

А. Г. ЕЛИЦУР

## К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВОДЫ В АКВОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ГИДРИДНЫМ МЕТОДОМ

В опубликованных ранее сообщениях [1], [2] и [3] о гидридном методе определения воды в аквокомплексных соединениях нами кратко описана методика определения и указаны общие соображения, положенные в основание этого метода.

Цель настоящей работы — внести дальнейшие усовершенствования как в методику количественного определения воды, расширяющие область применения метода для анализа термически устойчивых соединений, так и в методику проведения кинетики дегидратации.

Напомним, что соображения, положенные в основание этого метода, базировались на использовании не только свойств гидридов щелочноземельных металлов, в частности гидрида кальция  $\text{CaH}_2$ , но также и на свойствах той среды, назначение которой быть активным переносчиком воды от кристаллогидрата к гидриду.

Основания для использования этилового спирта в качестве такой среды были изложены нами [3].

Имея все положительные свойства водоотнимающей среды, этиловый спирт обладает, однако, одним существенным недостатком: он хотя и медленно, но реагирует с гидридом кальция ([4], [5]). Его реакция с гидридом становится особенно заметной при температуре  $40-50^\circ$ .<sup>1</sup> Это обстоятельство заставляет проводить дегидратацию при температуре не выше  $15-20^\circ$ , что сужает сферу применения предлагаемого метода в отношении термически устойчивых гидратов, а при медленной дегидратации затрудняет определение конца реакции. Это потребовало подыскания для подобных определений среды, практически, более удобной чем спирт. В качестве такой среды нами принят в настоящее время пиридин.

Пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  представляет собой жидкость уд. в.  $D^{25} = 0.978$  с вязкостью, при  $25^\circ$  равной 0.0088, и температурой кипения  $115.1^\circ$ . Пиридин обладает основными свойствами. С водой пиридин так же, как и спирт, смешивается во всех отношениях и так же, как и спирт, не является индиферентной по отношению к воде средой, а жадно реагирует с ней, образуя гидрат состава  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , кипящий при температуре  $93^\circ$ . Пиридин известен как универсальный растворитель. В пиридине растворяются хорошо не только органические соединения, но и многие неорганические;  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и многие другие легко растворяются в пиридине. Пиридин обладает большой склонностью к комплексообразованию. Подобно аммиаку, пиридин образует ряд двойных солей и других комплексных соединений, например  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot \text{HCl}]\text{PtCl}_4$ , являясь в то же время частым заместителем воды как во внешней, так и во внутренней сфере комплексных соединений. Пиридин очень стоек к действию высоких температур и к окисляющим веществам. Хотя реакции восстановления пиридинина известны, однако, как показали наши опыты, гидридом кальция он не восстанавливается и не реагирует с ним с образованием каких-либо газообразных продуктов даже при длительном (в течение 2 час.) нагревании до  $100^\circ$ .

<sup>1</sup> Скорость этой реакции зависит помимо температуры от целого ряда других причин: от предварительной очистки и обезвоживания спирта, от чистоты самого гидрида и, повидимому, от действия света.

Из всех этих свойств пиридина для нас существенно важным является его способность к образованию устойчивого гидрата  $C_5H_5N \cdot 3H_2O$ , кипящего лишь при  $93^\circ$ , и большая склонность к комплексообразованию. Образование термически устойчивого гидрата дает возможность вести дегидратацию при повышенной температуре (чего нельзя делать со спиртом), что расширяет область применения метода в отношении термически устойчивых кристаллогидратов. При этом, в условиях проводимых нами опытов, пиридин без существенных потерь удерживает отнимаемую им от кристаллогидратов воду (благодаря образованию термически устойчивого гидрата) до разложения ее гидридом даже при повышении температуры до  $100^\circ$ . В табл. 1 для примера приведены 6 определений воды в предварительно обезвоженном до удаления следов влаги и затем искусственно увлажненном пиридине путем внесения навесок воды порядка 0.01—0.05.

Таблица 1

Навеска воды, г	Температура, $^\circ C$	% выделенной воды
0.0406	50	97.5
0.0515	60	98.7
0.0192	70	98.1
0.0230	80	97.6
0.0232	90	98.0
0.0302	100	96.0

Таблица 2

Навеска воды, г	Температура, $^\circ C$	% выделенной воды
0.0608	100	70.6
0.0482	100	77.0
0.0302	100	72.0
0.0434	100	77.0
0.0400	100	77.7

Как видно из табл. 1, несмотря на то, что при каждой из указанных в таблице температур увлажненный пиридин выдерживался с гидридом в течение 2 час., потери воды не превосходили в среднем 3% (обычны при определении воды при комнатной температуре).

