

Az acetilkloridos víz- és alkoholmeghatározási módszer

LÓRÁNT BÉLA

Budapest Főváros Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézete
Erkezett : 1960. november 1.

Az acetilkloridos víz- és alkoholmeghatározási módszert *Smith és Bryant* dolgozták ki (1,2) Az eljárás lényege a következő egyenletekkel írható le
$$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 - \text{COCl} = \text{HCl} + \text{CH}_3 - \text{COOH} \dots\dots\dots \text{I.}$$

és
$$\text{R} - \text{OH} + \text{CH}_3 - \text{COCl} = \text{R} - \text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3 + \text{HCl} \dots\dots\dots \text{II.}$$

E két reakciót akár a víz, akár az alkoholtartalom meghatározásánál mindig párhuzamosan használják fel. Mindkét meghatározást ugyanis vakpróba kíséri, a víz meghatározása esetében az alapreakció az I., a vakpróbaé a II. szerint fut, alkoholmeghatározásnál pedig fordítva. Az eredményt mindig a két reakció között jelentkező titrálható savkülönbség szolgáltatja, amely egyenértékű a vízzel, illetve az alkohollal, (alkohol alatt általában bármely egyértékű alkoholt értve, illetve többértékű alkohol esetén a meghatározandó csoportok számát).

Mindkét meghatározásnál az acetilklorid toluolos oldatát használják, piridin katalizátor jelenlétében.

Az etilalkohol meghatározása egyszerű feladat, ha egyedül szerepel a vizsgálandó alkatrészek között. Egyszerre bonyolultabbá válik azonban a meghatározás, ha egyidejűleg más komponens pl. butilalkohol és esetleg még acetón is van jelen. Ilyen eset fordul elő pl. az erjesztéses úton történő n. butilalkohol előállításánál. Az eljárás termékeinek vizsgálatakor desztillációval nem jutunk kellő eredményhez, mert az etilalkohol mellett átdestillál az acetón és a butilalkohol is. Fajsúly szerinti alkoholmeghatározás így akár fokolóval, akár piknométeres úton lehetetlen. Az irodalom ismerteti ugyan több közelítő eljárást, de ezek csak az előírások szigorú betartása mellett és csak bizonyos értéktartományban adnak kielégítő értéket.

Megkíséreltük tehát az acetilkloridos módszert számítások segítségével felhasználni etilalkohol-butilalkohol és acetón egymás melletti meghatározására.

Kísérleti rész:

Előkészítés :

Jól záró üvegdugóval rendelkező, úgynevezett jódszám lombikokat válogatunk össze, célszerű a dugókat és hozzájuk tartozó lombikokat számokkal azonosítani az elcserelés veszélyének elkerülése céljából.

A lombikokat dugójaikkal lezárva apróra tört jégbe helyezzük és 3 percig hűtjük, arra ügyelve, hogy a lombikoknak az alsóharmadáig érjen a jégkása, de különösen arra, hogy a lombikok csiszolatához ne kerüljön sem víz, sem jégszilánk, mert a meghatározásnál kis mennyiségű víz is zavart okoz. Egy meghatározáshoz párhuzamos vizsgálat céljaira 2 meghatározó lombikot veszünk, és több vizsgálat esetén is csak 2—2 közös vakpróba lombikot állítunk be ezek mellé, a víz és az alkohol meghatározásokhoz.

