

## Елементний аналіз органічних сполук

### План викладання теоретичного матеріалу

Визначення Сульфуру

Аналіз галогеновмісних сполук

Визначення Нітрогену

Визначення альдегідів і кетонів

Визначення активного Гідрогену

Контрольні запитання

### **Визначення Карбону та Гідрогену**

Кількісний елементний аналіз органічних сполук в першу чергу включає визначення Карбону та Гідрогену. Вперше метод аналізу цих елементів був запропонований Лібихом 1837 року. В основі цього методу був піроліз речовини в повітряному потоці в скляній трубці, яка містила оксид купруму. Продукти піролізу та окиснення – вода і діоксид карбону – поглиналися відповідно хлоридом кальцію та гранульованим гідроксидом калію. Цей макроаналітичний метод (наважка речовини біля 1 г) вимагав 2-3 години на одне визначення і мав багато обмежень, в першу чергу, за якісним складом речовини, яку аналізували. Фактично, за цих умов можна було аналізувати виключно сполуки, що містили Карбон, Гідроген та Оксиген. Наявність інших елементів: Сульфуру, Нітрогену, Галогенів, які за умов проведення визначення переходили в окиснені форми, заважала проведенню аналізу. На початку ХХ століття Ф. Прегль розробив перший аналітичний метод визначення Карбону та Гідрогену. За методом Прегля наважку речовини спалюють в присутності кисню в кварцевій трубці, яка заповнена оксидом купруму, пероксидом плюмбуму, платиновим каталізатором та срібною сіткою. Всі ці компоненти необхідні для забезпечення повноти деструкції і окиснення зразка, а також поглинання оксидів сульфуру, нітрогену та галогенів. Прегль використав ангідрон для поглинання води та аскарит для поглинання діоксиду карбону. Всі ці нововведення дозволили аналізувати наважки масою 6-8 мг. Недоліки первинного методу Прегля полягають в значному опорі проходженню кисню крізь трубку для спалювання, внаслідок щільної набивки, а також необхідності заміни цієї набивки після кожних 20-30 спалювань. Крім того, наповнення трубки було кропіткою і тривалою роботою. В методі Прегля зустрічається стільки труднощів і невирішених питань, що в 1931 році М. Боєтіус навіть написав монографію повністю присвячену висвітленню цих проблем.

І все ж великою заслугою Прегля є формулювання основних принципів проведення мікроаналізу органічних сполук на вміст Карбону та Гідрогену. За цю роботу він одержав Нобелівську премію. Пізніше цей метод було модифіковано Р. Бельчером, Г. Інграмом та М.О. Коршун, В.О. Клімовою, які запропонували проводити спалювання зразка в ненаповненій трубці в атмосфері значного надлишку чистого кисню. Відсутність в зоні спалювання будьяких каталізаторів та поглиначів повністю знищує можливість появи похибок, що притаманні методу Прегля. Єдина проблема, яка може виникнути – це неповна деструкція зразка. Але вона розв'язується шляхом спалювання сполуки в швидкому струмені кисню за умов, які забезпечують достатній контакт продуктів деструкції цієї речовини з киснем при температурі 900-1000°C. При цьому Карбон кількісно окиснюється до CO<sub>2</sub>, а Гідроген – до H<sub>2</sub>O. Вода поглинається безводним перхлоратом магнію (ангідроном), а діоксид карбону – твердим лугом (NaOH) нанесеним на азбест (аскаритом). Кількість речовини, яка поглинулася, визначається різницею у вазі поглинальних апаратів.

Прилад для визначення Карбону та Гідрогену складається з:

- газометра, який містить кисень;
- осушувальної колонки заповненої хлоридом кальцію для осушування кисню;
- кварцевої каталізаторної трубки заповненої оксидом купруму у вигляді дртинок;
- U-подібної трубки заповненої послідовно ангідроном, аскаритом і знову ангідроном; кожен
- поглинач відокремлюється прошарком азбесту;
- трубки для спалювання, яка виготовлена з кварцу, має внутрішній діаметр 10 мм та довжину 450-500 мм. З відкритого кінця до трубки припаяно відвід, що має діаметр як і у U-подібної трубки для подачі кисню. З іншого боку вона звужується до діаметра 3 мм. Ця частина трубки нагрівається електричною піччю до температури 950-1000 0С.

**Поглиналині апарати** застосовуються для поглинання продуктів деструкції. Апарат має загальну довжину 170 мм. Робоча частина при довжині 80-90 мм має діаметр 8-9 мм. Вона відокремлена від повітряної камери тонкою скляною стінкою з отвором 0,20-0,25 мм. З обох кінців припаяні трубки довжиною 30 мм і зовнішнім діаметром 3,3-3,5 мм, тобто таким як і діаметр кінця трубки для спалювання. Внутрішній діаметр отвору складає 0,20-0,25 мм. Посередині вона має повітряну камеру довжиною 3 мм і внутрішнім діаметром 2-2,5 мм. Така конструкція трубок призначена для зменшення дифузії повітря, особливо вологи, що значною мірою сприяє постійній вазі поглинального апарата. Відкрита частина апарата має скляний шліф і скляний пришліфований корок з отвором 0,2-0,25 мм.

**Поглиналиний апарат** для води наповнюють спочатку ангідроном з розміром частинок 3-5 мм, а потім більш дрібним, але не пилом.

**Поглиналиний апарат** для діоксиду карбону заповнюють спочатку шаром ангідрона, а потім аскаритом.

**Поглиналильний апарат** для оксидів нітрогену наповнюють силікагелем, що насичений розчином біхромату калію в концентрованій сульфатній кислоті. Шліфи у двох апаратів, перед тим як закрити, змащують мастилом Креніга. В кінці приладу знаходиться захисна трубка, яка запобігає потраплянню водяної пари та діоксиду карбону в систему. Вона наповнена ангідроном та аскаритом. Всі складові частини приладу з'єднуються між собою вакуумними гумовими трубками. Всі з'єднання сполучаються виключно встик. Внутрішній діаметр трубки приблизно вдвічі менший за діаметр відповідної скляної або кварцевої трубки. Внутрішня поверхня гумової трубки змащується гліцерином. Для контролю швидкості проходження кисню прилад з'єднують зі склянкою Маріотта, яка має кран та відвід.