Для сравнения приводим табл. 2 подобных определений воды в искусственно увлажненном ксилоле (путем продолжительного взбалтывания внесенных навесок воды), из которой видно, что ксилол, как не образующий гидратов с водой, теряет при тех же условиях около 30% внесенной в него воды.

Что касается склонности пиридина к комплексообразованию, то важность этого обстоятельства для наших определений заключается в том, что при происходящих при этом молекулярных перегруппировках вода легче отщепляется и переходит в раствор, где и удерживается пиридином в виде гидрата  $C_5H_5N \cdot 3H_2O$ , разлагаемого затем гидридом по указанной ниже реакции.

Для иллюстрации сравнительной способности спирта и пиридина отнимать воду от кристаллогидратов и отдавать ее при взаимодействии с гидридом кальция приводим фиг. 1, на которой даны изотермы дегидратации  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  в спирте и пиридине, снятые кимографом (см. ниже), и, кроме того, кривые обезвоживания таких же количеств спирта и пиридина с привнесенными в них навесками воды, соответствующими содержанию ее во взятой навеске  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . На фиг. 1 по оси абсцисс отложено время в мин., а по оси ординат — давление водорода в мм рт. столба, соответствующее прореагировавшему за то же время количеству воды.

Из сравнения этих кривых видно, что в спирте (кривая 3) дегидратация проходит быстрее, чем в пиридине (кривая 4), <sup>1</sup> обезвоживание же самого пиридина (кривая 1) — быстрее, чем спирта (кривая 2).

Сама методика определений при использовании пиридина в качестве активной среды представляется при этом в следующем виде. В колбу A

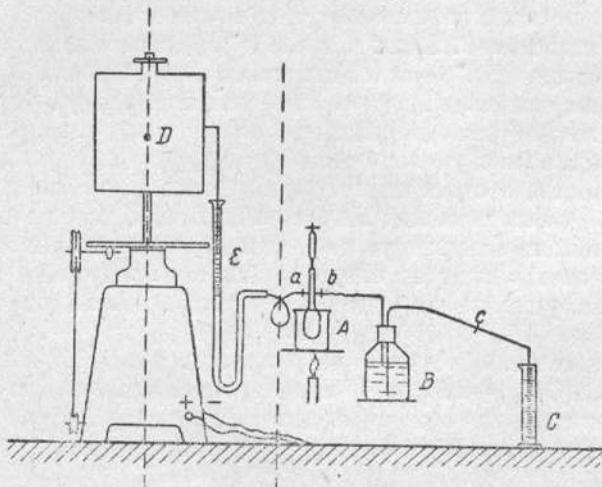
<sup>1</sup> На основании одного лишь этого примера нельзя, конечно, сделать общего (для всех кристаллогидратов) вывода о скорости дегидратации в том или ином случае.

из толстостенного стекла, емкостью 80—100 мл прибора, схематически изображенного на фиг. 2 (правая половина), соединенную каучуковой трубкой с водяным аспиратором *B* и приемником *C*, представляющим мерный цилиндр, градуированный с точностью до 0,5 мл, наливают 3 мл



Фиг. 1. Дегидратация  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в спирте ( $f=0.1248$  г) и пиридине ( $f=0.1240$  г)

предварительно абсолютированного самым тщательным образом пиридина. Отводящая трубка к приемнику должна быть перед этим заполнена водой и закрыта зажимом *C*. Сняв с колбы *A* верхнюю насадку с делительной



Фиг. 2. Установка для определения воды в аквокомплексных соединениях и изучения кинетики дегидратации

воронкой для пиридина, в колбу опускают, при закрытом кране *b* и открытом *a*, 0,5—0,7 г измельченного в порошок гидрида кальция  $\text{CaH}_2$ , помещенного в открытой ампуле, имеющей вид лодочки. Количество гидрида берется на глаз со значительным (в 4—5 раз) избытком против потребного для реакции его с водой кристаллогидрата, и наличие избытка каждый раз проверяется (по окончании реакции) приливанием воды в реакционную колбу. При наличии избытка наступает бурная реакция его с водой.

