

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДНЕЙ И
В ОСНОВНЫХ СОЛЯХ МЕДИ.

Е. И. Шпитальский, И. С. Кацен, Л. Л. Клячко.

Из лаборатории физической химии М. Г. У.

Уксуснокислые соли меди в настоящее время играют значительную роль в красочной промышленности.

До сих пор не существует универсального метода для быстрого и в то же время точного определения уксусной кислоты в ее соединениях. Различные методы определения уксусной кислоты путем перегонки ее в присутствии фосфорной кислоты с водой или водяными парами (метод Фрезениуса), с продуванием воздуха (метод Бауэровской красочной фабрики), в присутствии соляной кислоты и другие, ¹ давая точность до 0,5%, обладают целым рядом дефектов, к числу которых относятся громоздкость их, длительность определения, а также и трудности технического характера, связанные с необходимостью очистки продуваемого воздуха от CO₂ и т. д. Ряд изменений, внесенных в метод перегонки за последнее время, ² не вносит существенных улучшений в этот метод.

Вместе с тем существуют некоторые частные методы определения уксусной кислоты в солях отдельных металлов, которые дают более точные результаты и более удобны для применения. Работа с ацетатами меди в нашей лаборатории побудила нас разработать новый метод определения уксусной кислоты в солях меди. Метод этот основан на осаждении горячего раствора медной соли в виде окиси, при чем мы исходили из следующих соображений:

1. Щелочь в эквивалентном количестве или в некотором избытке количественно осаждает медь из ее растворов.
2. Выпадающие при этом осадки обладают различным составом и внешними свойствами в зависимости от условий осаждения. ³

¹ Fresenius und Grünhut, Zschr. analyt. Ch. 47, 597 (1908).

² Hauser E. Chemik. Zeitung 39 57 (1915).

³ Pickering, Journ. Ch. London 91, 198 (1907); 101, 174; Cohnschütter und Tüschel Zschr. anorg. Ch. 111, 193 (1920).

3. При осаждении одних и тех же количеств меди различными количествами щелочи основность осадка увеличивается по мере увеличения взятого количества щелочи.¹

4. Основные соли меди под влиянием температуры свыше 70° в водно-щелочной среде изменяют свой состав и переходят в CuO.

5. Окись меди легко адсорбирует щелочь и в количествах тем больших, чем больше щелочность среды.²

Первоначально нами была сделана попытка определения уксусной кислоты следующим образом.

Раствор меди осаждался титрованным раствором NaOH в избытке, затем избыток щелочи отмывался от осадка и обратно оттитровывался соляной кислотой. Перед фильтрованием раствор с осадком нагревался до кипения для перевода осадка в окись меди. Во избежание поглощения CO₂ щелочью, во время фильтрования воронка накрывалась стеклом, и фильтрат собирался в колбу, куда предварительно вливалось некоторое количество оттитрованной HCl.

Таблица 1 содержит результаты произведенного этим путем анализа уксуснокислой соли меди.

ТАБЛИЦА 1.

№ раствора	<i>p</i>	<i>m</i>	<i>a</i>	<i>a</i> ₁	<i>n</i>	<i>b</i>	<i>n</i> ₁	<i>q</i>	<i>d</i>
I	0,5478	5,6100	25,02		0,21009	10,39	0,14712	0,6645	21%
»	»	6,6999	22,23		»	5,66	»	0,5715	4%
Содержание уксусной кисл., определ. нашим методом								0,5494	(см. табл. 3)
III	0,4998	9,6714	32,00	3,30	0,20435	14,91	0,14771	0,5181	3,3%
»	»	9,9382	32,00	0,32	»	9,91	»	0,5148	2,7%
Содержание уксусной кисл., определ. нашим методом								0,5013	(см. табл. 2)

В данной таблице: *p* — количество грамм-экв. $\times 10^{-3}$ уксусной кислоты в 1 г, найденное при опыте; *m* — навеска раствора Cu(CH₃COO)₂·H₂O в г; *a* — раствор NaOH, прилитый перед фильтрованием в см³; *a*₁ — раствор NaOH, пошедший на оттитрование; *n* — титр NaOH; *b* — соляная кислота, взятая в колбу, в см³; *n*₁ — титр HCl; *q* — количество грамм-экв. 10^{-3} Cu в 1 г, опред. по методу Брунса;³ *d* — отклонения от среднего результата опыта по нашему методу в %.

