей на титрование опыта с навеской;  $N$  — нормальность раствора уксуснокислой меди;  $S$  — навеска исследуемого вещества в г;  $M$  — молекулярный вес исследуемого вещества.

Указанный метод был проверен на ряде альдегидов и кетонов. В табл. 1 приведены результаты этих определений, из которых видно, что для большинства альдегидов и кетонов были получены удовлетворительные результаты.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
12 XII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> H. Strache, *Monatsh. f. Chem.*, **12**, 524 (1891); **13**, 299 (1892); E. Riegler, *Zs. anal. Chem.*, **40**, 94 (1901); W. Smith, *Chem. News*, **93**, 83 (1906); G. Ellis, *J. Chem. Soc.*, 848, 1927; F. v. Falkenhausen, *Zs. analyt. Chem.*, **99**, 241 (1944); H. Lieb, W. Schöniger, *Mikrochem.*, **35**, 407 (1950). <sup>2</sup> А. П. Терентьев, К. С. Забродина, *ДАН*, **92**, № 6, 1181 (1953). <sup>3</sup> E. v. Meyer, *J. pract. Chem.* (2), **36**, 115 (1887); E. Ardagh, J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2983 (1925).