### **Реактиви**

**Кисень**, яким наповнюють газометр, беруть з балону.

**Ангідрон** – зневоднений перхлорат магнію, який готують з гексагідрату перхлорату магнію ( $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) шляхом нагрівання в порцеляновій чашці при 145-147° С.

**Аскарит** одержують при стоплені твердого лугу (NaOH) з 3% азбесту та 25% води. Розтоп ретельно перемішують і виливають тонким шаром на металеву поверхню. Одержану тверду масу подрібнюють на гранули розміром 1 мм. Аскарит зберігають в щільно закритій банці.

**Препарат для поглинання оксидів нітрогену** - готують 1% розчин біхромату калію в кон-центрованій сульфатній кислоті і цим розчином насичують силікагель марки КСК. Чистий сухий силікагель в гранулах діаметром 1-2 мм нагрівають в сушильній шафі 4-5 годин при температурі 210-2400°С. Гарячі гранули насипають в суху колбу на шліфу і додають розчин біхромату калію в сульфатній кислоті в кількості, яка приблизно дорівнює масі силікагелю. Після додавання кожної порції кислоти колбу щільно закривають та енергійно перемішують її вміст. Готовий препарат майже не прилипає до стінок колби і при подальшому перемішуванні не стає більш сухим. За необхідністю, якщо було прилито надлишок кислоти, додають ще деяку кількість сухого силікагелю. Приготовлений таким чином силікагель має бути забарвлений в жовтогарячий колір. Під час роботи цієї поглинальної трубки під дією оксидів нітрогену забарвлення силікагелю поступово змінюється з жовтогарячого на зелене. Повна зміна кольору свідчить про необхідність заміни поглинача.

**Дисперсне срібло** одержують при дії на розчин 10 г нітрату аргентуму в 200 мл дистильованої води 3%-м водним розчином гідрохінону (200мл). При подальшому нагріванні впродовж 20 хви-лин на водяній бані срібло випадає в осад, а розчин поступово стає прозорим. Срібло відфільтро-вують і промивають холодною, а потім теплою водою. Відфільтроване срібло швидко висушують на повітрі. Наповнену сріблом порцелянову ємкість вміщують біля виходу трубки для спалювання.

### **Збірка апаратури**

До газометра з киснем приєднують колонку для поглинання води та діоксиду карбону, каталі-заторну трубку, яку вносять в піч, до нижньої частини повітряного холодильника приєднують U-подібну поглинальну трубку, до якої з протилежного боку приєднана трубка для спалювання, що знаходиться всередині електричної печі. Поглинальні апарати приєднують в такій послідовності: апарат з ангідроном для поглинання води, потім апарат з силікагелем для поглинання оксидів нітрогену, і лише в кінці апарат з аскаритом. Якщо сполука, що аналізується, скоріш за все не містить Нітрогену, то середню трубку з силікагелем можна виключити. Завершує прилад заключна трубка та склянка Маріотта.

Перед проведенням аналізу необхідно впевнитись, по-перше, в вільному проходженні кисню крізь зібраний прилад, і по-друге – в герметичності системи. Для цього достатньо закрити кран на газометрі: вода перестає витікати з склянки Маріотта і може лише зрідка капати, якщо підвищується температура в навколишньому оточенні. Після того, як прилад зібрано, встановлюють швидкість струменя кисню, який має дорівнювати приблизно 30 мл/хв. Для цього відкривають крани газометра та кран склянки Маріотта і вимірюють циліндром об'єм води, що витікає за одну хвилину.

### **Зважування**

При проведенні аналізу за цим методом кількість зважувань значно більше порівняно з іншими методами. Це пов'язано з необхідністю зважувати кожний поглинальний апарат до і після проведення спалювання органічної речовини. За 10-15 хвилин до першого зважування апарат витирають для видалення слідів води, які можуть знаходитися на його поверхні. Після чого залишають його на підставці, яка стоїть поряд з вагами. Це необхідно для того щоб температура апарата зрівнялась з температурою ваг. Теж саме роблять і з наступним апаратом. Через 10 хвилин зважують апарат для поглинання води на мікроаналітичних вагах з точністю до  $\pm 0,01$  мг. Потім з цією ж точністю зважують апарат для поглинання діоксиду карбону. Приєднують поглинальні апарати до трубки для спалювання – спочатку з ангідроном, а потім з аскаритом. Вихід апарата з аскаритом приєднують до заключної трубки.

### **Визначення Сульфуру**

Сульфур входить до складу багатьох органічних сполук і тому його кількісному визначенню приділяється багато уваги. Як складова органічних сполук він може знаходитись в різних ступенях окиснення: від  $-2$  до  $+6$ . Тому більшість методів кількісного визначення Сульфуру базується на окисненні органічної сполуки з подальшим визначенням сульфат-іону. До 60 років минулого століття дуже поширеним був метод Каріуса. Він полягає в окисненні сполуки, яка містить Сульфур, концентрованою нітратною кислотою в присутності хлориду натрію при температурі  $280-300^{\circ}$  C. За цих умов органічна сполука розкладається, а Сульфур окиснюється до сульфатної

кислоти, яка реагує з хлоридом натрію з утворенням сульфату натрію. За належних умов сульфат натрію переводять у сульфат барію і потім відфільтровують. Після висушування та прожарювання сульфат барію зважують і розраховують кількість Сульфуру у вихідній сполуці.

Враховуючи високу температуру деструкції, її необхідно проводити в запаяній трубці. Трубку виготовляють із скла пірекс. Трубка повинна мати кругле дно, довжину 200 мм, внутрішній діаметр 9-10 мм і товщину стінки не менше 1 мм.

