

**И.М. Коренман**

# **Фотометрический анализ**

**Методы определения  
органических соединений**

**Москва  
«Книга по Требованию»**

УДК 54  
ББК 24  
И11

И11 **И.М. Коренман**  
Фотометрический анализ: Методы определения органических соединений /  
И.М. Коренман – М.: Книга по Требованию, 2014. – 339 с.

**ISBN 978-5-458-45520-6**

**ISBN 978-5-458-45520-6**

© Издание на русском языке, оформление  
«YOYO Media», 2014

© Издание на русском языке, оцифровка,  
«Книга по Требованию», 2014

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

[www.samizday.ru/reprint](http://www.samizday.ru/reprint)



## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Предисловие редактора                                                                          | 9         |
| Предисловие автора                                                                             | 11        |
| <b>Глава 1. ОСОБЕННОСТИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ<br/>ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ</b>              | <b>13</b> |
| <b>Глава 2. ОБРАЗОВАНИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЙ</b>                                                      | <b>21</b> |
| § 1. Определение первичных ароматических аминов (диазосоставляющих)                            | 26        |
| § 2. Определение ароматических аминов (азосоставляющих)                                        | 34        |
| § 3. Определение ацилидов и изоцианатов                                                        | 36        |
| § 4. Определение ароматических нитросоединений и легконитруемых соединений                     | 40        |
| § 5. Определение фенолов                                                                       | 43        |
| § 6. Определение кетонов                                                                       | 52        |
| § 7. Определение альдегидов                                                                    | 55        |
| § 8. Прочие реакции образования азосоединений                                                  | 59        |
| § 9. Определения, основанные на гидролизе с образованием нитрита                               | 63        |
| Литература                                                                                     | 69        |
| <b>Глава 3. ОБРАЗОВАНИЕ ХИНОНИМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ</b>                                           | <b>76</b> |
| § 1. Определения, основанные на образовании гидрофенолов и простейших хинониминовых соединений | 76        |
| § 2. Определения, основанные на реакции Гиббса                                                 | 84        |
| § 3. Определения, основанные на реакции с 1,2-нафтохинон-4-сульфокислотой                      | 87        |
| § 4. Определения, основанные на образовании индаминов                                          | 90        |
| § 5. Определения, основанные на образовании нитрозофенолов                                     | 91        |
| Литература                                                                                     | 96        |
|                                                                                                | 5         |

|                                                                                                    |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Глава 4. ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ . . . . .</b>                                     | <b>99</b>  |
| § 1. Определения, основанные на реакции Фудживара . . . . .                                        | 99         |
| § 2. Определения, основанные на реакции Кенига . . . . .                                           | 105        |
| § 3. Определения, основанные на реакции Цянке . . . . .                                            | 110        |
| § 4. Определения, основанные на реакции Стенгауза . . . . .                                        | 113        |
| § 5. Определения, основанные на образовании цианиновых красителей . . . . .                        | 117        |
| Литература . . . . .                                                                               | 120        |
| <b>Глава 5. ОБРАЗОВАНИЕ АДИ-ФОРМ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ . . . . .</b>                                     | <b>125</b> |
| § 1. Определение нитросоединений . . . . .                                                         | 125        |
| § 2. Определения, основанные на реакции с 2,4-динитрофенилгидразином . . . . .                     | 129        |
| § 3. Определения, основанные на реакции с 2,4-динитрохлорбензолом . . . . .                        | 133        |
| § 4. Определения, основанные на реакции Яновского . . . . .                                        | 134        |
| Литература . . . . .                                                                               | 146        |
| <b>Глава 6. ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ . . . . .</b>           | <b>149</b> |
| § 1. Определения, основанные на реакции карбонильных соединений с аминами . . . . .                | 149        |
| § 2. Определения, основанные на реакции альдегидов с кетонами . . . . .                            | 162        |
| § 3. Определения, основанные на реакции с нингидрином . . . . .                                    | 166        |
| § 4. Определение альдегидов, основанное на реакции с антроном или пирролом . . . . .               | 170        |
| § 5. Определения, основанные на реакции альдегидов с фенолами . . . . .                            | 174        |
| § 6. Определения, основанные на реакции альдегидов с ароматическими углеводородами . . . . .       | 182        |
| § 7. Определение альдегидов, основанное на реакции с фуксинсернистой кислотой . . . . .            | 185        |
| § 8. Определения, основанные на других реакциях конденсации с карбонильными соединениями . . . . . | 189        |
| § 9. Определение соединений, разлагающихся с образованием альдегидов . . . . .                     | 197        |
| Литература . . . . .                                                                               | 210        |
| <b>Глава 7. ОБРАЗОВАНИЕ ЭКСТРАГИРУЕМЫХ СОЛЕЙ КИСЛОТНЫХ И ОСНОВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ . . . . .</b>         | <b>219</b> |
| § 1. Определение оснований по реакции с кислотными красителями . . . . .                           | 221        |
| § 2. Определение кислот по реакции с основными красителями . . . . .                               | 226        |
| Литература . . . . .                                                                               | 229        |