A lombikok lehűlése után egyenként beléjük pipettázunk 10—10 ml toluolos acetilkloridot. Ezt úgy készítjük, hogy tiszta, száraz toluol 1 kg-jához 150 g analitikai célra való acetilkloridot keverünk és az így nyert folyadékot hűvös üvegdugóval zárt üvegben tartjuk. A folyadék adagolása közben ügyeljünk arra, hogy a csiszolathoz folyadék ne jusson. Ezért célszerű gyengén működtetett vízugárszivattyúval

felszívní a folyadékot. A tárolóedényből kiemelt pipettát jelig való beállítás előtt száraz szűrőpapírral megtöröljük és kiesurgatás közben közel tartjuk a lombik fenekéhez. Ha mégis folyadék került volna a csiszolathoz, úgy száraz ruhával, vagy szűrőpapírral azt gyorsan letöröljük. A folyadék kifolyása után a lombikokat üveg dugóval azonnal lezárjuk. Ezt a műveletet megfelelően választott hűtőedény esetén úgy végezhetjük, hogy a lombikok a hűtőkeverékbe állnak, töltésükhöz csak a töltés alatt álló lombik dugóját kell kivennünk.

A hűtés lombikonként 3—3 percig tart. Ezután az acetilklorid adagolásánál leírt móddal azonos körülmények között minden lombik tartalmához 2—2 ml tiszta, vízmentes piridint csurgatunk. A piridin adagolása után képződő fehér csapadékot azonnal összerázzuk a lombik vízszintesen való körkörös mozgatása által, ügyelve arra, hogy a folyadék és csapadék egybe a csiszolathoz ne jusson.

A két reagens adagolását ne végezzük meleg és gőzös helyen, mert illékonyak, tehát a párolgási veszélyt fokozzák, másrészt a nedvesség a meghatározás pontosságát csökkenti. Amint a piridin adagolását befejeztük és az egyes lombikok tartalmának összerázása megtörtént, a lombikokat kivesszük a hűtőkásából és a mérleg közelében hagyjuk állni őket kb. $\frac{1}{4}$ óra hosszát, hogy az annak környezetében uralkodó hőmérsékletet felvehessék.

Ennek érdekében a hideg lombikokra rácsapódó párát száraz ruhával jól letöröljük és ezt közvetlenül a mérés előtt megismételjük.

Bemérés:

A víz ill. alkohol meghatározásához szükséges bemérendő anyag mennyiségét a leírás végén adjuk meg. A meghatározás kivitelezésénél arra ügyeljünk, hogy a meghatározandó anyagoknak a reagenshez való adagolásánál az anyag közvetlenül a reagenshez csurogjon, ezért az adagoló pipettát, illetve annak kifolyó nyílását tartsuk mélyen a lombik belső terében, a csiszolat érintése nélkül. Az anyag beadagolása után a piridin adagolásnál leírt móddal azonos körülmények között elkeverjük a reagenst és a hozzámért anyagot, ezalatt az üveg dugóját néhány másodpercig lezorítva tartjuk, mert előfordulhat, hogy az esetleg gyorsan lefolyó reakció hatására megnövekedett gőznyomás a dugót kilöki. A reagens hatása a bemért anyagra annak adagolása után azonnal megindul, és az első pillanatokban a leghevesebb, aztán lelassul, közben a keletkezett reakcióhőt a környezetnek átadja. Ezért a bemért anyag megállapítására a lombikok visszamérését csak 10 perc állás után végezzük el, hogy a környezet hőmérsékletét újra felvegyék. A lombikokat az egész művelet alatt üveg dugóval zárva tartjuk, kivéve természetesen az adagolás idejét.

Ezután a víz és alkohol meghatározás útjai eltérnek.

1) *A víz-tartalom meghatározása esetén* az anyag bemérése után a lombik tartalmához csurgatunk egy pipettából (célszerű ml-ekre osztott pipettából) 1—1 ml abszolút alkoholt, az elegyet vízszintesen és körkörös mozgattva elkeverjük, majd az adagolásnál kivett üveg dugókat azonnal visszahelyezzük a lombikokba. 5 perc állás után újabb 25 ml alkoholt adagolunk hozzájuk, oly módon, hogy a pipettából kifolyó alkohollal a lombikok belső falát köröskörül leöblítjük, hogy az esetleg felfreccsent anyagot a többihez mossuk. A lombikokat további 10 percig állni hagyjuk.