В підготовлену трубку вносять наважку, додають 10-15 мг хлориду натрію і приблизно 0,3 мл нітратної кислоти. Після чого трубку запаюють, вміщують в піч і нагрівають 2 години при температурах 280-300° С. Трубку відкривають, додають 3 мл дистильованої води і розчин фільтрують. Стінки трубки ще декілька разів промивають водою, збираючи весь фільтрат (загальний об'єм 10-12 мл) в пробірку для осадження. Фільтрат випарюють досуха, залишок розчиняють у 9 мл дистильованої води, розчин нагрівають на водяній бані і додають 0,5 мл 10%-го розчину хлориду барію. Охолоджений розчин фільтрують, осад сульфату барію тричі промивають розведеним розчином хлоридної кислоти, висушують, прожарюють і визначають кількість сульфату барію.

Час, який витрачався на проведення одного аналізу, складав щонайменше 4 години. А його виконання вимагало навичок запаювання ампул та вміння їх відкривати, адже під час нагрівання розчину нітратної кислоти створювався високий тиск і ампули інколи вибухали. Все це обумовило пошук нових методів аналізу.

## **Визначення Сульфуру за методом Шонігера**

Колбовий метод Шонігера полягає в деструкції сполуки шляхом спалювання наважки, яка загорнута у фільтрувальний папір. Цей папір закріплюють у платиновому контакті, який знаходиться в колбі, заповненій киснем. На дно колби наливають розчин для поглинання продуктів деструкції. За цих умов Сульфур окиснюється до сульфат-іону, який потім і визначають. При роботі за цим методом необхідно пам'ятати, що інколи спалювання супроводжується вибухом. Тому необхідно загорнути колбу в рушник або в металічну сітку.

### **Виконання аналізу**

Вирізують з беззольного фільтрувального паперу квадрат 25x25 мм з виступаючим з одного боку кінцем. На цей папір викладають наважку і щільно загортають її так, щоб кінець залишився зовні. Папір з наважкою закріплюють в платиновому контакті. На дно колби для спалювання наважки і поглинання продуктів деструкції наливають 10 мл водного розчину лугу, який містить 4-5 крапель пергідролію. Відкривають балон з киснем і продувають колбу слабким



струменем кисню впродовж 30-40 секунд. Виймають шланг. Підпалюють кінець фільтрувального паперу і одразу ж вставляють в колбу. Впродовж спалювання колбу тримають під кутом 45°. Корок притискують до горла колби до кінця горіння фільтрувального паперу. Спочатку в колбі тиск піднімається, а після охолодження утворюється розрідження і гумовий корок щільно пристає до горла колби. Варто зазначити, що в атмосфері чистого кисню горіння відбувається майже миттєво, а температура піднімається до 1200° С. Колбу витримують впродовж 30 хвилин або струшують 5-10 хвилин для поглинання продуктів деструкції. Обережно відкривають корок і змивають з корка та стінок колби дистильованою водою поглинальний розчин, який потім випарюють на плитці до об'єму 10мл. Охолоджують і додають 30 мл етилового спирту та 2 краплі індикатора торона. Титрують розчин 0,01N  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  до точки еквівалентності. Розрахунки проводять за формулою:

$V$  – об'єм  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ;

$N$  – нормальність розчину;

$E_k$  – еквівалент Сульфуру в сульфатній кислоті (16);

$g$  – наважка.

Для приготування розчину  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  2 г твердої солі (кваліфікації чда) розчиняють в 200 мл дистильованої води, додають 800 мл етилового спирту і 3-5 крапель  $\text{HClO}_4$ .

### Аналіз галогеновмісних сполук

Галогени – Флуор, Хлор, Бром та Йод часто входять до складу органічних сполук. Міцність зв'язків між атомом Карбону і атомами галогенів різна. Також різні властивості галогенід-іонів, які найчастіше використовуються як аналітична форма. Все це зумовлює необхідність розробки специфічних методів деструкції та аналізу органічних сполук, які містять ті, чи інші галогени. Раніше дуже поширеним методом аналізу на Хлор і Бром був метод Каріуса. Суть цього методу полягає в окисненні органічної сполуки з запаяній трубці нітратною кислотою в присутності нітрату аргентуму при температурі 280-300° С. За цих умов галоген кількісно переходить в галогенід-іон, який утворює з іоном Аргентуму відповідну сіль. Цей метод дуже схожий з методом Каріуса для аналізу Сульфуру.

### Виконання аналізу за методом Каріуса

Наважку речовини вносять в трубку для деструкції, додають навеликий надлишок (до 10%) нітрату аргентуму і 0,3 мл (5-6 крапель) концентрованої нітратної кислоти. Трубку ретельно запаюють і після охолодження вміщують в

нагрівальну піч. Нагрівають трубку впродовж 1 години при температурі 280-300° С. Як правило, цього достатньо для деструкції більшості галогеновмісних сполук.

Після закінчення деструкції, трубку залишають на ніч в печі для охолодження до кімнатної температури. Відкривають трубку, додають 2-3 мл дистильованої води і ставлять в стакан з водою, яку кип'ячать впродовж 3-5 хвилин. Гарячу воду в стакані замінюють на холодну. Охолоджений розчин фільтрують і послідовно промивають осад дистильованою водою, спиртом, ще раз дистильованою водою, і ще раз спиртом. Осад висушують при температурі 110-115° С.

