

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЛАБОРАТОРИЯ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГОРЮЧИХ
СЛАНЦЕВ И ПРОДУКТОВ ИХ
ПЕРЕРАБОТКИ

СОСТАВИЛ Х.А. СИЛЛАНД

ТАЛЛИН 1961



X

-6882

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Лаборатория химии и технологии горючих сланцев

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ
И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Составил Х.А. Силланд

Таллин
1961

Tartu Riiklik Ülikooli
Raamatukogu

162946

Содержание

	Стр
1. <u>Х.Т. Раудсепп</u> , Определение органической массы прибалтийских горючих сланцев	4
2. <u>В.Я. Михкельсон</u> , Определение углекислоты по объёмному методу	8
3. <u>А.Я. Аарна</u> , Определение колчеданной серы в горючих карбонатных сланцах	12
4. <u>А.Я. Аарна</u> , Ускоренный метод определения общей серы в твердых горючих ископаемых	16
5. <u>А.Я. Аарна, К.Р. Кийслер</u> , Определение альдегидов в сланцевой смоле	17
6. <u>А.Я. Аарна, В.Т. Палуоя</u> , Определение карбонильной группы в сланцевой смоле	19
7. <u>А.Я. Аарна, В.Т. Палуоя</u> , Определение общего содержания гидроксильной группы в сланцевой смоле методом ацетилирования	23
8. <u>Э.Т. Липпмаа</u> , Ацидиметрическое определение фенолов	27
9. <u>В.Я. Михкельсон</u> , Упрощенный метод определения активного водорода по Чугаеву-Церевитинову	31
10. <u>В.Я. Михкельсон</u> , Определение карбоновых кислот в сланцевой смоле кондуктометрическим титрованием ..	36
11. <u>В.Я. Михкельсон</u> , Метод скоростного определения серы в бензине	40
12. <u>Х.А. Силланд</u> , Последовательное определение классов сернистых соединений сланцевой смолы	43
13. <u>Л.Я. Риндал</u> , Расчетный метод определения химического группового состава сланцевого бензина	51
14. <u>Э.Т. Липпмаа</u> , Определение бромного числа моторных топлив и масел	55
15. <u>В.Я. Михкельсон</u> , Криоскопический метод определения молекулярных весов с применением термометров сопротивления	58

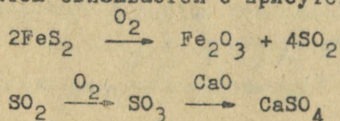
Определение органической массы прибалтийских
горючих сланцев

Х.Т. Раудсепп, Труды ТПИ, Серия А, № 46, 1963.

1 Назначение метода

Метод назначается для определения органической массы прибалтийских горючих сланцев, отходов обогащения сланца и породных прослоев.

По ГОСТ 2962-45 и ГОСТ 6389-52 горючую массу сланца принимают за $100 - W^a - A^a - CO_2^a$. Определение органической массы горючего сланца по ГОСТу связано с ошибками, обусловленными содержанием в сланце колчедана и конституционной воды силикатов. При озолении сланца колчедан сгорает с образованием Fe_2O_3 и SO_2 , которое под действием кислорода воздуха окисляется в SO_3 и затем связывается с присутствующей окисью кальция:



Силикаты при озолении отдают свою конституционную воду:



Вследствие этих реакций содержание органической массы в горючих сланцах, вычисляемое по ГОСТ 2962-45, получается искаженным по сравнению с истинным содержанием органической массы. Эти искажения могут быть устранены введением в формулу вычисления органической массы соответствующих поправок, учитывающих изменения в весе золы при озолении, обусловленные содержанием в сланце колчедана и конституционной воды силикатов. Эти поправки могут быть выведены расчетным путем и имеют следующий вид:

поправка к выходу золы на сгорание колчедана в Fe_2O_3 и SO_3 :

$$-0,6 (SO_4'' - 0,07)$$

поправка к золе на улетучивание конституционной воды
силикатов:

$$+ 0,028 \left[A^c - 1,21 (SO_4^{''} - 0,07) - 1,27 CO_2^B \right]$$

II Аппаратура

Для определения органической массы горючих сланцев нужна аппаратура, требуемая для определения карбонатной углекислоты по ГОСТ 2962-45 и дополнительно:

- а) фарфоровый тигель,
- б) водяная баня,
- в) химический стакан в 400 мл,
- г) стеклянная воронка,
- д) мерные колбы в 250 мл и 100 мл,
- е) иодная колба или 250 мл склянка с притертой пробкой,
- ж) бюретка.

III Реактивы

- а) 0,5 н соляная кислота,
- б) концентрированная соляная кислота,
- в) 10% раствор иодистого калия,
- г) 0,1 н раствор тиосульфата натрия,
- д) раствор крахмала,
- е) 0,05 м раствор хромовокислого бария,
- ж) 10% раствор аммиака, свободный от CO_2 .

Приготовление 0,05 м раствора хромовокислого бария

Растворяют 10 г двуххромовокислого калия в 500 мл воды. Прибавляют 5 мл концентрированного раствора (уд.в. 0,916) аммиака, 0,5 мл ледяной уксусной кислоты (10 капель) и 25 г уксусно-кислого натрия ($CH_3COONa \cdot 3 H_2O$). Нагревают до кипения. Добавляют из капельной воронки при перемешивании по каплям (в течение 1/2 часа) раствор 14 г кристаллического хлористого бария ($BaCl_2 \cdot 2 H_2O$) в 500 мл воды. Кипятят еще 1/4 часа и дают охладиться. Отфильтровывают осадок хромата бария на воронке Бюхнера, промывают водой, пока капля фильтрата не дает осадка с азотно-кислым серебром (100 мл воды). Осадок хромата бария смывают с фильтра струей воды из

промывалки, в стакан в 1000 мл прибавляют 30 г хлористого калия, 500-700 мл прокипяченной дистиллированной воды и 25 мл концентрированной соляной кислоты (уд. в. 1,19). Смесь нагревают на водяной бане до температуры 50-60°, - происходит растворение хромата бария. Раствор хромата бария выливают в литровую мерную колбу и после охлаждения доливают водой до метки. Получается примерно 0,05 молярный раствор хромата бария. Раствор содержит часто незначительный осадок на дне колбы. Раствор фильтруют и хранят в бутылки с притертой пробкой.

Можно использовать также продажный хромовокислый барий чда. 12,7 г BaCrO_4 , 30 г KCl и 25 мл концентрированной соляной кислоты растворяют в прокипяченной дистиллированной воде, как указано выше.

Приготовление не содержащего CO_2 аммиачного раствора

Химически чистый раствор аммиака (уд.в. 0,916) разбавляют прокипяченной дистиллированной водой до 10% раствора. К 1000 мл раствора прибавляют 2,5 г порошкообразной окиси кальция. Для определения берут пипеткой прозрачный раствор.

IV. Проведение определений

Определение зольности и карбонатной углекислоты производится по ГОСТ 2962-45.

Определение SO_4^{2-} в золе

После озоления пробы сланца и взвешивания тигля с золой содержимое тигля высыпают в химический стакан в 400 мл. Взвешиванием пустого тигля определяют точное количество взятой для анализа золы. Количество золы не должно превышать 0,9 - 1,2 г. Наливают в стакан 150 мл 0,5 н соляной кислоты, нагревают на водяной бане (или на асбестовой сетке) в течение 1/4 часа. Горячий раствор нейтрализуют (на лакмус) конц. раствором аммиака, прибавляют избыток аммиака в количестве 2 мл и нагревают на водяной бане в течение 1/4 часа. После этого отфильтровывают и промывают осадок горячей водой. Полученный раствор подкисляют и нагревают до кипения. В кипящий раствор приливают медленно при перемешивании 25 мл 0,05 мол. раствора

хромовокислого бария, кипятят 15 мин., после чего прибавляют по каплям 10 мл 10%-го свободного от CO_2 раствора аммиака. Дают охладиться, количественно переводят в мерную колбу в 250 мл и дополняют дистиллированной водой до метки. Отфильтровывают через сухой плотный фильтр в 100 мл-вую мерную колбу 100 мл раствора. Переливают фильтрат в иодную колбу или склянку в 250 мл с притертой пробкой, споласкивают мерную колбу дважды 10 мл-ми воды, добавляют 10 мл 10%-го раствора KI и 10 мл концентрированной соляной кислоты. После этого разбавляют водой примерно до 200 мл и титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмального индикатора. Полученные данные определения $\text{SO}_4^{''}$ выражают в процентах на исходный сланец. Содержание $\text{SO}_4^{''}$ в золе вычисляется по формуле:

$$\text{SO}_4^{''} = \frac{2,5 \cdot 0,096 \cdot m \cdot N \cdot A \cdot 100}{3 \cdot A^1 \cdot a}, \text{ где}$$

- m - количество мл использованного раствора тиосульфата,
 N - нормальность раствора тиосульфата,
 A - количество полученной при озолении зола в г,
 A^1 - количество взятой для определения $\text{SO}_4^{''}$ зола в г,
 a - навеска сухого сланца в г.

У Порядок расчета

Содержание органической массы в сланце вычисляют по формуле:

Органическая масса

$$O^c = 100 - \text{минеральная масса} =$$

$$= 100 - A^c + 0,6 (\text{SO}_4^{''} - 0,07) - 0,028 [A^c - 1,31 (\text{SO}_4^{''} - 0,07) - 1,27 \text{CO}_2^c] - \text{CO}_2^c$$

O^c - органическая масса сланца в % в пересчете на сухой сланец,

A^c - выход зола в % в пересчете на сухой сланец,

$\text{SO}_4^{''}$ - количество сульфатного иона в золе в % в пересчете на сухой сланец,

CO_2^c - количество минеральной CO_2 в сланце в % в пересчете на сухой сланец.

Определение углекислоты по объёмному
методу

В.Я. Михельсон (не опубликовано).

I Сущность метода

Метод заключается в разложении карбонатов разбавленной соляной кислотой с последующим определением объёма выделившегося углекислого газа.

II Назначение метода

Метод назначается для определения углекислоты в карбонатах, а также для определения содержания карбонатов в растворах едких щелочей.

III Аппаратура

а) прибор для определения количества газа (рис. 1 А и Б).

IV Реактивы

а) 9%-ая соляная кислота.

V Проведение определения

В реакционную колбочку (5) берут исследуемое вещество в количестве, содержащем до 10 миллиэквивалентов общего CO_2 и прибавляют дистиллированную воду с таким расчетом, чтобы объём жидкости в колбочке составлял примерно 20 мл ($\pm 0,5$ мл). В сосуд для соляной кислоты (4), нижний конец которого запирает вазелином с высокой точкой размягчения, отмеривает при помощи пипетки 5 мл 9%-ой соляной кислоты и сосуд вставляют в колбочку. Собирают аппаратуру как показано на рис. 1. Вода в бане должна иметь комнатную температуру. При помощи вакуумного насоса выкачивают из аппаратуры воздух, слегка встряхивая колбочку для лучшего выделения растворенных газов. После истечения 2-3 минут, когда уровень ртути в манометре не изменяется, записывают отсчеты манометра (отсчеты а и б) и при помощи бойка (а) выдавливают в вазелин отверстие, через которое выливается соляная кислота. В результате реакции между соляной кислотой и карбонатами выделяется углекислый газ. Время от времени слегка встряхивают колбочку, пока выделение газа прекращается и уровень ртути не изменяется (для достижения равновесия

обычно требуется 5-8 мин. после видимого конца реакции). Отмечают температуру бани и отсчёты на манометре (отсчёты В и Г). По отсчетам манометра в начале и конце опыта вычисляют парциальное давление выделившихся газов ΔP .

