

ваны подробные сведения, касающиеся свойств концентрированных растворов перекиси водорода [92—94, 102—105] и органических надкислот [79].

Смеси, полученные при окислении надкислотами, нельзя подвергать перегонке, прежде чем анализом их не будет установлено, что активный кислород либо отсутствует, либо находится в низкой концентрации. Если содержание надкислоты будет низким, то уксусную и муравьиную кислоты можно безопасно и полностью отогнать от продуктов реакции при комнатной или еще более низкой температур, применяя пониженное давление. Надкислоты и другие перекиси удобно разрушать, прибавляя к ним сернокислосое закисное железо, бисульфит натрия или другие восстановители.

АНАЛИЗ НАДКИСЛОТ

Надбензойная кислота. Содержание надбензойной кислоты в органическом растворителе можно определить иодометрически, взбалтыванием раствора с раствором иодистого калия в водной уксусной кислоте. Известный объем раствора надбензойной кислоты вливают при помощи пипетки в колбу, в которой содержится 50 мл 0,4 н. раствора уксусной кислоты и 1 г иодистого калия; смесь взбалтывают и выделившийся иод титруют 0,05—0,1 н. раствором тиосульфата натрия, применяя в качестве индикатора крахмал.

Когда приходится следить за ходом окисления нерастворимых в воде веществ, которые выпадают в осадок при прибавлении раствора к водной уксусной кислоте, то для того, чтобы более отчетливо определить конец реакции, раствор, содержащий надбензойную кислоту, прибавляют к 25 мл смеси хлороформа с уксусной кислотой (взятых в отношении 3:2 по объему). Затем добавляют 2 мл насыщенного раствора иодистого калия и смесь оставляют стоять в течение 5 мин. После этого прибавляют 75 мл воды, раствор взбалтывают и выделившийся иод титруют 0,05—0,1 н. раствором тиосульфата натрия [91]. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия эквивалентен 0,00690 г надбензойной кислоты.

Мононадфталевая кислота. Содержание мононадфталевой кислоты можно определить теми же методами, которые применяются для определения содержания надбензойной кислоты. По другому способу [106] 2 мл раствора прибавляют к 30 мл 20%-ного водного раствора иодистого калия и через 10 мин. титруют выделившийся иод 0,05 н. раствором тиосульфата натрия. 1 мл 0,05 н. раствора тиосульфата натрия эквивалентен 0,00455 г мононадфталевой кислоты.

Надуксусная кислота. Перекисные компоненты в растворе надуксусной кислоты определяются в одном и том же образце следующим образом [44, 45]: 0,2—2 мл раствора (точно отмеренного при помощи пипетки или взвешенного) разбавляют 50 мл 4 н. водного раствора серной кислоты, охлажденного до 0°. Этот раствор быстро титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до возникновения розовой окраски. Таким образом определяется количество непрореагировавшей перекиси водорода; 1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия эквивалентен 0,00170 г перекиси водорода. Для определения надуксусной кислоты к тому же раствору прибавляют 2 мл насыщенного водного раствора иодистого калия и выделившийся иод быстро титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, применяя в качестве индикатора крахмал; 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия эквивалентен 0,00380 г надуксусной кислоты. Затем колбу нагревают на паровой бане в течение 5—10 мин., благодаря чему снова появляется голубая окраска, и выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. При помощи последнего титрования определяется содержание перекиси диацетила; 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия эквивалентен 0,00590 г перекиси диацетила. В литературе имеются указания на то, что применение сернокислого церия при определении остаточной перекиси водорода дает более удовлетворительные результаты, чем применение перманганата калия [107].

Для того чтобы следить за потреблением активного кислорода при окислении надуксусной кислотой нерастворимых в воде соединений, применяют методику, приведенную при описании анализа надбензойной кислоты [91]. При этом определяется общее количество активного кислорода, но не количество одной только надуксусной кислоты. Однако разность между результатами отдельных титрований, произведенных через определенные промежутки времени, дает количество потребленной надуксусной кислоты.

Надмуравьиная кислота. Для определения содержания надмуравьиной кислоты применяются способы, указанные при описании анализа надуксусной кислоты.

ПОЛУЧЕНИЕ НАДКИСЛОТ

Получение надбензойной кислоты (по методу с применением перекиси бензоила и метилата натрия). Для получения устойчивых растворов надбензойной кислоты, повидимому, наиболее удовлетворительной является пропись, приведенная в «Синтезах органических препаратов» [11]. В кратких чертах этот метод состоит в следующем: а) перекись бензоила вводят в реакцию