### **Визначення Іоду за методом Лейперта**

В 1938 році Т. Лейперт запропонував метод визначення Іоду, який базується на спалюванні органічної речовини, що містить Іод в атмосфері кисню в присутності платинового каталізатора. За цих умов утворюються іод, діоксид карбону та вода. Іод поглинають 5%-м розчином лугу. Спа-лювання наважки відбувається в спеціальній трубці, яка містить скляну спіраль або може бути заповнена скляними бусами. Ця розвинута поверхня необхідна для кількісного поглинання іоду. Поглинутий іод змивають 10%-м розчином ацетату натрію в оцтовій кислоті, який містить 2-3 краплі бром, в 20%-й водний розчин ацетату натрію. Надлишок бромів кількісно окиснює іод до іодату. А для видалення надлишку бромів додають 2-3 краплі мурашиної кислоти і перемішують вміст колби. До знебарвленого розчину додають 2 мл 10%-вого розчину іодиду калію та 5 мл 2Н сульфатної кислоти і залишають розчин в закритій конічній колбі на 5 хвилин. Потім титрують іод 0,01Н розчином тіосульфату натрію, використовуючи крохмаль як індикатор.

Хімізм процесів, що відбуваються можна відобразити наступними рівняннями:

### **Визначення Флуору**

Кількісне визначення вмісту Флуору в органічних сполуках провести набагато складніше порівняно з іншими галогенами. Це обумовлено кількома причинами. По-перше, зв'язок С-Ф один з найміцніших простих ковалентних зв'язків в органічних сполуках, тому деструкцію речовини, яка містить Флуор необхідно проводити в жорстких умовах, щоб бути впевненим в кількісному утворенні фторид-іону. Найкращі результати деструкції твердих флуороорганічних сполук досягнуті при проведенні реакції в металевій бомбі Парра при температурі 600-800° С в присутності пероксиду натрію. Бомба має об'єм приблизно 2,5 см<sup>3</sup> і виготовлена з нікелю та нержавіючої сталі і має

ушільнююче кільце з міді. По-друге, аналітичні властивості фторид-іонів дуже відрізняються від властивостей інших галогенід-іонів, хімія яких добре досліджена. Відомо, що фторид-іони утворюють важкорозчинні осади з деякими іонами металів:  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ . Але використати їх для гравіметричного аналізу важко, оскільки ці осади знаходяться в колоїдному стані. Для визначення фторид-іонів найчастіше використовують титрування.

Фторид-іони утворюють стійки комплекси з багатозарядними іонами металів. Найбільш висока стабільність спостерігається у флуоровмісних комплексів цирконію та торію. В аналітичній хімії найчастіше застосовують стандартні розчини нітрату торію. Торій (IV) та фторид-іон утворюють декілька комплексних сполук, з яких найбільш стабільним є іон  $[\text{ThF}_6]^{-2}$ .

При титруванні як індикатор використовують алізаринсульфонат натрію. Його водний розчин забарвлений в жовтий колір, який при утворенні комплексу з іонами торію змінюється на червоний. Таким чином, при титруванні іони торію спочатку зв'язують фторид-іони і розчин залишається жовтим. Після досягнення точки еквівалентності, тобто коли всі фторид-іони будуть зв'язані, поява надлишку іонів торію обумовить утворення торій-алізаринового комплексу червоного кольору. Необхідно зазначити, що швидкість утворення торій-фторидного комплексу відносно невелика і тому при додаванні великої кількості розчину нітрату торію може утворитися його комплекс з алізаринсульфонатом, який випадає у вигляді так званого лаку. Найгірше те, що навіть в присутності фторид-іонів цей лак не знебарвлюється, а це, в свою чергу, викликає заниження результатів. Тобто необхідно застосовувати не дуже концентровані розчини титранту (0,05Н розчин  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ) і проводити титрування не дуже швидко при перемішуванні розчину.

### **Визначення Хлору і Броду за методом Шонігера**

Найбільш прогресивним методом визначення Хлору і Броду вважається колбовий метод Шонігера. Суть методу полягає в спалюванні речовини, що містить галогени в колбі наповненій киснем в присутності платиного каталізатора. Продукти згоряння поглинаються водним розчином лугу, до якого додано 4 краплі пергідролю. Надалі галогенід-іони титрують розчином нітрату меркурію в присутності індикатора.

#### **Виконання аналізу**

Наважку речовини загортають в фільтрувальний папір і вставляють в платиновий контакт. В колбу для спалювання наливають 10 мл 0,2Н розчину  $\text{NaOH}$ , 4 краплі пергідролю і наповнюють колбу киснем з балона. Надалі спалювання відбувається, як описано для аналізу Сульфуру за Шонігером. Після спалювання колбу відкривають, змивають дистильованою водою гумовий корок і стінки колби, і додають 5 мл 0,5Н розчину нітратної кислоти та кип'ятять 5 хвилин. Це необхідно для деструкції карбонату натрію і повного видалення з розчину діоксиду карбону. Охолоджений розчин титрують 0,01Н розчином



Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> з 8-9 краплями 1%-го спиртового розчину індикатора дифенілкарбазону.

Розрахунки проводять за формулою:

V – об'єм Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

N – нормальність розчину;

Ek – еквівалент Hal (Cl = 35,5; Br = 80);

g – наважка.

## Визначення Нітрогену

В органічних сполуках Нітроген є найбільш важливим гетероеlementом. Він зустрічається у більшості природних органічних речовин. Тому не дивно, що особливу увагу приділяють якісному та кількісному визначенню саме Нітрогену в речовинах органічного походження.

Для якісного визначення Нітрогену спочатку необхідно провести деструкцію досліджуваної речовини. Для цього використовують методи, що базуються на сплавленні органічних речовин з натрієм, при цьому відбувається перетворення Нітрогену, незалежно від того, в якій формі він знаходиться у сполуці, на ціанід натрію.