У1 Порядок расчета

Содержание углекислоты (1) вычисляют из формулы:

$$(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}) \approx \frac{(V_1 + 0,1 \cdot c \cdot f - K_t \cdot V_2) \Delta P}{62,4 (273 + t)} \text{ миллимолей, где}$$

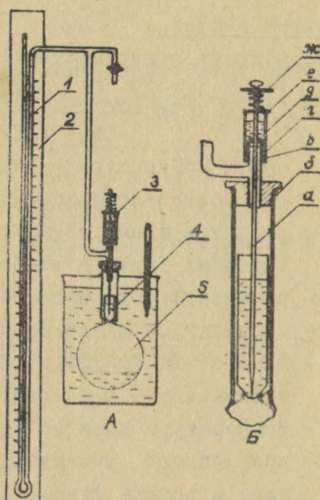
- V_1 - объём аппаратуры до нулевого отсчёта в мл,
 $0,1$ - переводный коэффициент от мм на см,
 c - отсчет в конце опыта по правому столбику ртуты в мм (столбик ближе к колбочке),
 f - сечение трубки манометра в см^2 ,
 ΔP - парциальное давление газов в мм рт.ст.,
 $62,4$ - переводный коэффициент для приведения объёма газа к нормальным условиям,
 t - температура бани в $^{\circ}\text{C}$,
 K_t - коэффициент, учитывающий растворение углекислого газа в водной фазе,
 V_2 - объём жидкости в колбочке в конце опыта в мл.

Примечание 1 В случае отсутствия в исследуемой пробе моносульфидов или растворенного сероводорода вместе с углекислотой определяют также и сероводород (в м. молях).

Примечание 2 Объём аппаратуры до нулевого отсчёта V_1 определяют следующим образом: собирают аппаратуру, как показано на рис. 1 (но без жидкостей), в банку наливают воду комнатной температуры, при помощи вакуумного насоса выкачивают воздух и отмечают показание манометра. Впускают из газовой ёмкости 40 мл воздуха и снова отмечают показание манометра. Впускают еще 40 мл воздуха и повторяют измерение давления. Опыты повторяют. Из полученных данных при помощи газовых формул вычисляют объём аппаратуры.

Приложение 1 Поправочный коэффициент K_t , учитывающий растворение углекислого газа в воде, в зависимости от температуры, находят из графика на рис. 2.

Рис. 1
Прибор для определения углекислоты



Пояснения к рисунку 1.

- 1 - ртутный манометр, длина 800 мм, трубка \varnothing 5 мм,
- 2 - шкала манометра,
- 3 - головка реакционной колбочки,
- 4 - сосуд соляной кислоты,
- 5 - реакционная колбочка,
- а - стержень из стеклянной палочки \varnothing 4 мм,
- б - резиновая пробка с фланцем,
- в - уплотнение из отрезка резинового шланга,
- г - стеклянная трубка,
- д - уплотнительная жидкость (глицерин),
- е - шайба из пластмассы,
- ж - пружина.

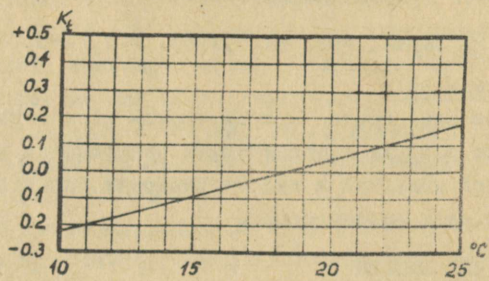


Рис. 2
Зависимость поправочного коэффициента от температуры

Определение колчеданной серы в горючих
карбонатных сланцах

А.Я. Аарна, зав. лаборатор. № 2, 145, 1953.

I Сущность метода

Метод заключается в термическом разложении колчедана без доступа воздуха с последующим разложением моносulfидной серы соляной кислотой и иодометрическим определением выделившегося при этом сероводорода.

II Назначение метода

Метод назначается для количественного определения колчедана в горючих сланцах.

III Аппаратура

- а) Фарфоровый тигель с плотной притертой крышкой,
- б) муфельная печь,
- в) эксикатор,
- г) щипцы тигельные,
- д) аппарат Киппа для получения CO_2 ,
- е) склянка Тищенко,
- ж) круглодонная колба в 250 мл со шлифом,
- з) шариковый обратный холодильник со шлифом,
- и) круглодонная колба в 300-400 мл,
- к) колбы Эрленмейера в 250 мл,
- л) капельная воронка.

IV Реактивы

- а) 0,05 н раствор серноватистокислого натрия,
- б) 10% раствор иодистого калия,
- в) 0,05 н раствор иода,
- г) соляная кислота концентрированная и водный раствор 1:1,
- д) 3% раствор уксуснокислого натрия,
- е) 1% раствор двухлористого олова; готовят растворением 1 г двухлористого олова в небольшом количестве конц. соляной кислоты и разбавляют водой до 100 мл;
- ж) солянокислый растворитель, готовят приливая к 85 мл раствора соляной кислоты 15 мл раствора двухлористого олова,
- з) 5% раствор сернокислой меди,
- и) раствор крахмала;

У Проведение определения

В фарфоровый тигель с плотной, притертой крышкой насыпают от 1,2 до 2,5 г горючего сланца (в зависимости от содержания колчедана), помещают тигель в нагретую до 850°C муфельную печь и нагревают при этой температуре в течение 12 минут. Затем тигель охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и смывают нелетучий остаток водой в круглодонную колбу (А) со шлифом ёмкостью 250 мл.

Определение моносουλфидной серы в нелетучем остатке проводится по ГОСТу 5382-50. Собирают аппаратуру, показанную на рис. 1. В круглодонную колбу Г наливают 100 мл 3%-го раствора уксуснокислого натрия, а в две конические колбы спускают из бюретки по 25 мл 0,05 н раствора йода и прибавляют по 50 мл воды. Слянку Тищенко с 5%-ным раствором сернокислой меди присоединяют с одной отводной трубкой холодильника и аппаратом Киппа.

В начале определения вытесняют воздух из аппаратуры, пропуская углекислоту в течение 5 минут. По истечении 5 минут прекращают пропускание углекислоты и приливают в реакционную колбу из воронки небольшими порциями 75 мл солянокислого растворителя. Когда реакция в колбе закончится, что определяется по прекращению выделения пузырьков сероводорода в реакционной колбе, нагревают колбу небольшим пламенем горелки и вновь пропускают медленный ток углекислоты. Нагревание продолжают 1 час, не прекращая пропускания углекислоты. После этого оставляют горелку, разъединяют круглодонную колбу вместе с холодильником и прекращают доступ углекислоты. Затем присоединяют кран аппарата (для получения углекислого газа) к колбе с раствором уксуснокислого натрия, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 минут при пропускании углекислоты. После этого прибор разъединяют, прекращают доступ CO_2 , содержимое обеих поглотительных колбочек быстро переносят в коническую колбу ёмкостью 500 мл, тщательно ополаскивают водой обе поглотительные колбочки и трубки, собирая промывную воду в ту же колбу и титруют избыток йода 0,05 н раствором серноватистокислого натрия до светложелтого окрашивания. Затем прибавляют 2-3 мл раствора крахмала и титруют до обесцвечивания раствора.

У1 Порядок расчета

Содержание колчеданной серы в сухом сланце вычисляют по формуле:

$$s_{\text{колч}}^c = \frac{(50 - a) \cdot 0,0008 \cdot 2 \cdot 100 \cdot 100}{b \cdot (100 - W)} \%, \text{ где}$$

а - количество 0,05 н раствора серноватистокислого натрия, помещенное на титрование в мл,

б - навеска сланца в г,

W - содержание влаги в сланце в %.

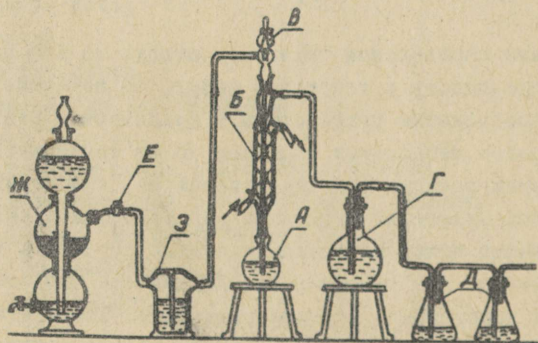


Рис. 1

Прибор для определения сульфидной серы.

Ускоренный метод определения общей серы в твердых горючих ископаемых

А.Я. Аарна, Труды ТПИ, Серия А, № 97, 1957.

I Сущность метода

Метод заключается в сжигании исследуемой пробы с добавкой пятиоксида ванадия в кварцевой трубке в токе воздуха, поглощении образующейся двуокиси серы перекисью водорода и титровании раствором едкого кали.

II Назначение метода

Метод назначается для определения общей серы в твердых горючих ископаемых.

III Аппаратура

- а) Аппарат Гротэ для определения серы,
- б) 2 склянки Дрекселя,
- в) колба Эрленмейера,
- г) газовые горелки,
- д) водоструйный насос,
- е) пипетка 50 мл,
- ж) микробюретка,
- з) фарфоровая лодочка для сжигания пробы.

IV Реактивы

- а) 5% раствор перекиси водорода,
- б) пятиокись ванадия,
- в) раствор щелочи для улавливания углекислого газа,
- г) 0,05 н раствор едкого кали,
- д) метиловый красный или метиловый оранжевый.

V Проведение определения

Кварцевую трубку нагревают газовой горелкой до температуры 825-850°C. В поглотительный сосуд вливают пипеткой 50 мл 5% раствора перекиси водорода. В лодочку для сжигания вводят в зависимости от содержания серы 0,2 - 0,5 г исследуемой пробы. Навеску покрывают тонким слоем пятиоксида ванадия, расходуя для этого, примерно, 0,5 г V_2O_5 . Затем лодочку помещают, желательно в защитном футляре, например, в тонкостенной никеле-

вой трубке (футляр служит для избежания досрочного выхода из строя кварцевой трубки) в нагретую кварцевую трубу на расстоянии, примерно, 5 см от нагретой зоны трубки. Трубку закрывают резиновой пробкой, снабженной стеклянной трубкой для пропускания в кварцевую трубку очищенного от углекислого газа воздуха. Затем включают водоструйный насос и всасывают через аппаратуру воздух, примерно 2-3 л в минуту. При помощи второй газовой горелки начинают медленно нагревать трубку на месте лодочки и в течение 15-20 минут доводят температуру до 850°C.

После окончания нагревания раствор перекиси водорода отнимает из поглотительного сосуда в колбу Эрленмейера и титруют 0,05 н раствором едкого кали в присутствии метилового красного или метилового оранжевого.

У1 Порядок расчета

Содержание общей серы в исследуемой пробе вычисляется по формуле

$$S^{об} = \frac{a \cdot N \cdot 32 \cdot 100}{1000 \cdot 2 \cdot b} \%, \text{ где}$$

- a - количество израсходованного раствора едкого кали в мл,
 N - нормальность раствора едкого кали,
 b - навеска пробы в г.

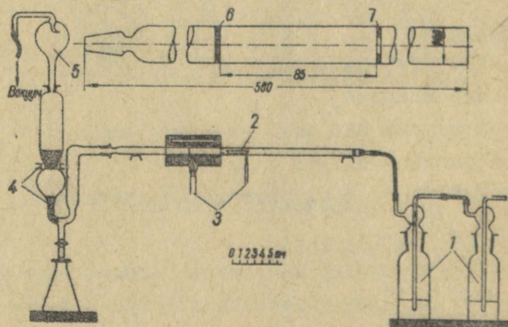


Рис. 1. Схема аппаратуры определения серы:

- 1 - Поглотители кислых компонентов; 2 - лодочка с навеской;
 3 - горелки; 4 - насадки из стеклянных шариков; 5 - каплеуловитель; 6 - пористая пластинка из кварца; 7 - перегородка.

Определение альдегидов в сланцевой смоле

А.Я. Аарна, К.Р. Кийслер, Труды ТПИ, Серия А №153, 1958.