Закрепив верхнюю насадку (тщательно пришлифованную и надеваемую спаружи на горлышко колбы), колбу постепенно нагревают до  $100^\circ$  для разложения следов влаги в пиридине и разложения остатками влаги гидрида кальция  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , всегда имеющегося в незначительном количестве

(2—4%) в техническом гидриде кальция. Для этого колба *A*, при открытом кране *a* и закрытом кране *b*, погружается в водянную баню (или стакан с водой), нагреваемую до кипения.

Когда закончится разложение гидридом следов влаги в пиридине (что легко заметить по прекращению выделения пузырьков водорода с поверхности пиридина), колбу охлаждают до комнатной температуры и приведя ее почти в горизонтальное положение, снимают насадку и вводят в ее шейку открытую ампулу с точно отвешенным количеством (0.10—0.20 г) исследуемого кристаллогидрата. Закрыв затем колбу верхней насадкой и закрепив ее резиновыми кольцами, натянутыми на рожки насадки и горлышка колбы, опускают отводящую (каучуковую с стеклянным наконечником) трубку в приемник, куда предварительно налито 10—15 мл воды. Закрыв кран *a*, открывают кран *b* и зажим *C* на отводящей трубке и приводят воду в аспираторе и приемнике к одному уровню, поднимая приемный цилиндр и держа наконечник в воде у ее поверхности; отмечают нижний уровень в приемнике. Установив приемник с опущенной в него отводящей трубкой и отмеченным уровнем, быстро приводят колбу в вертикальное положение. Ампула с исследуемым кристаллогидратом падает при этом на дно колбы. Встряхиванием содержимое колбы тщательно перемешивается. Реакционная колба опускается затем в водянную баню (или стакан с водой), которую постепенно нагревают до кипения и оставляют при 100° до тех пор, пока не прекратится выделение пузырьков водорода в реакционной колбе *A* и не перестанет повышаться уровень воды в приемнике *C*. Если в течение 15 мин. выделения пузырьков водорода не наблюдается, реакция считается законченной. Убрав водянную баню, колбе дают охладиться до комнатной температуры (при этом часть воды из приемника обратно переходит в аспиратор), приводят воду в аспираторе и приемнике (как указано выше) к одному уровню и делают второй отсчет. Для удобства отсчета на приемнике имеется два подвижных кольца с зажимами. Разность между вторым и первым отсчетом покажет объем воды, вытесненной из аспиратора и равный объему выделенного водорода.<sup>1</sup>

Гидрид кальция разлагает следы влаги в пиридине, а пиридин при непрерывном нарушении гидридом равновесия извлекает воду из кристаллогидрата.

Извлекаемая таким образом вода разлагается гидридом по уравнению  $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$ ; процентное содержание воды в кристаллогидрате определяется по объему выделенного водорода, равному объему вытесненной воды из аспиратора, по формуле:

$$X = 0.08 \frac{V(P - h)}{Kf},$$

где *V* — объем вытесненной из аспиратора воды в мл;

*P* — барометрическое давление в мм рт. столба;

*h* — упругость насыщенных паров воды при данной температуре в мм рт. столба;

*t* — температура воды в приемнике, равная температуре воздуха;

*f* — навеска исследуемого кристаллогидрата в г;

*K* = 760 (1 +  $\alpha t^{\circ}$ ), где  $\alpha = 0.00366$ .

Для удобства пользования этой формулой значение *K* вместе со значением *h* для температур от 10 до 30° приведено в прилагаемой табл. 3.

Процентное содержание воды может быть определено и по давлению водорода. Для этого реакционная колба *A* по удалении, как указано

<sup>1</sup> При определении воды в соединениях, содержащих малые количества воды, аспиратор с приемником могут быть заменены газовой бюреткой емкостью в 50 мл с уравнителем.