*Проводити сплавлення з натрієм можна двома методами.*

**Метод А.** Невелику пробірку з легкоплавкого скла розміром 100x13 мм закріплюють у вертикальному положенні за допомогою затиску Бунзена зі знятими гумовими обкладками. В пробірку вносять шматочок чистого металічного натрію розміром близько 4 мм. Нижню частину пробірки нагрівають доки натрій не розплавиться і у пробірці почне підніматися його пара. Потім додають одну третину суміші (0,1 г досліджуваної сполуки та 50 мг порошкоподібної цукрози), після чого пробірку ще раз підігрівують. Додавання зазначеної вище суміші повторюють ще двічі, після чого дно пробірки розігрівують до темно-червоного розжарювання. Потім в охолоджену пробірку доливають 1 мл етилового спирту для розчинення натрію, який не прореагував. Ще раз нагрівають пробірку до темно-червоного розжарювання і гарячу поміщають у невелику склянку, що містить 20 мл дистильованої води (обережно). При останньому нагріванні біля вихідного отвору пробірки можуть спалахнути пари етилового спирту – на результат аналізу це не впливає. Пробірку в склянці з водою розбивають склянною паличкою, одержану суміш нагрівають до кипіння і фільтрують. Фільтрат має бути безбарвним; його використовують для проведення якісних реакцій на різні елементи.

**Метод Б.** У невелику пробірку зі скла пірекс розміром 100x13 мм вносять 10 мг твердої невідомої речовини або близько 0,01 мл (10 мкл) рідини і свіжевідрізаний шматочок металічного натрію величиною з горошину і масою близько 50 мг (обережно). Пробірку нагрівають, як і за методом А. Розпечений

обвуглений залишок охолоджують до кімнатної температури. Для повного розчинення надлишку натрію додають декілька крапель метанолу і перемішують суміш. Цю операцію повторюють доки не припиниться подальше виділення бульбашок водню. До отриманого розчину додають близько 2 мл дистильованої води, потім розчин кип'ячать (додають кілька шматочків порцеляни, пемзи або скляних капілярів) та фільтрують. Якщо на цій фазі аналізу є ознаки неповного розкладу проби (забарвлений фільтрат), то необхідно повторити весь описаний вище процес розкладу з новою порцією невідомої речовини. Якщо при додаванні першої порції невідомої речовини при сплавленні з натрієм відбувається бурхлива реакція або вибух, процес деструкції переривають і близько 0,5 г невідомої речовини відновлюють при обережному кип'ятінні з 5 мл льодяної оцтової кислоти і 0,5 г цинкового пилу (обережно). При виконанні цієї операції розчин не слід нагрівати дуже сильно, тому що це може призвести до втрати внаслідок випаровування деяких речовин, наприклад, ацетатів амінів з низькою молекулярною масою. Після розчинення більшої частини доданого цинкового пилу суміш випарюють досуха і сухий залишок розкладають за допомогою описаних вище методів А чи Б.

Одержаний безбарвний розчин (**Розчин 1**) можна використовувати для визначення наявності Нітрогену в речовині.

#### **Перший спосіб виявлення Нітрогену**

В маленьку пробірку вносять 1 мл розчину п-нітробензальдегіду, 1 мл розчину о-динітробензену і 2 краплі розчину гідроксиду натрію. Потім додають 2 краплі розчину 1. У присутності ціанід-іонів, які утворилися з нітрогеновмісних функціональних груп аналізованої речовини, спостерігається інтенсивне пурпурно-синє забарвлення розчину. Ця реакція є значно більш чутливою, ніж реакції утворення берлінської лазурі або турнбулевої сині, оскільки утворюється діаніон синьо-фіалкового кольору, який після підкислення розчину перетворюється на о-нітрофенілгідроксиламін, що має жовте забарвлення та є кислотно-основним індикатором.

Ця реакція може бути проведена в присутності сульфідів натрію або галогенідів натрію, що можуть утворитися при деструкції органічної речовини, яка містить Сульфур або галогени.

#### **Другий спосіб виявлення Нітрогену**

До 2 мл **розчину 1** додають 2 краплі розчину полісульфіду амонію і суміш випарюють на паровій бані до сухого залишку. Потім додають 5 мл розведеної хлоридної кислоти, розчин підігрівають та фільтрують. До фільтрату додають декілька крапель розчину хлориду феруму (III). Поява червоного забарвлення вказує на наявність Нітрогену.

## Визначення альдегідів і кетонів

Всі сполуки, що містять карбонільні групи, можна розділити на дві великі частини. Перша – це класичні карбонільні сполуки (альдегіди і кетони), друга – це карбонові кислоти, їхні естери та ангідриди. Ацеталі та кеталі визначаються разом з альдегідами та кетонами за допомогою реакцій одного типу. Для першої групи сполук є характерні реакції, спільні для кількісного визначення як альдегідів, так і кетонів, а є – характерні лише для альдегідів. Кетони, на відміну від альдегідів, не мають специфічних реакцій для їх кількісного визначення, хоча і альдегіди, і кетони – це дуже реакційноздатні сполуки, які поведуть себе в хімічних реакціях майже однаково, особливо в реакціях конденсації та приєднання.

Існують різноманітні методи визначення альдегідів та кетонів (переважно з нерозгалуженим карбоним скелетом), але універсального методу кількісного визначення карбонільних сполук немає і в кожному окремому випадку потрібно вирішувати, який метод є найбільш придатним.

Добре відомий, хоча в наш час і рідко використовується, метод Штрахе-Фалькенгаузена. Цей метод базується на дії відомою надлишковою кількістю фенілгідазину на досліджувану карбонільну сполуку з подальшим визначенням фенілгідазину, що не прореагував, шляхом окиснення його при нагріванні реактивом Фелінга. Також можна гравіметрично визначити осад відповідного фенілгідазону. Обов'язковою умовою одержання коректних результатів є кількісне утворення фенілгідазону з досліджуваної карбонільної сполуки.

Кількісно провести реакцію в умовах досліду (нагрівання протягом 15 хв. при 100°C) можна лише з усіма класичними альдегідами. Кетони, в яких карбонільна група знаходиться між двома ядрами бензену (за винятком флуоренону), а також вуглеводи за цих умов з фенілгідазином кількісно не реагують. Інші сполуки, наприклад,  $\alpha$ -дикетони та хінони реагують менш ніж з одним молекулою фенілгідазину або не реагують взагалі. Точність методу не дуже велика, але цілком достатня для того, щоб маючи малу кількість речовини невідомої будови, встановити, скільки реакційноздатних карбонільних груп є в її молекулі.