A vakpróba lombikokba természetesen meghatározandó anyagot nem mérünk be, azonban minden egyéb anyag hozzáadását elvégezzük és a meghatározó lombikokkal azonos helyen és körülmények között tartjuk.

A 10 perc letelte után minden lombikba alkoholos fenolftalein indikátor oldatot adagolunk és $n/2$ lúggal megtitráljuk a lombikok tartalmát. Vízmeghatározásnál a titrálás vége felé a toluoltól megtejesedik a folyadék, ami a titrálást kissé nehezíti. Ilyenkor néhány ml 96%-os és fenolftaleinra semlegesített alkohol adagolásával a toluolt újra oldatba vihetjük.

A meghatározó lombikban az I. és II. reakció zajlik le, a vakpróba lombikban csak a II., így tehát a titrálható sav mennyisége a meghatározó lombikban nagyobb lesz, vagyis itt a lúg fogyasztás is nagyobb. Tulajdonképpen a vakpróbával szemben különbségben az I) reakcióban jelentkező savtöbbletet észleljük, ezért a víz mennyisége egyenértékű a lúgfogyasztás különbségével, tehát a meghatározás képlete:

$$\text{víz \%} = \frac{(a - b) \cdot f \cdot 0,009}{c}$$

ahol „a” a meghatározható lombikban levő anyag semlegesítéséhez szükséges $n/2$ lúg mennyisége ml-ekben, „b” pedig ugyanez a vakpróba lombikra vonatkozóan, „c” pedig a bemérés g-okban.

2) Az alkohol meghatározásánál a következőképpen járunk el: A bemért anyagot tartalmazó lombikot és a vakpróba lombikot üvegdugóval zárva olyan vízfürdőbe helyezük a meghatározandó anyag bemérése után, amelyet 60 ± 1 C°-ra temperálunk.

Amíg a lombikok átveszik a hőmérsékletet, az üvegdugókat időnként 1—1 másodpercre meglazítjuk, de csak a lehető legkisebb mértékben. A hőfok felvétele után a lombikok már zavartalanul állhatnak a fürdőben. Etilalkohol, metilalkohol esetében a melegítés időtartama 20 perc, butilalkoholnál 40 perc. Más alkoholra ezt az időt tiszta készítménnyel meg kell állapítani. A Kolthoff és Stenger: Volumetric Analysis c. könyv erre vonatkozóan tartalmaz néhány adatot. A melegítés alatt az alkoholokat a reagens acetilálja, ennek lezajlása után a lombikokat újra 10 percig hűtjük jeges kásával, majd mindegyikhez 25—25 ml desztillált vizet öntünk, minél rövidebb idő alatt. Lezárt dugóval ismét 15 percig állni hagyjuk. Ezután a vízmeghatározásnál ismertetett módon titrálunk.

A nagyobb vízmennyiség miatt e meghatározásnál titráláskor kissé zavar a folyadék felszínén úszó toluol, mert a folyadékhoz adagolt lúg rövidebb időre zárványokat alkot és az indikátor átesapásának megfigyelését nehezíti. Ezért az átesapás előtt minden egyes cseppnél várunk kell, amíg a reakció lezajlik, különben könnyen túltitrálunk. Alkohollal e nehézségen segíthetünk (lásd vízmeghatározás), azonban a nagyobb vízmennyiségre való tekintettel sokkal több alkoholra van szükség a toluol feloldásához, tehát használata költséges. Kellő óvatossággal a fenti titrálás elvégezhető.

E módszerrel a meghatározó lombikban zajlik le a II. reakció és a vaklombikban az I. reakció, ezért alkohol meghatározásnál a vaklombikra eső lúgfogyás lesz a nagyobb. A lúgfogyások közötti különbség egyenértékű az alkohollal. Az etilalkohol mennyisége tehát:

$$\text{etilalkohol \%} = \frac{(a - b) \cdot f \cdot 0,023034}{c}$$

ahol „a” a vakpróbára eső $n/2$ lúg fogyasztás, „b” ugyanez a meghatározó lombikra vonatkozóan, „c” pedig a bemérés g-okban. Ez a képlet természetesen csak az etilalkoholra vonatkozik, más alkohol esetében a számlálóban szereplő számot (az etilalkohol molekulatömegének fele) az illető alkoholra kiszámított értékkel kell kicserélni.