I Сущность метода

Метод заключается в окислении альдегидов окисью серебра и кондуктометрическом титровании образовавшихся при окислении альдегидов органических кислот.

II Назначение метода

Метод назначается для количественного определения альдегидов в сланцевой смоле.

III Аппаратура

- а) Прибор для кондуктометрического титрования, (см. настоящий сб. стр. 36),
- б) колбочка в 50-100 мл со шлифом,
- в) обратный холодильник на шлифе,
- г) водяная баня,
- д) стеклянный фильтр.

IV Реактивы

- а) Свежеприготовленная окись серебра,
- б) 0,5 н соляная кислота,
- в) 0,5 н раствор диэтиламина в смеси диоксан-вода (1:1),
- г) химически чистый диоксан.

Приготовление окиси серебра

Окись серебра осаждают из 10% раствора AgNO_3 эквивалентным количеством I и раствора NaOH . Полноту осаждения проверяют прибавлением нескольких капель раствора NaOH . Осадок окиси серебра отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают водой до полного удаления следов NaOH , затем спиртом и эфиром и высушивают в токе воздуха при комнатной температуре.

Очистка диоксана

I и диоксана кипятят 100 мл-ми I и раствора HCl в течение примерно 7 часов (до исчезновения запаха ацетальдегида). Затем прибавляют 115 г измельченного едкого кали, встряхивают, разделяют верхний диоксановый слой и перегоняют.

У Проведение определения

Навеску исследуемой пробы с содержанием примерно 1 м-экв альдегида растворяют в 25 мл растворителя (50% диоксана + 50% воды по объёму) и прибавляют около 3 мэкв окиси серебра. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане под обратным холодильником в течение 5-7 часов. Свободные ионы серебра удаляют из раствора осаждением 0,5 н соляной кислотой. Осадок свободного серебра и хлористого серебра отфильтровывают из раствора. Образовавшиеся при окислении альдегидов органические кислоты и избыток соляной кислоты титруют 0,5 н раствором диэтиламина кондуктометрическим способом (о кондуктометрическом титровании см. наст. сб. стр. 36). Кондуктометрическое титрование с применением амина в качестве титранта позволяет точное определение органических кислот в смеси с соляной кислотой.

У1 Порядок расчета

Содержание альдегидной группы вычисляют по формуле:

$$- \text{CHO} = \frac{a \cdot N \cdot 1000}{1000 \cdot b} \text{ мэкв/г или}$$

$$- \text{CHO} = \frac{a \cdot N \cdot 29 \cdot 100}{1000 \cdot b} \%, \text{ где}$$

- a - расход раствора диэтиламина на титрование органических кислот в мл,
 - b - навеска исследуемой пробы в г,
 - N - нормальность раствора диэтиламина в смеси диоксан-вода
- 29 - гр-экв. группы - CHO.

Определение карбонильной группы
в сланцевой смоле

А.Я. Аарна, В.Т. Палуоя (не опубликовано)

I Сущность метода

Метод основывается на реакции карбонильной группы с гидроксиламином с образованием соответствующих оксимов:



II Назначение метода

Метод назначается для определения общего содержания карбонильной группы в альдегидах и кетонах.

III Аппаратура

- а) Установка потенциометрического титрования с пределами измерения 0,25 - 0,1 в и точностью не менее 0,0001 в,
- б) мешалка,
- в) колбочка в 100 мл со шлифом,
- г) обратный водяной холодильник со шлифом,
- д) водяная баня,
- е) фильтр,
- ж) пипетка в 50 мл,
- з) микробретка в 10 мл с делениями по 0,2 мл.

IV Реактивы

- а) 0,5 м раствор KOH в 95%-ом этиловом спирте,
- б) 96% этиловый спирт,
- в) 0,45 н соляная кислота,
- г) 0,5 м раствор $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в водном растворе этилового спирта (26 г $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ растворяют в 160 мл-ах воды и доводят объём этиловым спиртом до 1 л.).

Приготовление раствора реагента

Для определения карбонильной группы в сланцевой смоле применяют 0,06 - 0,08 н (относительно свободной NH_2OH) раст-

вор следующего состава:

200 мл	0,5 м	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$
100 мл	0,5 м	КОН
200 мл	95%	спирта

После смешения компонентов дают раствору отстоять до полного осаждения хлористого калия (примерно 15-20 мин.), осадок которого отфильтровывают.

У Проведение определения

Для определения карбонильной группы в сланцевой смоле в колбочку со шлифом отвешивают навеску исследуемой пробы (с таким расчетом, чтобы примерно 2/3 от реагента осталось непрореагировавшей), прибавляют 50 мл реагента и кипятят на кипящей водяной бане под обратным холодильником в течение 2 часов. Реакционную смесь смывают при помощи 10 мл воды и 10 мл этилового спирта в сосуд титрования. Количество непрореагировавшего свободного гидроксиламина определяют потенциметрическим титрованием 0,45 н соляной кислотой с применением сурьмяного и насыщенного каломельного электродов. Параллельно определяют содержание свободной NH_2OH в 50 мл-ах самого реагента. Так как концентрация реагента быстро изменяется, то раствор реагента следует приготовить только на один день и титрование реакционной смеси провести в тот-же день.

При титровании рекомендуется соблюдать следующую методику: сначала при помощи мешалки перемешивать 5 мин., затем прибавлять соляную кислоту до 1,5 - 2 мл до ожидаемой точки эквивалентности, перемешивать 10 мин. и прибавлять кислоту по 0,1 мл. После каждого 0,1 мл выждать примерно 1 мин. (показание прибора не должно заметно изменяться в течение 1-2 мин.) и отмечают показание прибора.

Для лучшей чувствительности сурьмяного электрода через несколько опытов следует электрод вычистить наждачной бумагой.

У1 Порядок расчета

Содержание карбонильной группы в исследуемой пробе

вычисляют по следующей формуле:

$$-C=O = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 1000}{1000 \cdot k} \text{ мэкв/г или}$$

$$-C=O = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 28 \cdot 100}{1000 \cdot k} \%, \text{ где}$$

a - расход соляной кислоты на титрование 50 мл реагента в мл,

b - расход соляной кислоты на титрование 50 мл реагента с исследуемой пробой в мл,

N - нормальность соляной кислоты,

k - навеска пробы в г,

28 - эквивалентный вес группы C = O .

Приложение 1. Пример вычисления расхода титранта по данным потенциометрического титрования.

Результаты титрования:

Расход титранта	Потенциал	Изменение потенциала
мл	мВ	мВ
0,0	255,6	
....	
....	
6.0	193.0	
.2	187.4	
.4	181.3	
.6	172.2	5.7
.7	166.5	6.4
.8	160.1	7.5
.9	152.6	10.7
7,0	141.9	9.8
.1	132.1	7.3
.2	124.8	4.7
.3	120.1	4.0
.4	116.1	

Объём гит- ранта V мл	ΔV мл	Потенциал E мВ	Изменение потенциала		
			$\Delta \text{мВ}'$	$\Delta \text{мВ}''$	$\Delta \text{мВ}'''$
$V_1 = 6.8$		$E_1 = 160.1$			
$V_2 = 6.9$	0.1	$E_2 = 152.6$	-7.5	-3.2=D'	
$V_3 = 7.0$	0.1	$E_3 = 141.9$	-10.7	+0.9	+4.1=D
$V_4 = 7.1$	0.1	$E_4 = 132.1$	-9.8		
$V_5 = 7.2$		$E_5 = 124.8$			
$V_{\text{эКВ}} =$	$\frac{V_2 \cdot D - \Delta V \cdot D'}{D}$		$\frac{6.9 (+4.1) - 0.1(-3.2)}{4.1}$		$= 6.978 \text{ мл}$

Упрощённый метод

$$V_1 = 6,8 \text{ мл} \quad E_1 = 160,1 \text{ мВ} \quad E_{\text{эКВ}} = E_5 + 1/2 \Delta E_{1-5}$$

$$V_5 = 7,2 \text{ мл} \quad E_5 = 124,8 \text{ мВ} \quad E_{\text{эКВ}} = 124,8 + 17,7 = 142,5 \text{ мВ}$$

$$\Delta E_{1-5} = 35,3 \text{ мВ}$$

$$1/2 \Delta E_{1-5} = 17,7 \text{ мВ}$$

$$V_{\text{эКВ}} = V_2 + \Delta V_{\text{эКВ}} \quad V_2 = 6,9 \text{ мл}$$

$$E_2 = 152,6 \text{ мВ}$$

$$E_{\text{эКВ}} = 142,5 \text{ мВ}$$

$$\Delta E_{\text{эКВ}} = 10,1 \text{ мВ}$$

$$\Delta V_{\text{эКВ}} = \frac{\Delta V \cdot \Delta E_{\text{эКВ}}}{\Delta E_{2-3}} = \frac{0,1 \cdot 10,1}{10,7} = 0,094 \text{ мл}$$

Расхождение в результатах вычисления по двум способам не превышает погрешности опыта.

Определение общего содержания гидроксильной группы
в сланцевой смоле методом ацетилирования

А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя (не опубликовано).

I Сущность метода

Метод основывается на реакции гидроксильной группы с ангидридом уксусной кислоты с последующим определением расхода ангидрида титрованием раствором щелочи.

II Назначение метода

Метод назначается для определения общего содержания гидроксильной группы в сланцевой смоле.

III Аппаратура

- а) Установка потенциметрического титрования с пределами измерения 0,25 - 0,7в и точностью не менее 0,0001 в,
- б) мешалка,
- в) колбочка в 10 мл со шлифом,
- г) воздушный холодильник, представляющий собой стеклянную трубочку с длиной 25 см, снабженной со шлифом,
- д) водяная баня,
- е) пипетка в 5 мл, снабженная краном,
- ж) микробюретка в 10 мл с делениями по 0,2 мл.

IV Реактивы

- а) Уксусный ангидрид,
- б) безводный уксуснокислый натрий,
- в) пиридин (высушивают над едким кали, перегоняют и отбирают фракцию 113-116°C).

Состав реагента:

60 г уксуснокислого ангидрида (насыщенный безводным уксуснокислым натрием);
440 г пиридина - получается примерно 1,2 м раствор относительно уксуснокислого ангидрида.

г) 0,65 н водный раствор КОН.

У Проведение определения

В колбочку со шлифом отвешивают навеску исследуемого вещества (с таким расчетом, чтобы примерно 2/3 от реагента осталась непрореагировавшей), прибавляют при помощи пипетки 5 мл (безусловно точное количество) реагента и нагревают под обратным воздушным холодильником на кипящей водяной бане в течение 2 часов. Затем в колбу прибавляют через холодильник (для ополаскивания) 10 мл воды и оставляют стоять на 10 мин. Реакционную смесь смывают в сосуд титрования при помощи 40 мл воды и 10 мл этилового спирта (нейтральной реакции). Избыток реагента титруют потенциметрически при постоянном перемешивании примерно 0,65 н раствором КОН, придерживая сосуд титрования в ледяной воде. Параллельно определяют концентрацию чистого реагента аналогичным методом, но без предварительного нагревания (достаточно проверять концентрацию реагента через 1-2 недели, так как она практически не изменяется в течение примерно 20 дней).

У1 Порядок расчета

Содержание гидроксильной группы вычисляют по следующей формуле:

$$-\text{OH} = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 1000}{100 \cdot k} \text{ мэкв/г или } x)$$

$$-\text{OH} = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 17 \cdot 100}{1000 \cdot k} \%, \text{ где } x)$$

a - расход раствора КОН на титрование чистого реагента в мл,
b - расход раствора КОН на титрование реагента с исследуемой пробой в мл,

N - нормальность раствора КОН,

k - навеска исследуемой пробы в г,

17 - гр-экв гидроксильной группы.

х) Примечание: При вычислении содержания гидроксильной группы следует учесть и расход щелочи на титрование органических кислот в исследуемой пробе.