Багато методів визначення ароматичних та аліфатичних альдегідів і кетонів засновані на взаємодії з 2,4-динітрофенілгідазином. В загальному випадку гідазон осаджують і визначають гравіметрично. Або діють визначеним надлишком 2,4-динітрофенілгідазину і по закінченні реакції його відтитрують іодиметрично або потенціометрично, використовуючи розчин нітриту натрію в тетрагідрофурані. Описано також спектрофотометричне

визначення альдегідів, в якому також вико-ристовується реакція з 2,4-динітрофенілгідразином.

Серед численних продуктів приєднання за карбонільною групою особливо важливе значення мають бісульфітні сполуки, оскільки на їх утворенні базуються методи кількісного визначення багатьох низькомолекулярних альдегідів та метилкетонів. Вони реагують з бісульфітом натрію у водних розчинах з утворенням солі  $\alpha$ -оксисульфокислоти:

Для аліфатичних альдегідів константа дисоціації становить  $10^{-6}$ - $10^{-7}$ , для ароматичних альдегідів –  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ , а для метилкетонів  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ . Отже, цей метод виявився придатним для кількісного визначення головним чином аліфатичних альдегідів: формальдегіду, ацетальдегіду, пропіонового, масляного; деяких ароматичних і гетероароматичних альдегідів та кетонів: фурфуролу, бензальдегіду, саліцилового, анісового, коричного, ваніліну, ацетону, метилетилкетону.

Після утворення бісульфітної похідної надлишок бісульфіту визначають іодиметрично.

Для визначення альдегідів у присутності кетонів використовується реакція з 5,5-диметил-дигідрорезорцином (димедоном), а також аргентометричний метод. За старим методом Пондорфа (1931 р.) альдегіди окиснюють оксидом аргентуму за наступною схемою:

По закінченні реакції надлишок оксиду аргентуму руйнують кислотою, а металічне срібло, що утворилося, відфільтровують і після розчинення титрують. Крім цього, відтитровують срібло, що знаходиться у фільтраті, і розраховують кількість альдегіду. Результати більш пізніх досліджень підтвердили ефективність цього методу.

5,5-Диметилдигідрорезорцин (димедон) використовують для кількісного (гравіметричного) визначення альдегідів, з якими він реагує у водно-спиртовому розчині за рівнянням:

Крім того для визначення альдегідів в присутності кетонів використовували реакцію між альдегідами і амінами. До 15%-го безенового розчину толуїдину або аніліну додавали 0,2-0,4 г альдегіду і після утворення аніліду воду, що виділяється, відтитровували реагентом Фішера.

Інколи карбонільні групи визначають, відновлюючи відповідні карбонільні сполуки відомим надлишком лужного розчину борогідриду натрію до відповідних спиртів. Потім борогідрид натрію, що залишився, визначають зворотним іодиметричним титруванням або руйнують хлоридною кислотою і визначають об'єм водню, що виділився.

В наш час, як правило, використовують метод, що базується на утворенні оксимів у реакції з хлоридом гідроксиламіну.

### **Визначення карбонільної групи методом оксимування**

#### **Реактиви**

**Робочий розчин.** Розчиняють в 10 мл води 0,7 г гідрохлориду гідроксиламіну, додають 0,5 г триетаноламіну і доводять об'єм розчину до 100 мл 96%-м етанолом.

**Хлоридна кислота, 0,02N розчин.**

**Індикатор** бромфеноловий синій. Розчиняють 0,1 г бромфенолового синього в 100 мл 20%-го етанолу.

#### **Хід роботи**

5 мл робочого розчину наливають з бюретки в конічну колбу об'ємом 100 мл і вносять наважку речовини, яку аналізують (3-10 мг). Паралельно, в іншу колбу наливають ще 5 мл робочого розчину для проведення контрольного досліду.

Колбу з наважкою залишають на 1-2 години при кімнатній температурі. У випадку карбонільних сполук з низькою реакційною здатністю колбу нагрівають декілька годин на водяній бані з зворотнім холодильником.

Надлишок триетаноламіну титрують 0,02N розчином хлоридної кислоти при кімнатній температурі, визначаючи точку еквівалентності візуально. Аналогічно титрують контрольний дослід.

При визначенні точки еквівалентності візуально в розчин контрольного досліду додають 3 краплі індикатора і титрують розчин хлоридною кислотою до появи блакитно-зеленого забарвлення. Аналогічно титрують розчин з наважкою. Для підвищення точності титрування в колбу з наважкою перед закінчення титрування додають дистильовану воду, об'єм якої приблизно дорівнює різниці об'ємів хлоридної кислоти, витраченої на титрування цих розчинів. Після цього, продовжують титрування до забарвлення розчину контрольного досліду.

Титрування проводять при денному освітленні. Якщо перед початком титрування додати в колбу 2 мл насиченого водного розчину хлориду натрію, то встановити кінцеву точку титрування буде легше.

#### **Розрахунок**

Вміст карбонільної групи в відсотках (X) обчислюється за формулою:

$$X = \frac{28,01NK(a - b) \times 100}{g}$$

N – нормальність розчину хлоридної кислоти;

K – поправка до титру розчину хлоридної кислоти;

a – об'єм хлоридної кислоти, який витрачено на титрування контрольного досліду, мл;