|                                                                            |                |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>Глава 8. ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ . . . . .</b> | <b>231</b>     |
| § 1. Восстановление нитросоединений . . . . .                              | 231            |
| § 2. Восстановление солей тетразолия . . . . .                             | 234            |
| § 3. Окисление 2,6-дихлориндофенолом . . . . .                             | 234            |
| § 4. Окисление дифениламина и дифенилбензидина . . . . .                   | 236            |
| § 5. Окисление лейкосоединений . . . . .                                   | 237            |
| § 6. Окисление хинонами . . . . .                                          | 238            |
| § 7. Окисление хлором и бромом . . . . .                                   | 238            |
| § 8. Окисление перманганатом . . . . .                                     | 239            |
| § 9. Окисление бихроматом . . . . .                                        | 240            |
| § 10. Окисление феррицианидом . . . . .                                    | 242            |
| § 11. Окисление солями железа (III) . . . . .                              | 242            |
| § 12. Восстановление солями железа (II) . . . . .                          | 244            |
| § 13. Окисление реактивом Феллинга . . . . .                               | 244            |
| § 14. Окисление двуокисью свинца . . . . .                                 | 245            |
| § 15. Окисление солями церия (IV) . . . . .                                | 245            |
| § 16. Окисление метаванадатом . . . . .                                    | 246            |
| § 17. Окисление фосфорномолибденовой кислотой . . . . .                    | 246            |
| <b>Литература . . . . .</b>                                                | <b>249</b>     |
| <br><b>Глава 9. РЕАКЦИИ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАКТИВАМИ . . . . .</b>         | <br><b>254</b> |
| § 1. Реакции с солями бериллия . . . . .                                   | 254            |
| § 2. Реакции с борной кислотой . . . . .                                   | 254            |
| § 3. Реакции с солями алюминия . . . . .                                   | 254            |
| § 4. Реакции с солями титана . . . . .                                     | 256            |
| § 5. Реакции с метаванадатом . . . . .                                     | 256            |
| § 6. Реакции с солями хрома (III) . . . . .                                | 258            |
| § 7. Реакции с солью Рейнеке . . . . .                                     | 258            |
| § 8. Реакции с солями железа (II) . . . . .                                | 260            |
| § 9. Реакции с солями железа (III) . . . . .                               | 261            |
| § 10. Реакции с нитропруссидом натрия . . . . .                            | 272            |
| § 11. Реакции с солями кобальта . . . . .                                  | 277            |
| § 12. Реакции с солями никеля . . . . .                                    | 279            |
| § 13. Реакции с солями меди . . . . .                                      | 280            |
| § 14. Реакции с солями циркония . . . . .                                  | 285            |
| § 15. Реакции с фосфорномолибденовой кислотой . . . . .                    | 285            |
| § 16. Реакции с солями палладия . . . . .                                  | 286            |
| § 17. Реакции с солями серебра . . . . .                                   | 286            |
| § 18. Реакции с хлоридами сурьмы . . . . .                                 | 286            |
| § 19. Реакции с подом . . . . .                                            | 289            |
| § 20. Реакции с солями лантана . . . . .                                   | 290            |
| § 21. Реакции с солями церия (IV) . . . . .                                | 291            |
| § 22. Реакции с солями уранила . . . . .                                   | 292            |
| <b>Литература . . . . .</b>                                                | <b>292</b>     |