Приложение 1. Пример вычисления расхода титранта по данным потенциометрического титрования.

Результаты титрования

Расход титранта	Потенциал	Изменение потенциала
мл	мВ	мВ
0,0	266,1
.....
.....
10,2	266,9	9,5
..,3	276,4	19,1
,4	295,5	28,2
,5	432,8	117,6
,6	551,4	20,9
,7	582,2	18,4
,8	600,7	7,2
,9	608,0	

Объём титранта	ΔV	Потенциал	Изменение потенциала		
			$\Delta mB'$	$\Delta mB''$	$\Delta mB'''$
V мл	мл	E мВ			
$V_1 = 10,3$		$E_1 = 276,4$			
$V_2 = 10,4$	0,1	$E_2 = 295,5$	+28,3		
$V_3 = 10,5$	0,1	$E_3 = 432,8$	+117,6	-71,2=D'	+158,0=D
$V_4 = 10,6$	0,1	$E_4 = 551,4$	+20,9	+86,7	
$V_5 = 10,7$	0,1	$E_5 = 582,2$			
$V_6 = 10,8$	0,1	$E_6 = 600,7$			

$$V_{\text{экв}} = \frac{V_3 \cdot D - \Delta V \cdot D'}{D} = \frac{10,5(+158,0) - 0,1(-71,2)}{158,0} = 10,545 \text{ мл}$$

Упрощенный метод:

$$V_1 = 10,3 \text{ мл} \quad E_1 = 376,4 \text{ мВ} \quad E_{\text{ЭКВ}} = E_1 + \frac{1}{2} \Delta E_{6-1}$$

$$V_6 = 10,8 \text{ мл} \quad E_6 = 600,7 \text{ мВ} \quad E_{\text{ЭКВ}} = 376,4 + 112,2 = 488,6 \text{ мВ}$$
$$E_{6-1} = 224,3 \text{ мВ}$$

$$\frac{1}{2} \Delta E_{6-1} = 112,2 \text{ мВ}$$

$$V_{\text{ЭКВ}} = V_3 + \Delta V_{\text{ЭКВ}} \quad V_3 = 10,5 \text{ мл}$$

$$E_3 = 433,8 \text{ мВ}$$

$$E_{\text{ЭКВ}} = 488,6 \text{ мВ}$$

$$\Delta E_{\text{ЭКВ}} = 54,8 \text{ мВ}$$

$$\Delta V_{\text{ЭКВ}} = \frac{\Delta V + \Delta E_{\text{ЭКВ}}}{\Delta E_{4-3}} = \frac{0,1 + 54,8}{117,6} = 0,047 \text{ мл}$$

Расхождение в результатах вычисления по двум способам не превышает погрешности опыта.

Ацидиметрическое определение фенолов

Э.Т. Липман, ЖАХ, т. 10, вып.3, 169, 1955.

I Сущность метода

Метод заключается в кондуктометрическом титровании гидроксильной группы кислотного характера в основном растворителе метиламом калия, причем точка эквивалентности определяется при помощи высокочастотной установки.

II Назначение метода

Метод служит для количественного определения гидроксильной группы фенольного, энольного и кислотного характера в минеральных маслах. Для титрования сильных кислот метод мало пригоден. Кислоты, ниже капроновой, дают плохо выраженные конечные точки. Спиртовый гидроксил не титруется, за исключением гликолей.

III Аппаратура

Определение кислотного гидроксида проводится при помощи установки высокочастотного кондуктометрического титрования, работающей на частоте 3,6 МГц. Схема прибора приведена на рис. 1.

Сосуд для титрования соединен при помощи переходного конденсатора с контуром высокочастотного генератора (Л1). Генератор работает ёмкостной обратной связью. Высокочастотный ток генератора усиливается в промежуточной ступени (Л2) до требуемой для ограничителя (Л3) значения. Высокочастотный трансформатор перед ограничителем должен иметь широкую полосу пропускания. Выходное напряжение за ограничителем почти не зависит от напряжения до него. Из ограничителя высокочастотный ток постоянной амплитуды поступает в частотный детектор (Л4). Между катодами детектора появляется постоянное напряжение, величина и полярность которого зависит от разницы между частотой входящего высокочастотного тока и собственной частотой детектора. Выходное напряжение частотного детектора измеряется чувствительным микроамперметром.

Конденсатор переменной ёмкости C_2 служит для подстройки частоты генератора перед началом титрования и при необходимости во время титрования. Потенциометр P_1 и переключатель K_3 позволят изменять чувствительность прибора. Во время титрования всегда пользуются наибольшей чувствительностью, а в промежутках между титрованием - наименьшей. Промежуточная чувствительность нужна для грубой установки стрелки микроамперметра на нуль перед титрованием (путем подстройки частоты). Анодное напряжение прибора стабилизировано. Время прогрева после включения 20 мин. Наибольший дрейф 0,05 μ а/мин.

Ячейка для титрования приведена на рис. 2. Сосуд для титрования изготовлен из химически стойкого стекла. В нижней части его имеются медные кольцообразные электроды, которые соединены высокочастотным двухпроводным кабелем. Экранирующая оболочка кабеля соединена с экраном ячейки. Стекло под медными электродами для большей стабильности платинировано. Величина соединительного конденсатора C_1 является критической. При слишком большой ёмкости форма кривой титрования искажается и генератор может перестать работать. При слишком малой ёмкости снижается чувствительность прибора.

IV Реактивы

- а) Диэтиламин технический,
- б) диэтилформамид,
- в) пиридин,
- г) тимол,
- д) бензол,
- е) метиловый спирт
- ж) металлический калий.

Все реактивы должны быть тщательно обезвожены. Для этого диэтиламин, диэтилформамид и пиридин обрабатывают едким кали и перегоняют при атмосферном давлении.

Состав растворителя: 450 мл диэтиламина, 350 мл диэтилформамида, 200 мл пиридина и 1 г тимола.

Приготовление титранта: в 108 мл метилового спирта растворяют 13 г металлического калия, добавляют 60 мл бензола и 840 мл пиридина. Получается 0,3 н раствор метилата калия.

У Проведение определения

Для титрования берут навеску 10-100 мг, содержащую около 0,0003 г-экв кислотного гидроксила. В сосуд для титрования добавляют из бюретки точно 25 мл растворителя и затем по 0,1 мл раствора метилата калия. После прибавления каждой порции раствора определяют частоту генератора на микроамперметре в условных единицах. Эквивалентная точка титрования характеризуется последним резким изменением скорости изменения частоты. Количество титранта, эквивалентное содержанию гидроксильной группы определяют графически.

Продолжительность титрования одноатомных фенолов и фенолсодержащих масел составляет примерно 20-50 мин, незамещенных многоатомных фенолов - до 4 часов.

У1 Порядок расчета

Содержание гидроксильной группы в процентах вычисляется по формуле:

$$\text{ОН} = \frac{a \cdot N \cdot 17 \cdot 100}{1000 \cdot k} \% \text{ или}$$

$$\text{ОН} = \frac{a \cdot N \cdot 1,7}{k} \%, \text{ где}$$

a - число миллилитров метилата калия, израсходованного на титрование,

N - нормальность раствора метилата калия,

k - навеска исследуемого вещества,

17 - эквивалентный вес гидроксильной группы.

Упрощенный метод определения активного водорода
по Чугаеву-Церевитинову

В. Я. Михкельсом (не опубликовано).

I Сущность метода

Метод заключается в реакции гидроксильной группы с магниидоидиметилем с образованием метана, количество которого эквивалентно содержанию активного водорода.

II Назначение метода

Метод назначается для определения содержания активного водорода в веществах, не содержащих легколетучих соединений.

III Аппаратура

- а) Прибор для определения активного водорода (см. рис. 1),
- б) мерный цилиндр в 10 мл,
- в) пипетка в 10 мл.

IV Реактивы

- а) Толуол ч. д. а. обрабатывают 5% (по объёму) мелким силикагелем, высушенным до постоянного веса при 150°C, взбалтывая время от времени в течение 2-х суток, фильтруют и перегоняют;
- б) анизол для раствора CH_3MgI (250 мл анизола разбавляют половинным объёмом толуола, промывают дважды по 25 мл 10% NaOH и несколько раз тщательно водой. Перегоняют из прибора на шлифах, снабженного дефлегматором. Перед взятием главной фракции (150-155°C) желательнее на время выпустить из холодильника охлаждающую воду, чтобы пары удалили остатки влаги из холодильника. Небольшое количество толуола в анизоле не мешает;
- в) стружки металлического магния,
- г) иодистый метил.

Приготовление раствора CH_2MgI (реактив Гриняра)

Реактив Гриняра готовят в трехгорловой колбочке в 100 мл, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, термометром, капельной воронкой и вводом для сухого азота. В колбу загружают 6 г (0,25 молей) стружек магния и после заполнения прибора сухим азотом вводят 50 мл анизола, оставив слабый ток сухого азота. Колбу нагревают на водяной бане до 35°C . Из делительной воронки вводят несколько капель иодистого метила, разбавленного наполовину (по весу) анизолом и включают мешалку. Тотчас начинается реакция, что заметно по повышению температуры. Весь раствор 32 г CH_2I_2 (0,225 молей) вводят в течение 1 часа, поддерживая с помощью водяной бани температуру в реакционной смеси $30-35^\circ\text{C}$. Помешивание и нагрев при $30-35^\circ\text{C}$ продолжают еще в течение 1 часа, затем температуру в колбе с помощью металлической (или масляной) бани доводят до 110°C и при усиленном токе азота и помешивании нагревают в течение 30 минут. По охлаждению объем реакционной смеси доводят анизолом до - 140 мл и размешивают. После непродолжительного стояния готовый продукт с помощью медицинского шприца вводят по - 0,5 мл в высушенные при 150°C ампулы. Заполненные примерно наполовину ампулы запаивают. Ампулы изготовляют из тщательно вымытой тонкостенной трубки.

У Проведение определения

В колбочку (а) отвешивают навеску исследуемого вещества, содержащую 0,05 - 0,35 экв активного водорода, приливают 10 мл толуола и присоединяют колбочку к дефлегматору (рис. 1 А) с помощью корковой пробки 1. Нагревая с помощью острого пламени микрогорелки через малое отверстие (ϕ 5-7мм) в листовом асбесте отгоняют из колбочки 3-4 мл толуола в течение 4-6 минут. Вместе с толуолом из навески вещества и со стенок колбочки в виде азетропной смеси отгоняются последние следы влаги. Во время отгонки толуола готовят прибор к определению: вытирают фильтровальной бумагой бок

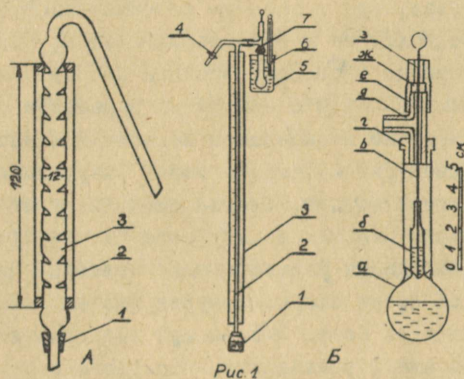


Рис. 1
Прибор для определения
активного водорода

К рисунку 1.

А - дефлегматор; 1 - пробка (корковая); 2 - муфта; 3 - дефлегматор.

Б - прибор для определения активного водорода; 1 - сосуд для ртути; 2 - манометрическая трубка (капилляр, ϕ внутр. 3 мм); 3 - миллиметровая шкала; 4 - край в вакуумной системе; 5 - водяная баня (стакан 0,5 л); 6 - термометр; 7 - реакционная головка; а - колбочка; б - ампула с реактивом; в - боек (проволока ϕ 1,5 - 2 мм); г - пробка с упорной закрывкой (резина); д - тройник (капилляр с внутр. ϕ 3 мм); е - муфта уплотнения (маслостойкая резина или вирипласт); ж - пробка уплотнения (маслостойкая резина или винипласт); з - масляной затвор (автол).