Таблица 3

$t^\circ$	$K$	$h$	$t^\circ$	$K$	$h$	$t^\circ$	$K$	$h$
10	788	9.2	17	807	14.4	24	827	22.1
11	790	9.8	18	810	15.4	25	829	23.5
12	793	10.5	19	813	16.3	26	832	24.9
13	796	11.2	20	815	17.4	27	835	26.5
14	799	11.9	21	819	18.5	28	838	28.1
15	802	12.7	22	821	19.6	29	843	29.7
16	804	13.5	23	824	20.9	30	844	31.5

выше, следов влаги в пиридине присоединяется (при открытом кране  $a$  и закрытом  $b$ ) вакуумным каучуком к открытому ртутному манометру (как указано на фиг. 2). В колбу вкладывается (как указано выше) ампула с исследуемым кристаллогидратом. Колба закрывается насадкой, закрепляется резиновыми кольцами, спускается сжатый, при надевании верхней насадки, воздух открыванием крана  $b$ , и колба по закрытии крана  $b$  быстро приводится в вертикальное положение. Ампула с исследуемым кристаллогидратом падает на дно колбы, и содержимое ее перемешивается. При этом начинается повышение давления в манометре от выделяющегося при реакции гидрида кальция с водой водорода. Конец реакции узнается по прекращению повышения давления в манометре. Если в течение 15 мин. повышение давления не наблюдается, реакция считается законченной.

Процентное содержание воды в кристаллогидрате ( $Y$ ) определяется в этом случае по формуле:

$$Y = 0.029 \frac{pV}{fT},$$

где  $V$  — объем реакционной колбы со всеми подводящими трубками в мл;

$p$  — давление, указываемое манометром, в мм рт. столба;

$f$  — навеска исследуемого кристаллогидрата в г;

$T$  — абсолютная температура опыта.<sup>1</sup>

Для определения объема  $V$  системы к реакционной колбе по окончании реакции присоединяют аспиратор  $B$  и открыванием крана  $b$  вытесняют из аспиратора в приемник объем воды  $V_b$ , соответствующий объему выделенного водорода, приведенному к данному атмосферному давлению. Тогда объем системы  $V$  определится (на основании закона Бойля-Мариотта) из соотношения:

$$V = \frac{V_b \left( P - \frac{2}{3} h \right)}{P},$$

где  $P$  — барометрическое давление в мм рт. столба;

$p$  — манометрическое давление в мм рт. столба;

$\frac{2}{3}h$  — фактическая упругость водяных паров (в мм рт. столба), равная  $\frac{2}{3}$  насыщенных при данной температуре.

Экспериментальная проверка этих формул производилась следующим образом. В колбу  $A$  вносились открытая ампула с количеством воды порядка 0.01—0.05 г; туда же опускалась ампула с гидридом в количестве, превосходящем потребное для реакции его с водой в 10—15 раз, и затем вышеописанным способом определялся процент воды, содержащейся во взятой пробе, который теоретически должен был быть равным 100.

<sup>1</sup> Вывод этой формулы, как и предыдущей, дан нами ранее [1].

Фактически он колебался от 99.8 до 97%. Несмотря на всю несложность установки, средняя ошибка из 30 таких определений (15 — по объему и 15 — по давлению выделявшегося водорода) не превосходила 3% взятой навески воды, что составит лишь десятые доли процента от веса кристаллогидрата, содержащего 25—30% воды.

Ниже приводится табл. 4, в которой даны определения воды в комплексных соединениях с использованием пиридина в качестве активной среды. О точности определений можно судить по сравнению данных графы 3 (где указан % воды, который должен содержаться в соединении) и графы 4 (где указан %, найденный предлагаемым методом).

Большинство солей для наших определений брались фирмы Кальбаум, и содержание воды в них в отдельных случаях проверялось термическим путем — высушиванием до постоянного веса. Некоторые соли перекристаллизовывались и исследовались свежеперекристаллизованными.

\* В конце таблицы приведены для примера четыре определения воды в органических кристаллогидратах: двух алколоидах — солянокислом хинине  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$  и солянокислом морфине  $C_{17} \cdot H_{19} \cdot NO_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ , лактозе  $C_{11}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$  и сахарине  $C_7H_4SO_3 \cdot N \cdot Na \cdot 2H_2O$ . Интересным фактом является то, что сахароза  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$  с гидридом кальция в пиридине не обнаруживает видимой реакции.<sup>1</sup> Лактоза же  $C_{11}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ , не реагируя с гидридом, в то же время полностью отдает свою кристаллизационную воду. Это обстоятельство дает основание к постановке опытов по определению кристаллизационной воды предлагаемым методом в сахароподобных полисахарах.