|                                                                                                |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Глава 10. ПРОЧИЕ РЕАКЦИИ</b>                                                                | <b>300</b> |
| § 1. Определения, основанные на реакции нитрозирования . . .                                   | 300        |
| § 2. Определения, основанные на образовании нитроловых кислот                                  | 302        |
| § 3. Определения, основанные на образовании ауринов . . . . .                                  | 302        |
| § 4. Определения, основанные на образовании молекулярных соединений . . . . .                  | 303        |
| § 5. Определения, основанные на образовании галохромных соединений . . . . .                   | 304        |
| Литература                                                                                     | 306        |
| <b>Глава 11. ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПО СОБСТВЕННОМУ ПОГЛОЩЕНИЮ СВЕТА</b>                                  | <b>308</b> |
| Литература                                                                                     | 318        |
| Сводка методов фотометрического определения основных классов органических соединений . . . . . | 322        |
| Предметный указатель                                                                           | 332        |



## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Фотометрический анализ является одним из наиболее удобных методов определения малых количеств веществ. Возможности его практически неограниченны, так как для всех элементов и множества соединений можно найти реакции, в результате которых образуются вещества, сильно поглощающие свет. Эти обстоятельства обусловили широкое распространение фотометрических методов. По статистическим данным реферативных журналов, среди работ по аналитической химии наибольшее место (40%) занимает фотометрический анализ. С другой стороны, именно это обстоятельство затрудняет применение фотометрии. Практическому работнику аналитической лаборатории трудно ориентироваться в обширной литературе. Тем более трудно бывает выбрать метод, подходящий к конкретным требованиям точности и скорости, с учетом состава основного материала и многих других условий. Поэтому большое значение имеет подготовка монографий, где рассматриваются научные основы, классификация и общая характеристика принципов наиболее важных методов.

Следует особенно подчеркнуть значение настоящей монографии, посвященной фотометрическому определению органических веществ. Этот важный вопрос почти не обсуждался в отечественной литературе, если не считать некоторых устаревших сборников прописей. Отдельные данные разбросаны по различным журналам, отсутствует классификация и научная характеристика методов.

Среди различных методов анализа органических веществ в последнее время основное внимание уделяется газовой хроматографии. Как это всегда было при развитии новых методов, иногда высказываются предположения, что новый метод может заменить все предыдущие. Действительно, газовая хроматография заполнила пробел в контроле многих важных производств органического синтеза, процессов крекинга и ряда других. Однако вряд ли целесообразно ставить вопрос о том, чтобы все задачи анализа органических веществ решались одним методом. В частности, принципы работы разделяющей колонки и детекторов газовой хроматографии требуют перевода анализируемого материала в газообразное состояние. При этом

повышение температуры может приводить к разложению органического вещества, а также к химическому взаимодействию отдельных компонентов смеси органических веществ. Все эти трудности не возникают при использовании других методов анализа, в том числе фотометрических. Особенности каждого метода должны учитываться в связи с особенностями материала и требованиями контроля производства. Так, вряд ли целесообразно разрабатывать методы фотометрического анализа для смеси газообразных инертных в химическом отношении углеводородов. С другой стороны, так же малоцелесообразно разрабатывать методы газовой хроматографии для контроля производства красителей или соответствующих полупродуктов, для анализа нитросоединений или смеси многих природных веществ — гумусов, аминокислот, лекарственных препаратов и т. п. В названных случаях задача может быть проще решена методами фотометрического анализа, иногда в сочетании с разделением сложной смеси экстракцией, или распределительной хроматографии. Потребности современной практики настолько широки, что необходимо иметь на вооружении различные методы, среди которых важное место занимает фотометрический анализ. Поэтому предлагаемая книга, несомненно, будет весьма полезна.

Сентябрь 1967 г.