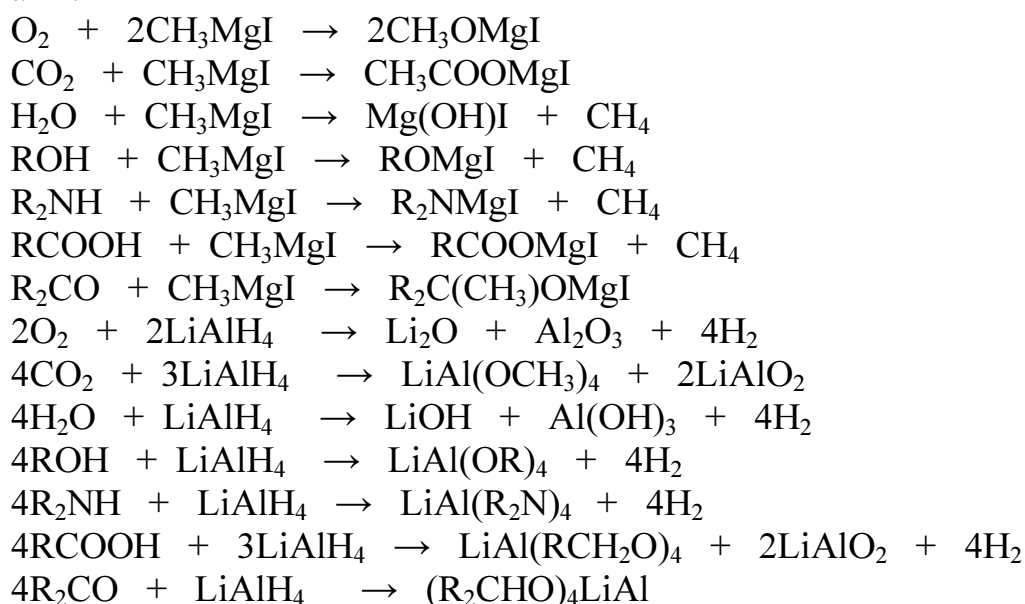
b – об'єм хлоридної кислоти, який витрачено на титрування наважки, мл;  
g- наважка в мг.

### Визначення активного Гідрогену

Нелегко дати однозначне визначення активного (рухливого, реакційноздатного) Гідрогену, що входить до складу органічних сполук. Як правило, Гідроген називають активним, коли він може заміщатися на метал, тобто якщо він реагує з лужними металами, реактивом Гриньяра або гідридами металів з виділенням газу. До таких речовин відносяться спирти, феноли, первинні та вторинні аміни, первинні та вторинні аміді, меркаптани, карбонові кислоти, сульфокислоти, первинні та вторинні сульфаміді, однозаміщені похідні ацетилену, вода. Реакційна здатність активного атома Гідрогену залежить від положення його в молекулі і від замісників, які впливають на нього.

Для визначення активного Гідрогену в органічних сполуках, як правило, використовувався відомий реактив Гриньяра ( $\text{CH}_3\text{MgI}$ ), який дозволяв здійснювати це визначення досить точно. Але останнім часом почали застосовувати новий реагент – алюмогідрид літію ( $\text{LiAlH}_4$ ). І перший, і другий реагент кількісно взаємодіють з активними атомами Гідрогену і при цьому виділяється еквімолекулярна кількість газу, яку і вимірюють.

Для порівняння наведемо кілька характерних реакцій різних речовин з обома реагентами:



З наведених рівнянь видно, що в першому випадку виділяється метан, а в другому – водень, і що в обох випадках одному атомові активного Гідрогену відповідає одна молекула газу.

Ці методи схожі за технікою виконання роботи, апаратурним оформленням та надійністю ре-зультатів, тому важко віддати перевагу одному з них.

Літійалюмогідрид – надзвичайно реакційноздатний реагент. Він практично миттєво реагує з активним Гідрогеном речовини навіть при охолодженні та при наявності просторових утруднень. Реакція ж з метилмагнійїодидом йде повільно

і часто для її прискорення потрібно нагрівати реакційну суміш, хоча при проведенні реакції Гриньяра при підвищених температурах з виділенням газу можуть реагувати і інші лабільні групи, що є в молекулі. З іншого боку, літійалюмогідрид – це сильний відновник, тому деякі речовини, що не мають активного Гідрогену, набувають його в процесі відновлення, і тому виділення водню при взаємодії з літійалюмогідридом не може бути безперечним доказом наявності в речовині активного Гідрогену взагалі, і правильного кількісного визначення його зокрема. Крім того літійалюмогідрид, на відміну від метилмагнійїодиду, реагує з киснем повітря з виділенням газу і є вибухонебезпечним реагентом. Однак все це не може стати на перешкоді для широкого використання літійалюмогідриду як реагента на активний Гідроген. В залежності від поставленої перед ним задачі, аналітик може надати перевагу або літійалюмогідриду, або метилмагнійїодиду, а при встановленні будови невідомої речовини провести аналіз із обома реагентами.

Т. Церевітіновим на основі взаємодії речовин, що містять активні атоми Гідрогену і метил-магнійїодидом був розроблений перший макрометод визначення активного Гідрогену, що мав певні вади і поступово вдосконалювався. Але похибок цього методу повністю так і не вдалося позбавитись.

Найбільш прості і такі, що не потребують складного апаратного оформлення мікрометоди визначення активного Гідрогену із застосуванням кожного із зазначених вище реагентів запропоновані А.П. Терентьєвим та його учнями. Простота в цих методах була досягнута завдяки вдалому вирішенню питання про спосіб витіснення, збір та вимірювання об'єму газу, що утворюється. Для витіснення газу з реакційної колби автори використали пари ефіру, що водночас слугував розчинником для реагенту і аналізованої речовини. Це дозволило значно спростити всю апаратуру і методику. При визначенні активного Гідрогену в сполуках, що не розчиняються в ефірі, використо-вують інші сухі розчинники, що викликає істотні утруднення.