Из солей, встретившихся при наших определениях, которые лишь частично отдают свою воду, укажем следующие:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$  не отдает 5-й молекулы (что совпадает с поведением этой 5-й молекулы и при термическом распаде);

$BeSO_4 \cdot 4H_2O$  отдает лишь 2 молекулы;

$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  — три определения воды в этой соли дали 38.1, 38.2 и 38.2% при действительном содержании 43.3%;

$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  (сегнетова соль) — три определения воды в этой соли дали: 22.3, 22.8 и 22.3% при действительном содержании 25.6%.

Наконец, отметим единственный встретившийся случай преувеличенного показания содержания воды — это в  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ : вместо 22.4% содержащейся в ней воды определения давали около 25%, что объясняется тем, что соль эта легко восстанавливается с выделением  $NO_2$  и выпадением черного осадка  $CuO$ . Все эти немногочисленные исключения не умаляют, однако, значения метода как контрольного, а лишь потребуют в будущем, путем многочисленных определений, уточнить область его применения. Необходимо также отметить, что определения по давлению выделяющегося водорода являются, как и при использовании спирта, менее точными и более медленными. Наконец, при изучении кинетики дегидратации нами введена автоматическая запись изохор. Для этого реакционная колба помещается в термостат при комнатной температуре<sup>2</sup> и соединяется с ртутным манометром: в открытый конец последнего вставлен стеклянный поплавок, на капиллярный отросток которого надето перо, пишущее на закопченной ленте кимографа изохоры дегидратации. Кимограф (см. левую часть фиг. 2), включается в сеть постоянного тока. Вращение цилиндра регулируется передвижением, по радиусу нижнего диска, фрикционной шестерни.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> В то время как в водном растворе  $C_{12}H_{22}O_{11}$  реагирует, как известно, даже с  $Ca(OH)_2$ , образуя сахараты.

<sup>2</sup> Методика снятия изохор при повышенных температурах разрабатывается нами в настоящее время.

<sup>3</sup> Снятие изохор может производиться самопищущим манометром и любой другой конструкции, рассчитанным на давление 500—700 мм рт. столба.

Таблица 4

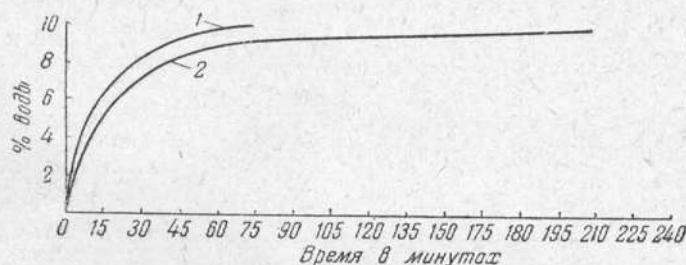
Соединение	Навеска, г ( <i>f</i> )	% воды, содержащейся в соединении	Полученный % <sub>0</sub> воды	Примечание
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> C . . . .	0.1910	6.21	6.25	Выделение водорода начинается при 45°
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O . . . .	0.4158	7.33	7.45	Выделение водорода начинается около 75°
[(NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · NO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O · Pt] <sub>2</sub> O	0.1193	4.58	4.85	Начало выделения водорода около 80°
CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	0.1711	21.13	21.2	Дегидратация проходит без подогревания
BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	0.3402	14.74	14.72	Начало выделения водорода около 50°
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> · 3H <sub>2</sub> O . . . . .	0.1532	12.7	12.4	Начало выделения водорода около 45°
CH <sub>3</sub> COONa · 3H <sub>2</sub> O . . . . .	0.1365	39.7	38.8	Дегидратация проходит без подогревания
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O . . . . .	0.1399	30.5	30.5	Начало выделения водорода около 45°
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O . . . . .	0.2169	36.29	36.01	Начало выделения водорода около 30°
[Cr(OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl · 2H <sub>2</sub> O . .	0.1619	40.5	40.4	Начало выделения водорода около 20°
Ge(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O . . . . .	0.2326	25.0	25.6	Дегидратация проходит без подогревания
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O . . . . .	0.2794	24.9	24.7	Дегидратация проходит без подогревания
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O (*) . . . . .	0.1240	37.1	36.5	Дегидратация проходит без подогревания
Na <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ] · 6H <sub>2</sub> O . . . . .	0.2582	19.2	19.05	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> · 7H <sub>2</sub> O . . . . .	0.1512	50	48.8	Дегидратация проходит без подогревания
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O . . . . .	0.1572	43.3	43.5	Дегидратация проходит без подогревания
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O . . . . .	0.1214	55.9	55	Дегидратация проходит без подогревания
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O . . . . .	0.1742	60.03	59.0	Дегидратация проходит без подогревания
NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O . . . .	0.1425	44.8	44.0	Дегидратация проходит без подогревания
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O . . . .	0.1280	45.5	44.6	Начало выделения водорода около 20°
C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · HCl · 2H <sub>2</sub> O . .	0.1736	9.1	9.3	Дегидратация проходит без подогревания
То же (*) . . . . .	0.1100	9.1	9.5	Дегидратация проходит без подогревания