*А. Бабко*

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Из года в год возрастает номенклатура и объем производства отдельных органических веществ. Для контроля производства органических соединений необходимы соответствующие методы количественного анализа. Наиболее удобным, доступным, чувствительным и в то же время универсальным методом определения органических соединений в растворах является фотометрический метод.

Предлагаемая монография представляет собой попытку систематического рассмотрения фотометрических методов определения органических веществ. При этом возможны два варианта изложения материала. Один — описание методов определения разных веществ, например органических кислот, оснований, аминокислот, альдегидов, кетонов, фенолов, эфиров, галогидных соединений и т. п. При таком порядке изложения неизбежны повторения. Например, методы, основанные на образовании азосоединений, пришлось бы описывать при определении ароматических аминов, фенолов, диолефинов, кетонов и ряда других соединений. Поэтому автор избрал второй вариант построения монографии — материал систематизирован по характеру применяемых при фотометрических определениях реакций. В этом случае устраняются повторения и в то же время можно довольно подробно осветить механизм рассматриваемых реакций и показать многообразие применения данного типа реакций. Несмотря на обилие реакций, их удалось объединить всего в десять групп.

В десяти главах представлены фотометрические определения, классифицированные по типу протекающих процессов. Например, рассматриваются реакции образования азосоединений, полиметиновых соединений, реакции окисления — восстановления и т. д., а также реакции, основанные на применении одинаковых или близких по характеру реактивов (реакции с неорганическими реактивами). В небольшой главе 11 описаны методы, основанные на собственном поглощении света растворами органических веществ. В каждой главе приводится механизм реакций данного типа, рассматриваются варианты этих реакций в зависимости от свойств соединений, вступающих во взаимодействие, и конкретные примеры определения отдельных соединений данным методом. Понятно, что дать методики

определения большого числа соединений по рассматриваемой реакции невозможно, да и нет необходимости. Вместо этого в некоторых главах приводится иногда обширная, хотя далеко не полная, сводка наиболее распространенных соединений, участвующих в реакциях данного типа. При рассмотрении реакций упоминаются и те из них, которые пока применяются только в качественном анализе.

К сожалению, в литературе мало внимания уделяется механизму процессов, протекающих при фотометрических определениях. Описан ряд эмпирических методов без попыток объяснения протекающих процессов и установления состава образующихся окрашенных соединений. Эти методы в данной книге не рассматриваются. Мы не касаемся и таких способов определения органических веществ, которые основаны на предварительной полной минерализации и анализе образовавшихся неорганических соединений. Наибольшее внимание уделено фотометрическим определениям в видимой части спектра, меньше — работам в ультрафиолетовой области спектра. Определения в инфракрасной области здесь не рассматриваются.

Во избежание многочисленных повторений в книге не даются указания о том, что оптическую плотность рекомендуется измерять по сравнению с контрольным опытом и что по этим данным, пользуясь заранее приготовленным калибровочным графиком, находят содержание вещества в исследуемом объекте.

Одно и то же соединение иногда определяют в самых разнообразных материалах; например, содержание глюкозы — в растительных соках, напитках, некоторых пищевых продуктах, биологических объектах. Способы определения какого-либо соединения в разных материалах отличаются некоторыми особенностями, зависящими от характера анализируемого объекта. Определению данного вещества почти всегда предшествуют его выделение из анализируемого материала. Способы выделения весьма разнообразны и зависят от свойств не только определяемого соединения, но и исследуемого объекта. В данной книге они не рассматриваются.

Настоящая монография написана по рекомендации ныне покойного академика АН УССР А. К. Бабко, которому автор глубоко признателен за ценные советы по затронутым в книге вопросам. Автор благодарен проф. А. И. Бусеву за ряд замечаний, сделанных при чтении рукописи.

*И. Коренман*

## Особенности фотометрического определения органических веществ

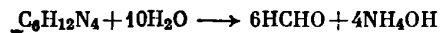
---

Фотометрический анализ используется для определения разнообразных органических веществ при концентрациях  $10^{-2}$ — $10^{-6}$  М. В сравнительно немногих случаях определение осуществляется непосредственно в растворе исследуемого объекта. Обычно же необходимо предварительно выделить определяемое соединение, отделить его от сопутствующих веществ, мешающих выполнению анализа.