### **Мікрометод визначення активного Гідрогену з метилмагнійїодидом**

#### **Реактиви :**

**Диетиловий ефір**, висушений над хлоридом кальцію та витриманий над металічним натрієм без перегонки.

**Спирт етиловий** ректифікат або гідролізний.

**Вода дистильована** свіжоперегнана.

**Метилмагнійїодид** (реагент Гриньяра), 0,5N розчин.

В середнє горло трьохгорлої колби на 200 мл вставляють холодильник, в одне з бічних – крапельну лійку, а в інше – термометр, так, щоб кулька ртуті була занурена в реакційну суміш (колба, холодильник, термометр і лійка попередньо висушені). Усю збірку роблять або на шліфах, або за допомогою корків. На дно колби, відкривши будь-яке горло, поміщають 4 г магнію (у

вигляді тонкої стружки або стрічки), попередньо висушеного впродовж 1- 2 годин у сушильній шафі при 110°C і охолодженого в ексікаторі над сульфатною кислотою. Туди ж додають 40-50 мл ефіру. Закривають корком, подають в холодильник воду і заливають в крапельну лійку розчин 15 г сухого іодистого метилу, висушеного над хлоридом кальцію у 30 мл ефіру. Потім доливають 1-2 мл розчину метил іодиду з крапельної лійки в реакційну колбу.

Як правило реакція починається відразу, про що свідчить підвищення температури реакційної суміші. Якщо реакція не почалася, у реакційну суміш вносять (через верх холодильника) кристалик іоду і злегка нагрівають на водяній бані. Поруч повинна бути баня з дрібно роздробленим льодом та водою. У випадку занадто бурхливої реакції колбу на кілька секунд занурюють у баню з льодом. Далі метиліодид додають з такою швидкістю, щоб не відбувалося занадто бурхливого кипіння. Після закінчення додавання метил іодиду продовжують кип'ятіння ще близько 1 год., нагріваючи колбу електричною лампою.

Реакційну суміш переносять у мірний циліндр із корком, розбавляють ефіром до 200 мл і залишають відстоятися від каламуті. У такий спосіб одержують розчин метилмагнійіодиду приблизно 0,5N концентрації.

Розчин розливають у ретельно висушені склянки на 50 мл, які закривають добре підігнаними корками. Так він може зберігатися досить тривалий час. Якщо реактивом користуються рідко, то краще зберігати його в запаєних скляних ампулах.

### **Апаратура**

Апаратура складається з реакційної колби на 6-7 мл з бічною кишенею, ємкості для збору газу, зрівняльної груші, мікроевдіометра та циліндра на 2 л. Горло колби закривають гумовим корком з товстостінною скляною трубкою (зовнішній діаметр 7 мм, внутрішній – 1 мм). На кінець трубки надягають товстостінну гумову трубку довжиною 50-60 мм, що приєднують до Г-подібної товстостінної скляної трубки. Останню з'єднують встик із підводною трубкою ємкості для збору газу. Усі скляні трубки мають однаковий діаметр. Азотометр наповнюють сумішшю спирту з водою (1:1). До крана ємкості для збору газу приєднана вигнута трубка, відтягнутий кінець якої занурюють у воду, налиту в циліндр. Щоб уникнути утворення бульбашок піни в евдіометрі необхідно використовувати дистильовану прокип'ячену воду. У циліндр занурюють мікроевдіометр, який підвішують за допомогою дротового гачка, і термометр. Верхня частина мікроевдіометра має форму звичайного мікроазотометра. Капілярна градуйована частина довжиною 150-180 мм має об'єм 1,5-3 мл. Одне ділення шкали відповідає 0,01 мл. Тисячні частки відраховують "на око" за допомогою лупи. Нуль шкали знаходиться біля крана, але відрахунок можна робити від будь-якого ділення. Розширена частина евдіометра (діаметр 20 мм, довжина 100 мм) застосовується для попереднього збирання газу.

### Хід визначення

Наважку вносять в карман реакційної колби. В саму реакційну колбу наливають піпеткою приблизно 4 мл ефіру та 1 мл розчину метилмагнійїодиду. Потім реакційну колбу закривають корком з трубкою, що приєднана до азотометра, який заповнюють рідиною, піднімаючи зрівняльну грушу, і закривають кран. Реакційну колбу поміщають у склянку з гарячою (45-50°C) водою. Пари киплячого ефіру за декілька секунд витісняють повітря з реакційної колби. Повноту витиснення визначають за характером бульбашок у азотометрі (мікробульбашки). Для розчинення наважки пари ефіру конденсують у кишеню колби, охолоджуючи його ватним тампоном, змоченим холодною водою. Продовжуючи кип'ятіння ефіру, піднімають зрівняльну грушу і видаляють повітря з азотометра та відповідної трубки. Вийнявши реакційну колбу з бані й обережно нахилиючи її, переводять розчин наважки з кишені в колбу. По закінченні бурхливої реакції перемішують вміст колби так, щоб реактив потрапив у кишеню. Коли реакція повністю закінчиться, знову занурюють реакційну колбу в гарячу воду і парами ефіру переводять метан, що виділився, у азотометр. Щоб уникнути засмокування рідини в колбу її від'єднують від азотометра.

Зібраний метан переводять у мікroeвдіометр, наповнений водою, ввівши в нього трубку азотометра. Піднявши зрівняльну грушу, обережно відкривають кран азотометра і витісняють газ у розширену частину евдіометра. Для розчинення парів спирту і ефіру у воді обережно струшують евдіометр, занурений у воду. Відкриваючи кран евдіометра, переводять метан у градуйовану частину. Після того як евдіометр пробуде в зануреному стані 5 хв, роблять замір об'єму газу (при цьому нижній меніск евдіометра повинний співпадати з рівнем води в циліндрі). Одночасно відмічають температуру води й атмосферний тиск. Всі визначення займають як правило не більш 2 хв.

### Контрольні запитання:

1. Ким вперше був запропонований метод аналізу карбону і гідрогену ?
2. У чому полягав метод визначення сульфура в органічних сполуках Каріуса? Чому такий метод не є зручним у наші часи?
3. У чому полягає метод визначення йоду в органічних сполуках Лейперта?
4. Чому визначення флуору в органічних сполуках є одним з найважчих серед інших галогенів?
5. Назвіть один з розповсюджених методів виявлення карбонільної групи.
6. В чому полягає цей метод ?
7. Що таке "активний" гідроген? В яких сполуках він розповсюджений?
8. Який реактив є більш популярним у виявленні активного гідрогену? Поясняйте чому.