Примечание. Знаком (\*) обозначены соединения, в которых вода определялась по давлению водорода.

Таблица 4 (продолжение)

Соединение	Навеска, г ( $f$ )	% воды, содержащейся в соединении	Полученный % воды	Примечание
$C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$	0.1546	14.4	14.9	Начало выделения водорода около $20^\circ$
$C_{11}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$	0.1544	5.2	5.3	Начало выделения водорода около $70^\circ$ (при высушивании вода удаляется лишь при $125^\circ$ )
$C_7H_4SO_3 \cdot N \cdot Na \cdot 2H_2O$	0.2260	14.9	14.2	Начало выделения водорода около $70^\circ$

При медленно нарастающем давлении выделяющегося водорода изохоры дегидратации представляются цилиндрическими спиральюми, расстояние между витками которых (соответствующее времени полного оборота цилиндра) изменяется различно в зависимости от скорости дегидратации. Для перенесения на чертеж таковой кривой по оси абсцисс откладывается время полного оборота цилиндра (или доли этого времени в



Фиг. 3. Изотерма дегидратации солянокислого хинина  
( $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ );  $t = 15^\circ$   
1 — изобара; 2 — изохора.

зависимости от характера кривой), а по оси ординат — расстояние между отдельными витками в любом характерном разрезе. Так выглядят, например, изображенные на фиг. 1 изохоры дегидратации в спирте и пиридине  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и изохоры дегидратации солянокислого хинина  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ , изображенные на фиг. 3.

При снятии изобар по оси ординат откладываются количества воды, вытесненной из аспиратора в единицу времени (равные выделенному объему водорода).

Определение воды по давлению выделяющегося водорода, по сравнению с определением ее по объему, как и при использовании спирта в качестве активной среды, является, однако, более медленным.

Поэтому изотермы дегидратации для одних и тех же соединений, взятых в одинаковых количествах и прочих равных условиях, представляются схожими кривыми, причем изохоры более вытянуты, чем изобары. Так выглядят, например, изображенные на фиг. 3 изотермы дегидратации солянокислого хинина: при выражении оси ординат в одинаковых единицах (в процентах разложенной воды) обе кривые представляются аффинными кривыми, причем изохора более вытянута, чем изобара.

Соображения о причине замедления дегидратации при возрастающем давлении изложены нами ранее [3].

## ВЫВОДЫ

1. Ввиду того что этиловый спирт, употреблявшийся нами в качестве среды для передачи воды от кристаллогидрата к гидриду, при определении воды предлагаемым методом, хотя и медленно, но реагирует с гидридом кальция, что не позволяет повышать температуру при проведении дегидратации выше 15—20°, а при очень медленно проходящих реакциях дегидратации затрудняет определение конца реакции, нами проведен опыт замены спирта пиридином. Произведенные исследования показали, что пиридин является средой, практически более удобной, чем спирт, и делает возможным проведение дегидратации при повышении температуры до 100°, что расширяет область применения метода к термически устойчивым кристаллогидратам.

2. Предварительными опытами установлена возможность применения метода к определению кристаллизационной воды и в некоторых классах органических соединений.

Поступило в редакцию  
12 апреля 1946 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Елициур. ЖОХ, т. X, вып. 22, 1981, (5) (1940).
2. А. Г. Елициур. ЖОХ, т. XIV, № 4—5, 681 (1941).
3. А. Г. Елициур. ЖОХ, т. XIII, вып. 9—10, 923 (1944).
4. Guntz. С. г. 122, 245, 123, 694 (1896).
5. Moissan. С. г. 127, 29—34 (1898).