Из табл. 1 видно, что определения в условиях избытка щелочи дают разноречивые результаты, при чем количества уксусной кислоты, полу-

¹ Williamson, Journ. physik. Ch. 27, 790 (1923).

² Berzeller, Biochem. Zschr. 93, 231 (1919).

³ Bruhns, Z. f. anal. Ch. 59, 939 (1920); 58, 128 (1919).

чаемые при таком методе, гораздо выше, чем количества меди, содержащиеся в данных растворах; это объясняется адсорбцией щелочи окисью меди.

Поэтому в дальнейшем мы изменили метод анализа следующим образом. Для избежания адсорбции щелочь приливалась к разбавленному раствору небольшими порциями в присутствии фенол-фталеина до появления красного окрашивания. Для перевода осадка в окись после осаждения применялось кипячение в течение 30—50 мин. При этом перед фильтрованием обращалось внимание на то, чтоб раствор над осадком оставался окрашенным и, в случае исчезновения окраски, мы прибавляли некоторое количество NaOH до щелочной реакции.

Табл. 2 дает сводку соответствующих опытов.

ТАБЛИЦА 2.

№ раствора	p	m	a	a_1	n	b	n_1	q	d
I	0,5478	7,6913	20,21	1,74	0,21009	3,05	0,14712	0,5412	1,60%
	Содержание уксусной кислоты, определ. нашим методом							0,5494	
II	0,4678	6,4407	14,50	0,73	0,21009	1,61	0,14712	0,4600	2,20%
	Содержание уксусной кислоты, определ. нашим методом							0,4702	

Результаты опытов табл. 2 показывают, что продолжительное кипячение после осаждения щелочью влияет на результат определения в сторону уменьшения содержания уксусной кислоты.

Принимая во внимание это обстоятельство, пришлось видоизменить и самый ход анализа. Перед началом титрования определяемый раствор разбавлялся горячей водой и вслед за тем осаждался небольшими порциями щелочи при взбалтывании до появления не исчезающего слабого окрашивания от фенол-фталеина. При этом за все время титрования температура поддерживалась не ниже 70°, но раствор ни в коем случае не доводился до кипения.

Как видно из табл. 3, при работе по вышеописанному способу отклонения от среднего результата опыта равны для разных растворов 0,080%, 0,130% и 0,120%, а отклонения от крайних величин им в одном растворе не превышают 0,450%.

Все вышеописанные опыты нами были произведены с растворами соли $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученной нами из «Гослаборснабжения», ВСНХ под маркой «Чистая, для анализа». Следующая серия опытов была произведена нами с той же солью, но в целях очистки мы предварительно

перекристаллизовали ее из слабого раствора уксусной кислоты, отфильтровали на бюхнеровской воронке, тут же промыли водой, затем эфиром и высушили при обыкновенной температуре. Из полученной соли нами была взята навеска в 10,7003 г и растворена в мерной колбе на 250 см³; таким образом, получился раствор 0,4288N. По отношению к меди раствор оказался при определении по методу Брунса рав-

ТАБЛИЦА 3.

№ рас- твора	p	m	a	a_1	n	b	n_1	q	d
III	0,5478	6,8467	17,91	0,99	0,21009	1,49	0,14712	0,5488	0,11
»	»	7,0302	18,43	0,09	»	0,20	»	0,5493	0,02
»	»	5,8796	15,44	0,17	»	0,31	»	0,5500	0,11
							Средн.	0,5494	0,08 ^{9/10}
II	0,4678	5,8278	13,11	1,41	»	2,12	»	0,4709	0,08
»	»	10,0074	22,40	2,66	»	4,14	»	0,4689	0,29
»	»	10,0427	22,56	1,46	»	2,15	»	0,4708	0,13
»	»	10,1337	23,18	1,03	0,20435	1,50	0,14771	0,4705	0,06
»	»	9,5619	22,08	1,05	»	1,53	»	0,4707	0,11
»	»	8,7584	20,17	0,88	»	1,29	»	0,4694	0,17
»	»	10,1108	23,32	1,03	»	1,52	»	0,4703	0,02
							Средн.	0,4702	0,13 ^{9/10}
III	0,4998	9,9835	24,51	0,77	»	1,14	»	0,5006	0,14
»	»	9,9181	24,45	0,60	»	0,90	»	0,5027	0,28
»	»	9,9032	24,35	0,39	»	0,61	»	0,5014	0,02
»	»	9,9662	24,45	0,42	»	0,65	»	0,5010	0,06
»	»	10,1105	24,80	0,39	»	0,60	»	0,5004	0,18
»	»	13,9555	34,17	0,33	»	0,51	»	0,5015	0,04
							Средн.	0,5013	0,12 ^{9/10}

ным 0,42905N. Содержание Cu в 1 г этого раствора равно было $0,4198 \cdot 10^{-3}$ грамм-экв.