(б) движением руки сверху вниз и приподнимают его, чтобы он преждевременно не разбил ампулы; слегка смазывают вазелином пробку (г); фильтровальной бумагой тщательно вытирают снаружи очередную ампулу с реактивом и отрезают верхний конец; закрывают кран (4). После того как из дефлегматора стечет основная масса толуола, еще в горячую колбочку вводят ампулу с реактивом, присоединяют ее к головке манометра, как показано на рис. 1 Б, осторожно отпускают боек на дно ампулы. Колбочку охлаждают запасной баней и ставят ее в рабочую баню (5), в которой вода имеет по возможности комнатную температуру. Открывают осторожно кран (4) и с помощью вакуумного насоса отсасывают из прибора воздух, слегка взбалтывая от руки колбочку (а), следя, чтобы реактив в ампуле не "выкипал" вследствие слишком бурного выделения растворенного метана. Отсасывание заканчивают, когда после закрытия крана (4) уровень ртути в манометре опустится не более 3-5 мм при взбалтывании колбочки. Выжидают 3-5 мин., убеждаются, что уровень ртути в манометре при взбалтывании не меняется, записывают температуру бани (t), начальный отсчет по манометру (а) и разбивают с помощью бойка дно ампулы. Встряхивают от руки до тех пор (обычно 2-4 мин.), пока уровень ртути в манометре не остановится и записывают отсчет по манометру (б). Впускают в прибор воздух, отсоединяют колбочку, с помощью бойка удаляют из нее разбитую ампулу, а содержание колбочки выливают в мокрый измерительный цилиндр, записывают объем содержимого колбочки (V_2). Исползованную колбочку моют разбавленной соляной кислотой, спиртом и водой, сушат в шкафу.

Для каждой партии толуола определяют аналогично поправку холостого опыта: $\Delta = b - a$. Поправка на холостой опыт не должна превышать 10 мм рт. ст., в противном случае очистку толуола повторяют.

Объемы учитывают с точностью 0,1 мл, давление 1 мм рт. ст.

У1 Порядок расчета

Содержание активного водорода в исследуемой пробе вычисляют по формуле:

$$H_{\text{акт}} = \frac{(V_1 + S \cdot b - k \cdot V_2) (P - \Delta)}{62,4 (273 + t) \cdot G} \text{ мкг/г, где}$$

- V_1 - объём всей аппаратуры до нулевого отсчета на шкале манометра в мл,
 b - отсчет по манометру в конце опыта в см,
 S - сечение манометрической трубки в см²,
 k - постоянная, учитывающая растворение метана в толуоле;
 V_2 - объём толуола в приборе после опыта в мл,
 $P = (b - a)$ - парциальное давление метана в мм рт.ст.,
 Δ - поправка холостого опыта мм рт.ст.,
 t - температура бани °С,
 $62,4$ - переходный коэффициент для приведения объёма газа к нормальным условиям.

Определение карбоновых кислот в сланцевой
смоле кондуктометрическим титрованием

В. П. Михельсон (на опубликовано).

I Сущность метода

Метод заключается в титровании карбоновых кислот или спиртовым раствором диэтиламина или спиртовым раствором едкого кали с кондуктометрическим определением точки эквивалентности.

II Назначение метода

Метод назначается для определения карбоновых кислот в сланцевых дистиллятных продуктах, а также в тяжелых остатках дистилляции и в битумах.

III Аппаратура

- а) ячейка титрования см. рис. 1. Применяемый электрод изготовляется из двух отрезков платиновой проволоки \varnothing 0,1 мм длиной по 10 см;
- б) установка кондуктометрического титрования - эл. схема изображена на рис. 2.

IV Реактивы

- а) 0,1 м стандартный раствор бензойной кислоты в 80%-ом этаноле,
- б) 0,15 - 0,25 н спиртовый раствор диэтиламина, перегнанного над едким кали,
- в) 0,15 - 0,25 н спиртовый раствор КОН,
- г) 0,5 н спиртовый раствор диэтиламина,
- д) этиловый спирт,
- е) нитробензол,
- ж) бензол чда,
- з) ацетон,
- и) 0,05 н спирт. раствор КОН,
- к) фенолфталеин (индикатор).

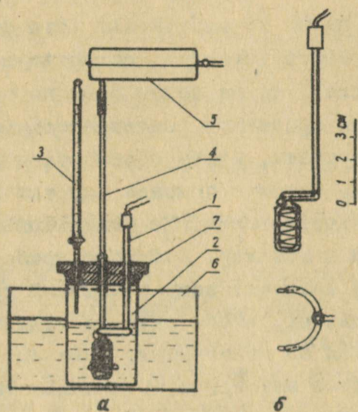


Рис. 1 - ячейка титрования

1 - платиновый электрод; 2 - сосуд титрования;
 3 - термометр; 4 - мешалка; 5 - мотор мешалки;
 6 - ванна; 7 - корковая пробка.

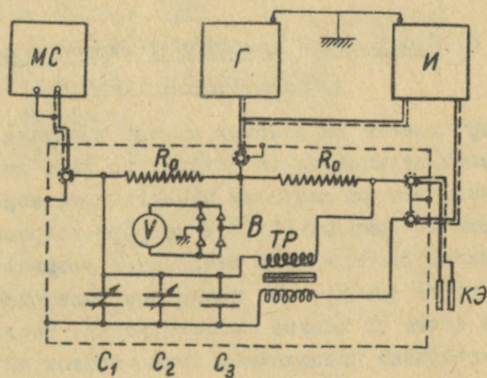


Рис. 2 - эл. схема установки титрования

У Проведение определения

а) Определение карбоновых кислот в дистиллятных фракциях сланцевой смолы

В стакан на 50 мл отвешивают (или отмеряют пипеткой) навеску исследуемого вещества, содержащую 0,1 - 0,25 миллиэквивалента кислот, но не более 5 мл по объёму. С помощью мерного цилиндра приливают растворитель (спиртобензольная смесь 2:1) из расчета, чтобы общий объём титруемой смеси был около 30 мл. Затем с помощью пипетки прибавляют 1 мл 0,5 н раствора диэтиламина. Из маленькой промывалки ополаскивают электрод и мешалку. Собирают прибор как показано на рис. 1: В ванну наливают воду комнатной температуры и включают мешалку, следят, чтобы навеска вещества растворилась и раствор остался бы однородным. Измеряют и записывают сопротивление в цепи электрода. С помощью ёмкостей C_1 , C_2 и C_3 (рис. 2) компенсируют реактивные сопротивления так, чтобы изображение на экране индикаторного осциллоскопа было бы горизонтальным. Прибавляют титрованный спиртовый раствор КОН по 0,1 мл, каждый раз измеряют сопротивление и записывают при соответствующем объёме израсходованного титранта. При титровании до эквивалентной точки сопротивление изменяется медленно, после быстро.

б) Определение карбоновых кислот в остатках дистилляции и в битумах

Определение карбоновых кислот в остатках дистилляции и в битумах отличается от описанного выше хода определения только тем, что исследуемое вещество растворяют в смеси нитробензола со спиртом (1:1) и титруют титрованным раствором диэтиламина. Здесь в ходе титрования эквивалентная точка заметно грубо потому, что после нее дальнейшее прибавление титранта почти не меняет сопротивления. После эквивалентной точки титрование продолжает, пока избыток титранта составит не менее 0,6 мл.

Если содержание кислот в навеске менее 0,1 милли-эквивалента, то к титруемой смеси прибавляют точно 1 мл 0,1 н раствора бензойной кислоты. Такое же количество бензойной кислоты титруют отдельно и по разности в расходе титранта вычисляют содержание кислот в навеске.

Определение титра раствора щелочи выполняют совершенно аналогично, беря вместо навески исследуемого вещества 2 мл стандартного раствора бензойной кислоты.

Перед анализами растворители нейтрализуют 0,05 н спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

в) Определение точки эквивалентности

Пересчитывают сопротивления на проводимость - $\frac{1}{R}$ (удобно взять первый отсчет сопротивления R_1 , за масштаб и вычислить величины R_1/R) и составляют график проводимость - количество титранта. Эквивалентную точку находят по двум пересекающимся прямым в точке пересечения их.

У1 Порядок расчета

Содержание карбоксильной группы вычисляют по формуле:

$$\text{COOH} = \frac{a \cdot N \cdot 1000}{1000 \cdot k} \text{ мэкв/г}$$

или

$$\text{COOH} = \frac{a \cdot N \cdot 45 \cdot 100}{1000 \cdot k} \% \text{ COOH, где}$$

a - расход титранта в мл,

N - нормальность титранта,

k - навеска исследуемой пробы в г.

Метод скоростного определения серы в бензине

В.Я. Михельсон (не опубликовано).

I Сущность метода

Метод заключается в сжигании пробы исследуемого бензина в кварцевой трубке в токе воздуха или кислорода, окислении образующегося при сжигании сернистого газа в серную кислоту и титровании последней раствором щелочи.

II Назначение метода

Метод назначается для определения общего содержания серы в бензинах.

III Аппаратура

- а) Система кварцевых трубок для сжигания пробы (рис. 1),
- б) поглотитель со стеклянными бусиками,
- в) склянка Дрекселя с раствором щелочи для очистки воздуха от CO_2 ,
- г) микробurette,
- д) пипетка для взвешивания пробы,
- е) пипетка в 25 мл.

IV Реактивы

- а) 3-5%-й раствор перекиси водорода,
- б) 0,05 н раствор KOH (или NaOH),
- в) смешанный индикатор: метиловый красный + метиленовый синий.

V Проведение определения

Внешнюю кварцевую трубку нагревают около конца внутренней трубки при помощи сильной горелки до красного каления. В поглотитель при помощи пипетки наливают 25 мл 3-5%-го раствора перекиси водорода, поглотитель присоединяют к кварцевой трубке и в системе создают необходимую тягу при помощи водоструйного насоса, воздуходувки или вакуумного насоса. Исследуемую пробу бензина, примерно 0,1 г, взвешивают специальной пипеткой и бензин выдувают из пипетки в асбестовую вату вну-

три кварцевой трубки, служащей горелкой при сжигании пробы бензина. При помощи крана вторичного воздуха и тягой достигают горения бензина в торце внутренней трубки ярким, не коптящим пламенем. Постепенно продвигают газовую горелку в сторону асбестовой ваты. После прекращения видимого горения трубку нагревают еще сильным пламенем горелки для окончательного сжигания остатков бензина. После этого поглотитель отсоединяют от остальной системы, раствор выдувают из абсорбера и ополаскивают последний несколько раз небольшим количеством воды. Ополаскивают также внешнюю кварцевую трубку, собирая все промывные воды в поглотительную колбочку. Количество образовавшейся серной кислоты определяют титрованием 0,05 н раствором щелочи в присутствии смешанного индикатора до появления зеленого цвета. Параллельно определяют расход щелочи на титрование 25 мл раствора перекиси водорода.

У Порядок расчета

Содержание серы в исследуемом бензине определяют по формуле:

$$S = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 32 \cdot 100}{1000 \cdot 2 \cdot k} \%, \text{ где}$$

- а - расход щелочи на титрование раствора с образовавшейся серной кислотой в мл,
- б - расход щелочи на титрование 25 мл чистого раствора перекиси водорода в мл,
- Н - нормальность раствора щелочи,
- к - навеска исследуемого бензина в г.



Рис. 1

1 - кран вторичного воздуха; 2 - асбестовая вата; 3 - кварцевая трубка ϕ 18 мм; 4 - поглотительный сосуд; 5 - поглотитель; 6 - пористая пластинка; 7 - пипетка для взвешивания.

