

测定羰基化合物的自动电位滴定法

周合云 谈莉萍

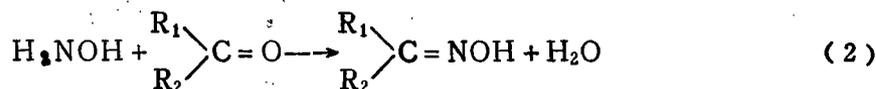
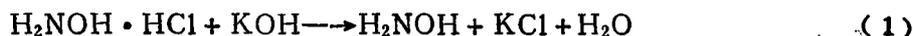
(化学与化学工程系)

摘要 本文介绍了自动电位滴定法测定羰基化合物的具体方法及其依据。实验结果证明该方法简便可行。

关键词 羰基化合物；羰基测定；电位滴定

1 原理

盐酸羟胺用KOH处理后，与羰基化合物发生肟化反应，过量的羟胺用标准盐酸滴定。



过量 H_2NOH 用标准盐酸溶液滴定。



2 材料和方法

2.1 试剂

2.1.1 盐酸羟胺溶液的制取 称取2.5g盐酸羟胺用5ml水溶解后，加入90ml95%乙醇，再加入1g KOH(先用5ml水溶解)搅拌，然后用滤纸滤除白色沉淀(当天配制)。

2.2.1 0.2mol/L 盐酸标准溶液。

2.2 仪器

ZD-2型自动电位滴定仪。

DZ-1型滴定装置。

参比电极甘汞电极232型；指示电极：玻璃电极(231)型。

2.3 实验方法

本文1990年11月21日收到。

精确称取0.9mg当量试样于250ml烧瓶中,用移液管加入25ml盐酸羟胺溶液,接上冷凝管,将烧瓶置于水浴中,80℃回流30min,并不时摇动。取出,冷却至室温,用少量乙醇淋洗冷凝管,将溶液移入100ml烧杯中,用自动电位滴定仪滴定(滴定终点定位在pH4.1)同时进行空白试验。

在自动电位滴定仪滴定样品前,应先用缓冲溶液校正仪器。

按下式计算羰基含量:

$$\text{羰基}\% = \frac{M(V_0 - V) \times 28.01}{W \times 1000} \times 100$$

M——盐酸标准溶液的浓度(mol/L);

V_0 ——空白所消耗的盐酸溶液(ml);

V——试样所消耗的盐酸溶液(ml);

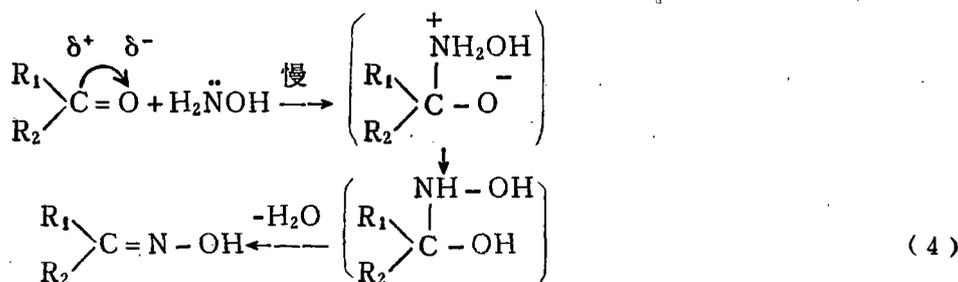
W——试样重(g)。

3 讨论和结果

3.1 讨论

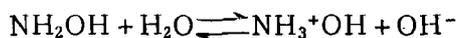
3.1.1 选取该方法的依据

a. 醛酮化合物与羟胺进行加成或缩合生成肟的反应机理为:



整个反应的速度取决于第一步,因此,游离羟胺的量直接影响着反应的速度。

b. 溶液的pH对于羰基与羟胺的成肟反应有很大影响。有水存在时羟胺能离解,其反应式如下^[1]:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_3^+\text{OH}][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{OH}]} = \frac{[\text{NH}_3^+\text{OH}]K_w}{[\text{NH}_2\text{OH}][\text{H}^+]} \quad (5)$$

K_b ——平衡常数

K_w ——水的离子积

已知25℃时 $K_w = 10^{-14}$ $K_b = 1.2 \times 10^{-8}$ 代入(5)式得

$$\frac{[\text{NH}_2\text{OH}]}{[\text{NH}_3^+\text{OH}]} = \frac{K_w}{K_b[\text{H}^+]} = 10^{-6} \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