Реакции между органическими соединениями, в том числе и процессы, применяемые в фотометрическом анализе, в отличие от ионных реакций неорганических соединений протекают медленно, что обусловлено их сложным механизмом. В некоторых случаях максимально возможная оптическая плотность раствора устанавливается в течение длительного промежутка времени. Например, реакция формальдегида с фуксинсернистой кислотой завершается только через 12—18 ч при 10—12° С; при 20° С она заканчивается за 6 ч. Некоторые реакции при комнатной температуре почти не протекают, поэтому для проведения или ускорения той или иной реакции необходимо нагревание.

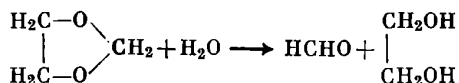
Однако при нагревании ускоряется не только основная, но и побочная реакция, причем иногда последняя ускоряется даже сильнее. На скорость реакций сложно влияют ионный состав раствора, pH и другие факторы. Учитывая низкую скорость и сложность реакций, трудно ожидать количественного выхода окрашенных продуктов. Известно, например, что сравнительно легко протекающая реакция между 2-нитробензальдегидом и ацетоном в щелочной среде, приводящая к образованию индиго, даже при больших концентрациях указанных веществ осуществляется с выходом 70—80% (от теоретического).

Нередко и другие довольно простые процессы протекают не количественно. Например, формальдегид и уротропин в сернокислой среде реагируют с хромотроповой кислотой с образованием окрашенных продуктов. При этом уротропин сначала гидролизуются:



и с хромотроповой кислотой взаимодействует образовавшийся формальдегид. Из 1 моль уротропина получается 6 моль формальдегида,

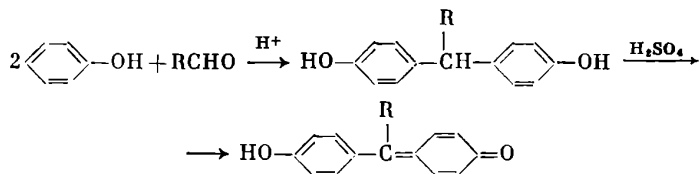
поэтому можно ожидать, что условный \* молярный коэффициент светопоглощения ( $\epsilon_{\text{усл}}$ ) уротропина будет в 6 раз больше соответствующей величины для формальдегида. Однако экспериментально найденное значение  $\epsilon_{\text{усл}}$  для уротропина только в 2—2,5 раза больше, чем соответствующая величина для формальдегида. Это можно объяснить тем, что в условиях эксперимента гидролиз протекает неколичественно. При анализе растворов на содержание формальгликоля (мол. вес. 74,08) также используют реакцию гидролиза с образованием формальдегида (мол. вес. 30,04):



Последний с фуксинсернистой кислотой дает интенсивно окрашенное соединение. Для пересчета на содержание формальгликоля найденное весовое количество формальдегида теоретически необходимо умножить на 2,47 (т. е. 74 : 30). Однако вследствие неполноты протекания гидролиза рекомендуется пользоваться эмпирическим коэффициентом, равным 4,3, что обусловлено протеканием гидролиза, очевидно, только на 57%.

В случае более сложных реакций, особенно при малых концентрациях, далеко не всегда можно ожидать количественного протекания применяемых фотометрических реакций. Однако это не устраняет возможности получения вполне удовлетворительных и воспроизводимых результатов. При соблюдении постоянства условий выполнения реакций со стандартными и исследуемыми растворами оптическая плотность окрашенных растворов пропорциональна концентрации определяемого соединения.

Механизм процессов, протекающих при фотометрических определениях органических соединений, далеко не всегда установлен, и в некоторых случаях о нем высказываются только более или менее обоснованные предположения. Одним из тем же реакциям разные исследователи приписывают различный механизм. Даже широко применяемая реакция конденсации фенолов и альдегидов в кислой среде не получила еще окончательного объяснения. Предполагается или процесс конденсации и окисления:



\* Этот коэффициент целесообразно назвать условным, потому что уротропин не входит в состав окрашенного соединения и непосредственно не участвует в реакции его образования.