Последовательное определение классов сернистых
соединений сланцевой смолы

Х.А. Силланд, Труды ТПИ, Серия А № 97, 1957.

А. Определение сероводорода

I Сущность метода

Метод заключается в обработке исследуемой пробы подкисленным раствором сернокислого кадмия и определении общей серы в исследуемой пробе до и после обработки.

II Аппаратура

- а) Деликатная воронка 250 мл,
- б) стеклянная воронка,
- в) прибор для определения общей серы по ламповому способу.

III Реактивы

- а) 12% водный раствор сернокислого кадмия (растворяют 150 г $3 \text{ CdS} \cdot \text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, прибавляют 10 мл 6-нормальной серной кислоты и доводят объем до 1 литра),
- б) сернокислый натрий, безводный.

IV Проведение определения

150 мл исследуемой пробы встряхивают в течение 5-ти минут 50 мл-ми 12%-го раствора сернокислого кадмия, осадок сернистого кадмия отфильтровывают и фильтрат сушат безводным сернокислым натрием. В высушенной пробе определяют общее содержание серы по ламповому способу.

V Порядок расчета

Содержание сероводородной серы в % определяется по формуле:

$$S_{\text{H}_2\text{S}} = x - y, \text{ где}$$

$S_{\text{H}_2\text{S}}$ - содержание сероводородной серы в %,

x - содержание общей серы в исследуемой пробе до обработки с сернокислым кадмием, %,

У - содержание общей серы в той-же пробе после обработки с серноокислым кадмием в %.

Б. Определение меркаптанов

1 Сущность метода

Метод заключается в амперометрическом титровании меркаптанов водным раствором азотнокислого серебра.

II Аппаратура

- а) Батарея или аккумулятор для получения постоянного тока,
- б) потенциометр или магазин сопротивлений,
- в) вольтметр 0 - 0,25 в чувствительностью 0,01 в/дел,
- г) микроамперметр 0 - 30 да,
- д) насыщенный каломельный электрод,
- е) вращающийся платиновый электрод,
- ж) лабораторный электродвигатель с постоянным числом вращений,
- з) сосуд титрования (химический стакан 200 мл),
- и) бюретка,
- к) мерные цилиндры в 100 и 10 мл.

III Реактивы

- а) Ацетон,
- б) электролит для фона (100 г NH_4NO_3 растворяют в 500 мл конц. NH_4OH),
- в) 0,01 н раствор азотнокислого серебра.

IV Проведение определения

Собирают аппаратуру для титрования (схема подключений см. рис. 1) и в системе электродов при помощи потенциометра или магазина сопротивлений регулируют напряжения - $0,23 \pm 0,02$ в. Исследуемую пробу, освобожденную от сероводорода, в количестве 5-20 г (в зависимости от содержания меркаптанов), растворяют в 100 мл ацетона и прибавляют 5 мл электролита. Включают электродвигатель и при непрерывном равномерном вращении платинового электрода прибавляют по известным количествам 0,01 н раствор азотнокислого серебра, регистрируя каждый раз показание микроамперметра. Титрование продолжают

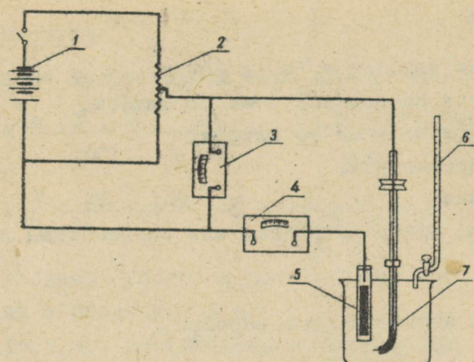


Рис. 1. Электрическая схема амперометрического титрования меркаптанов

- 1 - Батарея; 2 - потенциометр; 3 - вольтметр; 4 - микроамперметр; 5 - каломельный электрод; 6 - бюретка; 7 - платиновый электрод.

до получения 4-5 точек на восходящей части кривой титрования. Количество раствора азотнокислого серебра, эквивалентное содержанию меркаптанов, находят графически.

У Порядок расчета

Содержание меркаптанной серы находят по следующей формуле:

$$S_{RSH} = \frac{a \cdot 0,01 \cdot 32 \cdot 100}{1000 \cdot b} \%, \text{ где}$$

- a - количество 0,01 н раствора азотнокислого серебра эквивалентное содержанию меркаптанной серы,
b - навеска пробы в граммах.

В. Определение дисульфидов

1 Сущность метода

Метод заключается в восстановлении дисульфидов в меркаптаны и определении последних амперометрическим титрованием.

II Аппаратура

- а) Делительные воронки в 100 и 250 мл,
- б) круглодонная колбочка 200 мл со шлифом,
- в) обратный холодильник со шлифом,
- г) колбочка Фрезенюса,
- д) водяная баня,
- е) аппаратура, предусмотренная для определения меркаптанов.

III Реактивы

- а) 1% раствор азотнокислого серебра,
- б) 0,01 н " " "
- в) 94% уксусная кислота,
- г) цинковая пыль,
- д) 0,01 н раствор роданистого аммония,
- е) насыщенный раствор железо-аммонийных квасцов (подкисленный азотной кислотой).

IV Проведение определения

Оставшуюся после определения меркаптанов пробу обрабатывают для удаления меркаптанов 1%-ным раствором азотнокислого серебра, промывают и высушивают безводным сернокислым натрием. Взвешивают примерно 40 г исследуемой пробы в круглодонную колбочку, приливают 50 мл 94% уксусной кислоты и прибавляют 10 г цинковой пыли. Колбочку снабжают обратным холодильником и присоединяют последний для улавливания летучих меркаптанов с поглотительным сосудом, в который предварительно налито измеренное количество, примерно 10-15 мл, 0,01 н раствора азотнокислого серебра. В качестве поглотительного сосуда удобно пользоваться колбочкой Фрезениуса. Пробу восстанавливают в течение 3 часов на кипящей водяной бане. После восстановления исследуемую пробу отделяют от кислоты разбавлением водой, промывают и высушивают безводным сернокислым натрием. Образованные при восстановлении дисульфиды меркаптаны определяют, как описано в пункте Б. Количество летучих меркаптанов, поглощенных раствором азотнокислого серебра, определяют титрованием раствором роданистого аммония в присутствии железо-аммонийных квасцов.

У Порядок расчета

Содержание дисульфидной серы определяют по формуле:

$$S_{\text{RSSR}} = \frac{a \cdot N \cdot 32 \cdot 100}{1000 \cdot b} + \frac{б \cdot N \cdot 32 \cdot 100}{1000 \cdot B} =$$
$$= \frac{N \cdot 32 \cdot 100}{1000} \left(\frac{a}{b} + \frac{б}{B} \right) \%, \text{ где}$$

- а - расход раствора азотнокислого серебра при определении нелетучих меркаптанов в мл,
- б - расход раствора азотнокислого серебра при определении летучих меркаптанов в мл,
- N - нормальность раствора азотнокислого серебра,
- б - навеска пробы при определении нелетучих меркаптанов в г,
- B - навеска взятой для восстановления пробы в г.

Г. Определение сульфидов

1 Сущность метода

Метод заключается в превращении сульфидов в иодиды сульфония и определении последних раствором азотнокислого серебра.

II Аппаратура

- а) Делительная воронка в 100 мл,
- б) водяная баня,
- в) мерная колбочка в 250 мл,
- г) пипетка 50 мл,
- д) бюретка 10 мл,
- е) микробюретка.

III Реактивы

- а) Иодистый метил,
- б) Метилловый спирт,
- в) хлороформ,
- г) эфир,

- д) 0,05 н раствор азотнокислого серебра,
- е) 0,05 н раствор роданистого аммония,
- ж) 0,05 н раствор едкого кали или натра,
- з) железо-аммонийные квасцы,
- и) метиловый красный.

IV Проведение определения

В систематическом ходе анализа сернистых соединений сульфиды определяют из восстановленной пробы, обработанной 1%-м раствором азотнокислого серебра для удаления меркаптанов. Для определения сульфидов смесь анализируемой пробы в количестве, содержащем до 0,5 миллимолей сульфидной серы (практически 3-4 г), 3-5 мл метилового спирта и примерно 1 мл иодистого метила нагревают в толстостенной запаянной ампуле при 100°C в течение 2-3 часов. После окончания нагревания реакционную смесь из ампулы выливают в делительную воронку, ополаскивают ампулу водой, которую затем добавляют к реакционной смеси в делительной воронке и прибавляют еще примерно 50 мл дистиллированной воды. Непрореагировавший иодистый метил отделяют от водного слоя и водный раствор для извлечения свободного иода и остатков иодистого метила экстрагируют в делительной воронке хлороформом и затем диэтиловым эфиром. Далее водный раствор переливают в мерную колбу ёмкостью 250 мл. Для определения сульфидов берут в колбу Эрленмейера пипеткой 50 мл раствора, прибавляют 5 мл 0,05 н раствора азотнокислого серебра и нагревают до кипения. Прибавляют несколько мл концентрированной азотной кислоты и кипятят до полной коагуляции иодистого серебра. Избыток азотнокислого серебра титруют 0,05 н раствором роданистого аммония в присутствии железо-аммонийных квасцов. Из другой порции раствора (также 50 мл) определяют образовавшийся иодистый водород титрованием 0,05 н раствором щелочи в присутствии метилового красного.

У Порядок расчета

Содержание сульфидной серы вычисляют по формуле:

$$S_{\text{RSR}} = \frac{0,05 (a - b) \cdot 32 \cdot 100}{1000 \cdot b} \%, \text{ где}$$

- а - расход 0,05 н раствора азотнокислого серебра в мл,
б - расход 0,05 н раствора щелочи в мл,
в - навеска пробы в г.

Д. Определение тиофенов

1 Сущность метода

Метод заключается в окислительном разложении тиофенового кольца с образованием серной кислоты и определении последней весовым способом.

II Аппаратура

- а) Колбочка со шлифом в 250 мл,
б) обратный холодильник со шлифом,
в) водяная баня,
г) стакан химический 400 мл,
д) тигель фарфоровый,
е) щипцы тигельные,
ж) эксикатор,
з) делительная воронка 250 мл.

III Реактивы

- а) 8 н азотная кислота,
б) концентрированный раствор аммиака,
в) эфир,
г) концентрированная соляная кислота,
д) 10% раствор хлористого бария.

IV Проведение определения

Тиофены определяют из восстановленной пробы, освобожденной от меркаптанов и содержащей только сульфиды и тиофены.

В колбу, снабженную обратным холодильником на шлифе, вливают примерно 100 мл 8 н азотной кислоты и приливают исследуемую пробу в количестве, дающем при осаждении приблизительно 0,5 г BaSO_4 . Практически это количество состав-

ляет 10-15 г. Пробу нагревают на кипящей водяной бане, пока слой азотной кислоты становится прозрачным желтым, на что требуется 3-6 часов. Выделяющиеся при нагревании окислы азота отводят под вытяжной шкаф. Слой азотной кислоты отделяют от масляного слоя исследуемой пробы и собирают в стакан. Оставшийся желтый масляный слой несколько раз промывают теплой водой и промывные воды прибавляют к азотной кислоте. В случае надобности масляные остатки извлекают из раствора кислот эфиром в делительной воронке. Кислотный водный раствор осторожно нейтрализуют концентрированным раствором аммиака до появления глубокой оранжевой окраски. Затем приливают при перемешивании концентрированную соляную кислоту, пока восстановится желтая окраска. Для достижения оптимальной кислотности для осаждения сульфатного иона приливают еще дополнительно 1-2 мл соляной кислоты.

Раствор доводят до кипения и приливают при перемешивании по каплям горячий 10% раствор хлористого бария. Раствор с осадком оставляют на два часа на кипящей водяной бане и затем выдерживают при комнатной температуре несколько часов. Раствор отфильтровывают через плотный беззольный фильтр и осадок сернокислого бария на фильтре промывают горячей водой. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель и осторожным нагреванием высушивают и обугливают фильтр, не давая им загореться. Окончательное прокаливание тигля с осадком до постоянного веса производят в муфельной печи при температуре 800-850°C.