Az alkoholtartalmat súly %-ban kapjuk meg. Ha ezt az értéket elosztjuk az abszolút alkohol fajsúlyával (közelítően 0,795-el), megkapjuk az alkohol mennyiségét hektoliterfok/kg értékben kifejezve. Ezt a meghatározandó folyadék fajsúlyával szorozva az alkohol mennyiségét hektoliterfok/liter kapjuk meg.

A bemérendő mennyiségek a következők: általános előírás, hogy a bemérésnél bevitt anyag ne lépje túl az alkalmazott acetilklorid mennyiségének $\frac{2}{3}$ -át. A bemérésnél jelen levő víz mennyisége ne legyen több 20–40 mg-nál, azonban nagyobb alkoholtartalom mellett még ennél is kevesebb. Finomított etilacetát vizsgálatánál pl., ahol a víztartalom tized százaléktól kb. 1%-ig, az alkohol mennyisége pedig 7–8%-ig terjed, a vizes bemérés 4–7 g, az alkoholos bemérés pedig 5–10 g legyen. Ha a minta pl. 70–75% alkohol mellett 3–4% vizet és acetont is tartalmaz, a kísérletek szerint 0,5 g körüli bemérés mind a víz, mind az alkohol meghatározáshoz jó értéket adott, vagyis az előző példával szemben a víz és alkohol mennyiségének kb. tízszeres emelkedése a bemérés ugyanilyen mérvű csökkenését tette szükségessé. Ha a meghatározandó anyag körülbéli összetételét nem ismerjük, úgy célszerű előbb tájékozódó mérést végezni.

Az alkohol meghatározását nagyon zavarja nagyobb mennyiségű víz jelenléte, mert ez a bemért anyagban olyan mennyiségű lehet, hogy az acetilklorid egész mennyiségét elbontja és észterezésre nem marad belőle. A víz csökkentése érdekében esetleg alkalmazott túl kis bemérés viszont nem ad az alkoholra kellően pontos bemérést, a túl kis mennyiségről túl nagyra való következtetés elve alapján. Ha pl. a minta 80% alkoholtól és 20% vízből áll, 0,1 g bemérésben 0,02 g víz van, ami a fentiek szerint a magas alkoholtartalom miatt nem megengedett, legfeljebb 0,01 g víz lehetne csak jelen. Az ezt tartalmazó 0,05 g bemérés azonban 80% alkohorra való átszámításhoz valóban kevés. Ilyen esetben úgy járunk el, hogy először vagy emeljük a tuluolos acetilklorid és piridin mennyiségét az eredeti arány szerint, vagy bizonyos mennyiségű abszolút alkoholt keverünk a mintához, ezzel leszorítva a víz mennyiségét. Az első megoldás jobb, mert a második szerint ugyanakkora bemérésben csökken az eredeti, meghatározandó alkohol mennyisége, vagyis kis bemérésből (a meghatározandó alkoholra vonatkoztatva) kell magas alkohol %-ra következtetnünk. Ugyanez az eljárás ha a víz mennyisége nagy, és a vizet kell meghatározni. Természetesen akár víz, akár alkohol meghatározásnál — ha abszolút alkoholt adagolnánk — vissza kell számolnunk az eredeti összetételre.

Általában azt mondhatjuk, hogy legfeljebb 10% víz mellett, 90–100% alkoholig jól használható a módszer. Még nagyobb mennyiségű víz mellett meg kell elégednünk néhány tizeddel pontatlanabb értékkel az analízis eredményeként.