由于参加成肟反应的是游离羟胺 $[\text{NH}_2\text{OH}]$ 而不是 $[\text{NH}_3^+\text{OH}]$,所以,虽然在反应开始时加入羟胺量是一定的,但是溶液中真正可起成肟反应的游离羟胺是随着溶液pH值变化的。

由上式得当 $\text{pH} = 6$ 时，加入的羟胺只有一半以游离形式存在。可见在碱性介质中进行这个反应是有利的。因此选取反应式(1)，这样既可以保证有一定量游离羟胺存在，以有利成脎反应速度加快，又可以提高反应溶液中 pH 值，从而增加了游离羟胺的量。

3.1.2 由实验得到，滴定终点为 $\text{pH} 4.1$ (见图1)，和溴酚蓝的理论变色点相同^[2]。在没有条件进行自动电位滴定仪操作时，可以用指示剂。若在水溶液中，甲基橙是很好的指示剂，在醇溶液中应选取溴酚蓝或溴甲酚绿^[3]。

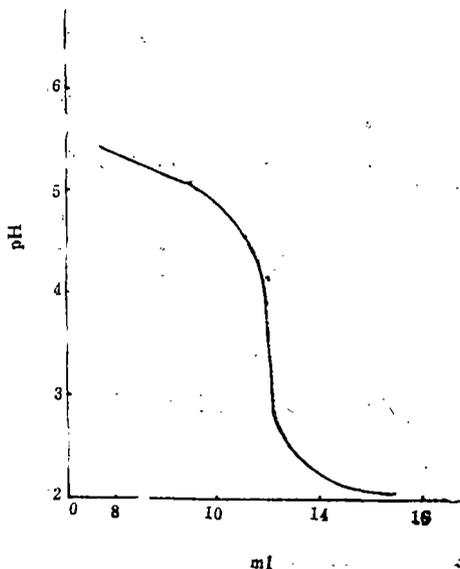


图1 pH-滴定体积 V

3.1.3 在制取盐酸羟胺溶液时，加入 KOH 的量和盐酸羟胺的量相比较是很少的。它仅和一部分盐酸羟胺发生作用，大部分仍以盐酸羟胺形式存在于溶液中，这样可以保证游离羟胺能在溶液中稳定存在。

3.1.4 为了增加试样溶解性，尤其对碳链较长的醛酮化合物，选用了乙醇溶液 (80%—90%)。为此在配制盐酸羟胺溶液时，因生成的 KCl 在乙醇中溶解度小而析出，需过滤除去。

3.1.5 为了加快反应速度，尤其对碳链较长的醛酮化合物，须提高反应温度。根据对几种样品的温度实验，选取 80°C 水浴回流 30 min 为较佳实验条件。

3.2 结果

测试结果如表 1。

此法是经实践总结出来的仅适合于酮或醛类测定的方法，而不适合于其他含羰基的化合物的测定。该法操作方便，结果准确。

表1 羰基的测定

化合物	羰基(%)		备注
	实验值	计算值	
正丁醛	38.9	38.8	分析纯
桂 醛	21.1	21.2	分析纯
苯 乙 酮	23.3	23.3	分析纯
环 己 酮	28.3	28.5	分析纯
二苯甲酮	14.5	15.4	化学纯
癸 醛	16.8	17.9	化学纯
辛 烯 醛	12.8	60%*	江苏大丰油脂化工二厂
柠 檬 醛	15.2	78.5%**	安徽屯溪香料厂

* 气相色谱法测得的辛烯醛含量。

** 中性亚硫酸钠法测得的柠檬醛含量。

参 考 文 献

- 1 陈耀祖.有机分析.1983; 8: 222, 253
- 2 薛 华.分析化学.1986; 9: 51
- 3 Detergent Analysis, 1982; 10: 88

The Determination of Carbonyl Compounds by Automatic Potentiometric Titration

Zhou Heyun Tan Liping

(Dept. of Chem. and Chem. Eng.)

Abstract The basis and method of the determination of carbonyl compounds by automatic potentiometric titration is introduced. The experimental results show that this method is simple and easy.

Keywords Carbonyl compounds; Carbonyl-determining; Potentiometric titration