У Порядок расчета

Содержание тиофеновой серы в исследуемой пробе вычисляют по следующей формуле:

$$S_{\text{тиоф.}} = \frac{a \cdot 0,1374 \cdot 100}{b} \%, \text{ где}$$

a - вес осадка сернокислого бария в г,

b - навеска исследуемой пробы в г.

Расчетный метод определения химического
группового состава сланцевого бензина

Л.Я. Рундал, Труды ТПИ, Серия А № 73, 1956.

I Сущность метода

Метод заключается в определении химического группового состава сланцевого бензина на основании плотности d_4^{20} (или показателя преломления n_D^{20}) и объемного бромного числа аналитическим вычислением или по номограмме.

II Вычисление группового состава сланцевого бензина

Содержание отдельных групповых компонентов вычисляют по следующим формулам:

$$x_1 = \frac{A_2 (B_3 - B) - A_3 (B_2 - B) - A (B_3 - B_2)}{A_2 (B_3 - B_1) - A_3 (B_2 - B_1)}$$

$$x_2 = \frac{A (B_3 - B_1) + A_3 (B - B_1)}{A_2 (B_3 - B_1) - A_3 (B_2 - B_1)}$$

$$x_3 = \frac{A_2 (B - B_1) - A (B_2 - B_1)}{A_2 (B_3 - B_1) - A_3 (B_2 - B_1)}, \text{ где}$$

x - содержание группового компонента сланцевого бензина в объёмных долях. Индексы 1, 2, 3 относятся соответственно к предельным углеводородам, непредельным углеводородам и ароматическим углеводородам вместе с сернистыми и кислородными соединениями.

A - объёмное бромное число исследуемого бензина при 20°C . Индексами обозначены константы тех же компонентов бензина (см. приложение 1).

B - плотность исследуемого бензина d_4^{20} (или показатель преломления n_D^{20}). Индексами обозначены константы тех же компонентов бензина (см. приложение 1).

При применении приведенных расчетных формул объемное бромное число следует определить прямым титрованием бензина водным раствором $KBr + KBrO_3$ в кислом органическом растворителе в присутствии $HgCl_2$ при температуре $0^\circ C$ (См. настоящий сборник: "Определение бромного числа").

По номограмме можно непосредственно определить химический групповой состав на основании бромного числа и плотности.

Е Точность метода

Ошибка при применении предложенного метода не превышает $\pm 3\%$ (абс.), предполагая, что ошибка при определении плотности не будет превышать $\pm 0,3\%$ и при определении объемного бромного числа $\pm 1\%$.

Приложение 1.

Средние физические константы основных углеводородных групп прибалтийских сланцевых бензинов, полученные с хроматограмм

Пределы кипения фракций в °С	Углеводородная группа	d ₄ ²⁰			n _D ²⁰			Бромное число г/100 мл		
		Очищ. бензин	Сыр. бензин	врац. бензин	Очищ. бензин	Сыр. бензин	врац. бензин	Очищ. бензин	Сыр. бензин	врац. бензин
		врац. репорт-ты	туннель печей	врац. репорт	врац. репорт-ты	туннель печей	врац. репорт	врац. репорт-ты	туннель печей	врац. репорт
до 65°	Пределы. углевод.	0,640	-	0,639	1,364	-	1,364	-	-	-
	Непределы. углевод.	0,671	-	0,673	1,387	-	1,390	132	-	135
65-95°	Пределы. углевод.	0,679	0,679	0,679	1,382	1,383	1,383	-	-	-
	Непред. углевод.	0,708	0,709	0,711	1,404	1,410	1,408	127	133	132
	Аром. +S и O соед.	0,876	0,882	0,882	1,481	1,482	1,482	-	38	40
95-122°	Пределы. углевод.	0,707	0,710	0,708	1,397	1,399	1,398	-	-	-
	Непред. углевод.	0,741	0,753	0,755	1,420	1,428	1,430	124	126	125
	Аром. +S и O соед.	0,878	0,884	0,884	1,482	1,486	1,486	-	50	50
122-150°	Пределы. углевод.	0,727	0,728	0,729	1,406	1,408	1,408	-	-	-
	Непред. углевод.	0,759	0,762	0,762	1,430	1,432	1,432	118	118	118
	Аром. +S и O соед.	0,880	0,885	0,885	1,486	1,488	1,488	48	55	55
150-175°	Пределы. углевод.	0,745	0,748	0,747	1,417	1,418	1,419	-	-	-
	Непред. углевод.	0,776	0,784	0,782	1,438	1,443	1,442	107	110	110
	Аром. +S и O соед.	0,885	0,887	0,887	1,491	1,491	1,491	48	60	60
175-200	Пределы. углевод.	0,762	0,762	0,762	1,424	1,426	1,425	-	-	-
	Непред. углевод.	0,795	0,795	0,794	1,446	1,448	1,447	99	99	102
	Аром. +S и O соед.	0,895	0,900	0,900	1,498	1,497	1,497	50	65	65
Очищ. бензин до 205°	Пределы. углевод.	0,710	0,711 ^x		1,399	1,400 ^x		-	-	-
	Непред. углевод.	0,742	0,742		1,422	1,422		119	120 ^x	-
	Аром. +S и O соед.	0,882	0,882		1,488	1,488		48	48	-

x) Данные относятся к очищенному бензину.

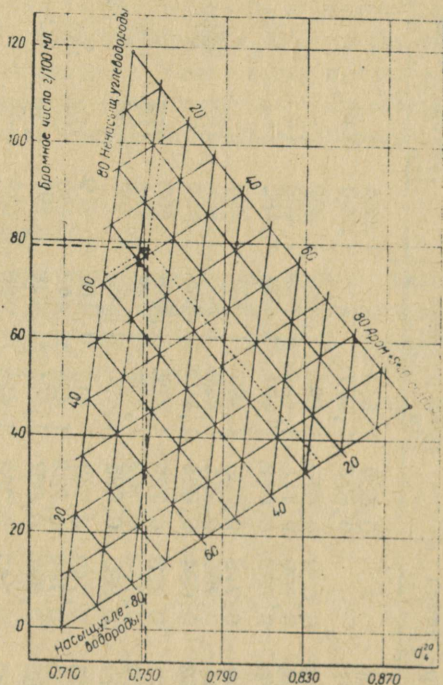


Рис. 1. Номограмма для определения группового состава бензина кукерситного сланца

Определение бромного числа моторных

топлив и масел

Индикаторный прибор: Э.Т. Липпмаа, Труды ТИИ, Серия А
№ 73, 1956.

Методика определения: H. D. Du Bois, D. A. Skoog, Anal.
Chem. 20, 625, 1948.

I Сущность метода

Метод заключается в титровании пробы исследуемого вещества раствором смеси бромистого калия с бромноватокислым калием в кислотном растворителе и определении конца титрования электрометрическим способом.

II Назначение метода

Метод назначается для определения бромного числа моторных топлив и масел.

III Аппаратура

- а) Прибор для определения конца титрования (эл. схема см. рис. 1),
- б) секундомер,
- в) микробюретка,
- г) сосуд для титрования (стакан ёмкостью 50-100 мл),
- д) мешалка,
- е) платиновые электроды.

IV Реактивы

- а) Растворитель следующего состава:

ледяной уксусной кислоты	- 80 об.ч.,
метанола	- 7 " ,
тетрахлористого углерода	- 15 " ,
6 н серной кислоты	- 2 " ,
спиртовый раствор селены	- 2 "

(10 г селены растворяют в 100 мл 95%-ом спирте).

б) 0,626 н раствор $KBr + KBrO_3$ (растворяют точно 17,42 г сухого $KBrO_3$ и 70 г KBr в воде и доводят объём до одного литра).

Г У Проведение определения

Пробу исследуемого продукта в количестве 0,2 - 0,5 г взвешивают или пипетируют в стакан для титрования и растворяют примерно в 40 мл-ах растворителя. Раствор охлаждают ниже $3^{\circ}C$. Затем электроды погружают в раствор, включают мещалку и регулируют "оптический глаз" в почти закрытое положение.

Реагент прибавляют по каплям и следят за поведением "оптического глаза". Титруют до тех пор, пока "оптический глаз" остается открытым в течение 30 секунд.

У Порядок расчета

Бромное число исследуемого продукта вычисляют по формуле:

$$\text{бромное число} = \frac{a \cdot N \cdot 8}{k}$$

При применении стандартного (0,626 н) титранта формула приобретает вид:

$$\text{бромное число} = \frac{a \cdot 5}{k}, \text{ где}$$

a - расход титранта в мл,

N - нормальность титранта,

k - навеска исследуемого продукта в г.

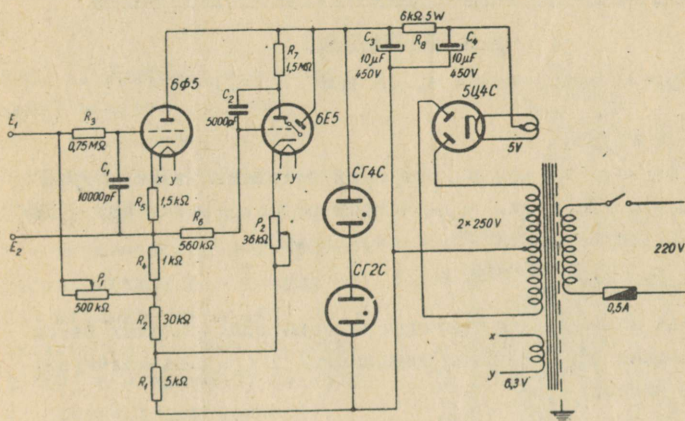


Рис. 1. Схема аппарата титрования бромного числа

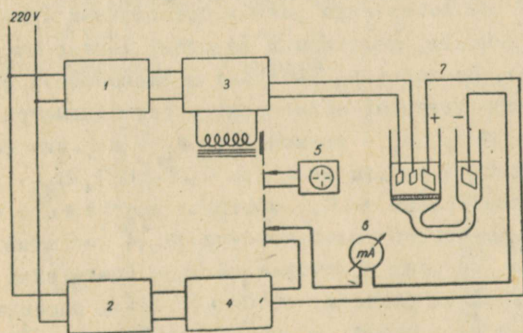


Рис. 2. Блок-схема аппарата амперометрического титрования:
 1 и 2 - стабилизатор анодного напряжения; 3 - усилитель постоянного тока; 4 - стабилизатор постоянного тока;
 5 - электрический секундомер; 6 - миллиамперметр;
 7 - ячейка титрования.

Криоскопический метод определения молекулярных
весов с применением термометров сопротивления

Б. Я. Михельсон

Журнал анал. химии т. IX вып. 1, 22, 1954.

I Сущность метода

Метод заключается в измерении понижения температуры замерзания растворителя термометром сопротивления при криоскопическом определении молекулярных весов.

II Назначение метода

Метод назначается для определения молекулярных весов индивидуальных органических соединений и средних молекулярных весов смесей.