Ha etilalkohol mellett butilalkohol is jelen van, a vízfürdős kezelést 40 percig kell végezni. Az etilalkohol és butilalkohol mennyiségének kiszámítására a következő számolási módot használhatjuk:

Az alkohol meghatározásánál mutatkozó $n/2$ lúg ml különbséget 0,02334 helyett, 0,03925-el szorozzuk és kapjuk az összes alkohol észterezésére fogyott acetilklorid mennyiségét. Ezután kiszámítjuk, hogy a vizsgálandó anyag 1 g-jában az alkohol mellett levő egyéb anyag (víz, esetleg aceton) lovonása után mennyi az összes alkohol mennyisége, tehát jelen esetben a mintában levő etil és butilalkohol, majd kiszámítjuk, hogy a minta 1 g-jában levő etil- és butilalkohol értékének megfelelően ugyanilyen arányú, de csak etil és butilalkoholból álló keverék 1 g-jára mennyi

acetilklorid esik. Ezt az értéket jelöljük A-val. Ha pl. a víz és aceton mennyisége együtt 10%, és az 1 g anyagban levő etil és butilalkohol mennyisége együttesen $1 - 0,1 = 0,9$ g. Ha 1 g bemért anyagra, tehát 0,9 g etil + butilalkoholra a fentiekben említett szorzás alapján 1,0368 g acetilklorid esik, úgy

$$A = \frac{1,0368}{0,9} = 1,1502$$

Ezekután kiszámítjuk, hogy 1 g tiszta etilalkoholra (B) és 1 g tiszta butilalkoholra (C) mennyi acetilklorid szükséges teljes észterezésnél, úgy e két szám birtokában arányosság által kapjuk a „A” felhasználásával az etil és butilalkohol mennyiségét. Egy példával megvilágítva: a „B” értéke 1,7040, a „C” értéke pedig 1,0594. Ha tehát „A” értékét a meghatározásból az előbbieket szerint 1,1520-nak kapjuk, akkor az etilalkohol %-os mennyisége:

$$„B” - „A” = 1,7040 - 1,1520 = 0,5520, \text{ és}$$

$$„B” - „C” = 1,7040 - 1,0594 = 0,6446, \text{ tehát}$$

$$\text{butilalkohol } \% = \frac{0,5520 \times 100}{0,6446} = 85,6\%,$$

és ugyanígy „A” - „C” = $1,1520 - 1,0594 = 0,0926$, tehát

$$\text{etilalkohol } \% = \frac{0,0926 \cdot 100}{0,6446} = 14,4\%.$$

Az így kapott etil és butilalkohol értéket még szoroznunk kell 0,9-cel, hogy a mintában levő valódi értéket kapjuk meg.

Az acetontartalmat általában jodometriásan határozhatjuk meg. Olyan esetekben pedig, mikor az aceton mennyisége 10%-nál kevesebb, a sósavas-hidroxilaminos módszert is használhatjuk.

IRODALOM

- (1) *Smith és Bryant* : J. Am. Chem. Soc. 57, 61, 1935.
- (2) *Smith és Bryant* : J. Am. Chem. Soc. 57, 841, 1935.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ И СПИРТА ПРИМЕНЕНИЕМ АЦЕТИЛХЛОРИДА

Б. Лорант

Автор ознакомляет с методом Шмидта и Брайнета для определения содержания воды и спирта применением ацетилхлорида а также приобретенными опытами. Сообщает также примененный метод расчета при совместном определении этилового и бутилового спирта.

DAS WASSER- UND ALKOHOLBESTIMMUNGSVERFAHREN VERMITTELS ACETYLCHLORID

B. Lóránt

Verfasser beschreibt die Wasser- und Alkoholbestimmungsmethode vermittels Acetylchlorid nach Smith und Bryant und die damit gesammelten Erfahrungen. Zugleich teilt er das von ihm angewendete Berechnungsverfahren zur Bestimmung von Aethyl- und Butylalkohol nebeneinander mit.