Нормальность уксусной кислоты, определенная в опытах табл. 1, отличается не больше, чем на 0,4% от вычисленной для раствора по навеске и определенной по меди.

В дальнейшем нами был произведен анализ образца основной медянки, полученной из Гостреста «Лакокраска». Основная медянка мало растворима и медленно реагирует со щелочью. Кроме того, в ней содержались

различные механические включения, которые могли бы влиять на результат определения. Поэтому определяемая медянка была нами перед определением тщательно растерта в порошок. При осаждении нами обращалось внимание на то, чтобы приливаемая каждый раз щелочь успевала

ТАБЛИЦА 4.

m	v	a	a_1	n	b	n_1	q	q_1	d
—	10	21,14	0,35	0,20435	0,56	0,14771		0,4309	
10,2395	10	21,10	0,31	»	0,50	»	0,4210	0,4301	0,07
10,2267	10	21,14	0,31	»	0,50	»	0,4214	0,4309	0,02
10,2195	10	21,13	0,31	»	0,50	»	0,4215	0,4307	0,05
Средн.							0,4213	0,4306	0,05%

v — взятый для анализа раствор в $см^3$; q_1 — нормальность определяемого раствора, найденн. нами по отношению к уксусной кислоте.

войти в реакцию до прибавления новой порции. Для этого осаждение производилось с 1-2-минутными перерывами и при взбалтывании. В остальном определение производилось так же, как и при анализе растворов.

В табл. 5 приведены результаты этих определений.

ТАБЛИЦА 5.

m	a	a_1	n	b	n_1	q	d
1,6227	41,50	0,34	0,20435	0,51	0,14771	0,5222	0,2%
1,5266	39,31	0,34	»	0,51	»	0,5213	—
0,7994	20,46	0,35	»	0,56	»	0,5216	0,1%
0,9691	24,69	0,30	»	0,51	»	0,5191	0,4%
Средн.						0,5210	0,23%

В этой таблице d — количество грамм-экв. 10^{-2} уксусной кислоты в 1 г взятой навески.

Среднее содержание меди в определяемой нами медянке равно $1,055 \text{ грамм.-экв.} \times 10^{-2}$ в 1 г взятой навески.

На основании данных таблиц 3, 4 и 5 мы считаем данный метод применимым для определения уксусной кислоты в ацетатах меди с точностью до 0,25%.

Мы рекомендуем вести определение следующим образом. К навеске раствора с содержанием около 0,3 г уксусной кислоты (при анализе основной медянки содержание уксусной кислоты в навеске должно быть не менее 0,5 г) приливаются 100 см^3 горячей воды, и тотчас же производится осаждение. К растворам с заведомо избыточным содержанием уксусной кислоты перед приливанием воды приливается некоторое количество титрованной щелочи до помутнения раствора. Осаждение производится при взбалтывании в присутствии фенол-фталеина прибавлением щелочи порциями в 2-3, затем по 0,5 см^3 , а под конец по 0,1 — 0,2 см^3 . При определении нерастворимой соли, щелочь прибавляется с перерывами в 1-2 мин. Во все время осаждения поддерживается температура в 70—80°, для чего время от времени колба подогревается, но кипячение при этом недопустимо. Свертывание осадка и оседание на дно являются признаками приближения конца реакции. Титрование производится до появления слабого, не исчезающего окрашивания от фенол-фталеина. При этом следует отличать окрашивание фенол-фталеином от бурой окраски раствора, зависящей от взвешенных частичек окиси. Фильтрование производится в горячем виде, и фильтрат собирается в колбу, куда предварительно влито некоторое количество титрованной HCl . Осадок на фильтре трижды промывается горячей водой, и промывные воды собираются в ту же колбу. Избыток HCl оттитровывается обратно щелочью.

Поступило в Редакцию
2 апреля 1929 г.