III Аппаратура

- а) Прибор для определения молекулярных весов с приспособлением для введения навесок (рис. 1);
- б) мост для определения сопротивления термометра (рис. 2).
Здесь R_0 — два совершенно равных проволочных (манганиновых) сопротивления, намотанных на общий каркас параллельными нитками. Величину R_0 выбирают в зависимости от критического сопротивления применяемого гальванометра (от 1000 до 5000 Ω); R_x — термометр; R_1 — магазин сопротивления класса точности не менее 0,1 — 0,2; R_2 — сопротивление шунта (равно $\approx 0,1$ части от внутреннего сопротивления применяемого гальванометра); R_3 — сопротивление 10–50 тыс. Ω в цепи источника питания (батарейки карманного фонаря) из расчета, чтобы мощность, рассеиваемая термометром в виде тепла, не превышала $0,5 \cdot 10^{-4}$ в; 1, 2, 3 — фиксируемые во включенном положении выключатели с хорошими (серебряными) контактами; Г — нуль — инструмент;
- в) источник осушенного газа (воздуха), состоящий из газометра в 2–3 л, склянки Тищенко с безводным хлористым

Рис. 1. Прибор для определения молекулярных весов криоскопическим методом с применением термометра сопротивления:

1 - термометр; 2 - сосуд для растворителя; а - сосуд; б - мешалка; 3 - привод мешалки: а - мотор Уоррена СД-60, б - кривошип (латунь), в - шатун (проволока ϕ 1 мм), г - шток (нержавеющая сталь ϕ 0,5 - 0,6 мм), д - направляющий подшипник (стекло); 4 теплоизолирующий сосуд: а - внутренняя пробирка, б - войлок, в - наружная пробирка, г - фиксирующее кольцо (пробка), д - упор (пробка), е - дробь (свинец); 5 - баня: а - банка (ёмкостью 2-3 л), б - крышка (железо), в - войлок

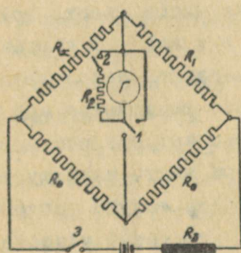
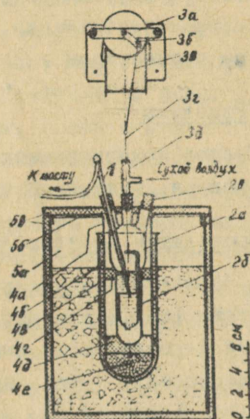


Рис. 2. Схема моста для измерения сопротивления термометра

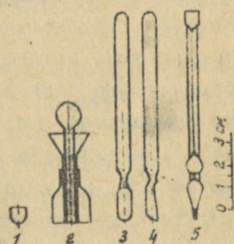


Рис. 3. Приспособления для введения навесок

кальцием, счетчика пузырьков и крана для регулирования тока газа;

- г) графики, характеризующие зависимость сопротивления термометра от температуры (составляют при калибровке термометра сопротивления, пользуясь в качестве эталона ртутным термометром с делениями через $0,1^{\circ}\text{C}$).

1У Реактивы

- а) Бензол криоскопический, совершенно сухой;
б) диоксан, очищенный и высушенный.

У Проведение определения

В чистый высушенный при $150-170^{\circ}$ и охлажденный в эксикаторе (см. также рис. 1) сосуд для растворителя 2, снабженный хорошими корковыми пробками, наливают растворитель (около 20 мл); путем взвешивания с точностью $0,01$ г определяют его количество.

Легким нажимом руки при помощи защелки присоединяют к мешалке шток 3 г. Через подшипник пропускают слабый ток ($1-2$ л/час) осушенного газа (воздуха). Присоединяют термометр 1, предварительно вытерев его чистой сухой тканью. Охлаждают растворитель до замерзания погружением в стакан с ледяной водой. Вытерев снаружи, сосуд для растворения ставят в охлаждающую баню и закрывают сверху войлочными полосками, присоединяют шатун 3 в к штоку 3 г мешалки и включают мотор. Устанавливают на магазине сопротивление, приблизительно равное сопротивлению термометра при температуре замерзания растворителя. Включают питание измерительной цепи (выключатель 3, рис. 2) при включенном шунте (выключатель 2). Если во время вытирания сосуда теплом руки растворитель не был слишком нагрет, световой указатель ("зайчик") гальванометра остается в пределах шкалы; в противном случае быстрое охлаждение растворителя в ледяной воде повторяют. По скорости перемещения "зайчика" по шкале судят о скорости охлаждения, которую регулируют количеством охлаждающей смеси в бане. При точке замерзания растворителя ско-

рость охлаждения не должна превышать 1° за 5-6 мин. Дают растворителю переохладиться на $0,4 - 0,6^{\circ}$ (о степени переохладения судят по величине отклонения "зайчика" от нуля шкалы), приподнимают на 5-10 сек. сосуд с растворителем, чтобы мешалка касалась дна. Наступает кристаллизация, что узнается по быстрому перемещению "зайчика" к нулю. Уравновешивают мост сначала с включенным, затем с выключенным шунтом. Записывают сопротивление на магазине, которое равно сопротивлению термометра при температуре замерзания растворителя. Закорачивают зажимы гальванометра (выключатель 1) и выключают питание измерительной цепи (выключатель 3). Вводят навеску исследуемого вещества в растворитель и определяют сопротивление термометра при температуре замерзания раствора, как указано выше.

При соблюдении методики и исправной аппаратуре, при повторных определениях температуры замерзания растворителя или раствора, расхождения не превышают $0,0005^{\circ}$. Перед вторичным употреблением термометр и шток мешалки (3 г, рис. 1) ополаскивают чистым растворителем и вытирают насухо.

В зависимости от агрегатного состояния, вязкости и летучести исследуемого вещества применяют особые приемы введения навесок. Маловязкие и летучие жидкости, а также кристаллические твердые вещества вводят в растворитель в пробирочке для завешиваний (рис. 3,1). Мелкие кристаллы слегка впрессовывают в пробирочку при помощи легко изготовляемого из стекла приспособления (рис. 3,2). Пробирочку с веществом бросают через горловину 2 в (рис. 2) в сосуд; она остается в чашке мешалки, во время работы которой сильные струйки растворителя из отверстий в дне мешалки способствуют быстрому растворению вещества. Вязкие вещества вводят в растворитель на ложечке (рис. 3,4), которая во время взвешивания находится в горизонтальном положении. Ложечку крепят при помощи пробки к горловине 2 в (рис. 2). Растворяют навеску, подогревая растворитель теплом руки и помешивая от руки. Удаляют ложечку и закрывают горловину 2 в пробкой.

Навеску легколетучих веществ берут в чистую взвешенную пипетку (рис. 3,5) так, чтобы верхний шарик остался сухим. Нижний капилляр "запирает" прикосновением к тонкому слою нанесенного на стекло относительно высокомолекулярного вязкого сухого масла (например автoла, касторового масла), снаружи пипетку тщательно вытирают и взвешивают. 0,01 - 0,02 мг высокомолекулярного вещества, применяемого в качестве "запора", не могут привести к заметной ошибке в определении молекулярного веса легколетучего и, следовательно, низкомолекулярного исследуемого вещества (10-30 мг). Пипетку с веществом погружают в растворитель и выдувают ее содержимое. Дают свободно войти растворителю в пипетку и снова выдувают. Промывку тел повторяют еще один-два раза.

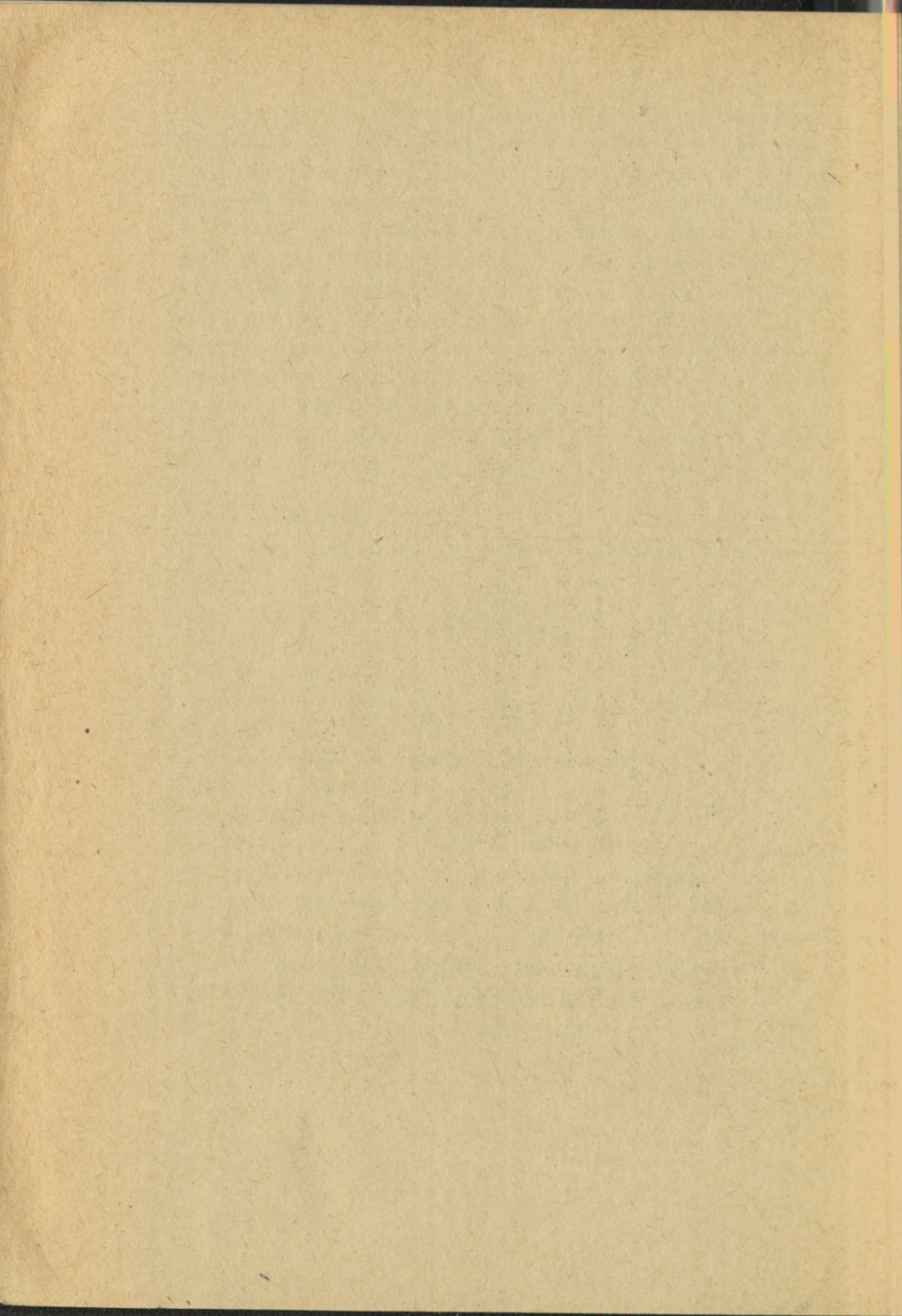
VI Порядок расчета

Молекулярный вес исследуемого вещества вычисляют по формуле:

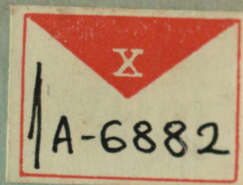
$$M = \frac{K \cdot G \cdot 1000}{L \cdot \Delta t \cdot (1 - \alpha t_{\text{охл.}})}, \text{ где}$$

- M - молекулярный вес;
- K - криоскопическая константа; K для бензола - $5,10 \pm 0,62$, для диоксана - $4,64 \pm 0,02$;
- G - навеска растворенного вещества в г;
- L - навеска растворителя в г;
- Δt - понижение точки замерзания растворителя в $^{\circ}\text{C}$.
- α - коэффициент, зависящий от теплоёмкости и теплоты плавления растворителя и от массы и теплоёмкости находящихся в соприкосновении с растворителем частей прибора; в данном приборе α : для бензола 0,014; для диоксана 0,012; для нитробензола - 0,042;
- $t_{\text{охл}}$ - переохлаждение растворителя в $^{\circ}\text{C}$.

TPI rotaprint, 1961. Trükipoognaid 4,0.
Tiraaž 825 eks. MB-00249. Tell. nr. 45.
Hind rbl. -.20



Hind rbl. - .20



TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 01234752 4