

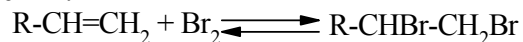
галогены и их соединения, серная кислота, полухлористая сера, водород, уксуснокислая ртуть, окислы азота и другие вещества, способные количественно присоединяться к непредельным углеводородам. Наиболее простые и самые распространенные — методы определения бромных или йодных чисел.

Бромным или йодным числом называется количество граммов брома (йода), присоединившееся к 100 г исследуемого вещества. Определение бромного (йодного) числа в общем виде заключается в проведении реакции галогенирования с последующим титрованием тиосульфатом натрия не вошедшего в реакцию галогена. Параллельно в холостом опыте оттитровывается взятое в реакцию количество галогена. Таким образом, по разности между холостым и целевым опытами узнается количество вошедшего в реакцию галогена. Для подсчёта йодного числа это количество относится к навеске продукта и умножается на 100. Зная средний молекулярный вес продукта (M), по величине бромного или йодного числа рассчитывают весовой процент непредельных углеводородов (N) по формулам:

$$N = \frac{\text{бромное число} \cdot M}{160} = \frac{\text{йодное число} \cdot M}{254},$$

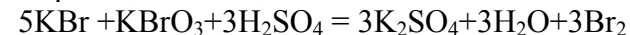
где 160 и 254 — молекулярные массы брома и йода.

Точность определения бромных и йодных чисел зависит от множества факторов, влияющих на полноту реакции присоединения:

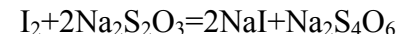
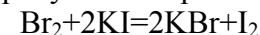


С другой стороны, наряду с целевой реакцией присоединения возможно развитие побочных реакций замещения и разложения дибромпроизводных. Эти реакции характеризуются выделением галоидводорода. К реакциям замещения склонны, например, алкены разветвлённого строения. Предложено много различных вариантов определения бромных и йодных чисел. Они различаются между собой главным образом по способу введения галоида в реакцию присоединения, т. е. по составу основного реагента. В методе Маргошеса применяется раствор йода в этиловом

спирте. В довольно распространенном бромид-броматном методе бром выделяется из раствора солей KBr и $KBrO_3$ в кислой среде, а сама реакция присоединения проводится с охлаждением, что предотвращает потери брома и тормозит побочные реакции замещения.



Наиболее точной считается методика Кауфмана-Гальперна, по которой основным реагентом является 0,1 н. раствор брома в перегнанном метиловом спирте, предварительно насыщенном бромистым натрием. При этом получается комплекс $NaBr_3$, почти не вступающий в реакции замещения и, наоборот, обеспечивающий полноту реакции бромирования по месту разрыва кратной связи. Реакция проводится в темноте в течение 5 мин. Как и в других методах избыток брома затем вытесняет из добавляемого 10 %-ного раствора йодистого калия эквивалентное количество йода, который и оттитровывается 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала как индикатора:

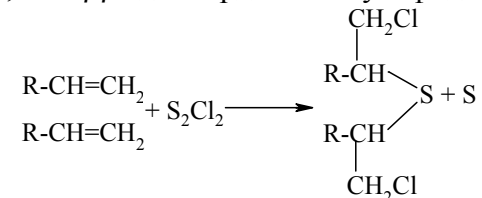


Расчёт бромного числа ведется по формуле:

$$\text{Бромное число} = \frac{0,07992 \cdot n \cdot (v_1 - v_2) \cdot 100}{a},$$

где 0,07992 — количество граммов брома, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; $v_1 - v_2$ — разница между числом миллилитров тиосульфата натрия, пошедших на титрование при холостом и целевом опытах; n — нормальность раствора тиосульфата натрия; a — навеска продукта в г.

С полухлористой серой алкены образуют соединения типа иприта, т. е. $\beta\beta'$ -дихлордиалкилсульфиды:



С алканами, цикланами и ароматическими углеводо-