

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Кафедра органічної хімії

**ХРИПАК С.М., СЛИВКА М.В., ЛЕНДЕЛ В.Г.**

ЯКІСНИЙ ЕЛЕМЕНТНИЙ АНАЛІЗ  
ТА ЯКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ГРУП  
В ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛАХ

Методичний посібник  
до лабораторних робіт з спецкурсу  
“Органічний аналіз”  
Частина II

Ужгород – 2004

Рекомендовано  
до друку редакційно-видавничою радою  
Ужгородського національного університету  
протокол № \_\_\_\_\_ від \_\_\_\_\_ грудня 2003 року

**Автори: д.х.н., проф. Хрипак С.М.**  
**к.х.н., доц. Лендел В.Г.**  
**к.х.н., викл. Сливка М.В.**

**Рецензент: д.х.н., проф. Чундак С.Ю.**

**Відповідальний за випуск к.х.н., доц. Лендел В.Г.**

**Методичний посібник до лабораторних робіт з спецкурсу  
“Органічний аналіз”. Частина II. – Ужгород, Ужгородський  
національний університет, 2004. – 105с. Тираж 50  
примірників.**

## ЗМІСТ

<b>ЯКІСНИЙ ЕЛЕМЕНТНИЙ АНАЛІЗ ТА ЯКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ГРУП В ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛАХ .....</b>	<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ 1 ПОПЕРЕДНІ ПРОБИ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК .....</b>	<b>7</b>
1.1. Загальна схема систематичного органічного аналізу..	7
1.2. Сенсорні методи ідентифікації органічних речовин. .	7
1.3. Ідентифікація органічних речовин за їх розчинністю.	9
1.4. Проби на нагрівання і спалювання. ....	11
Продукт розкладу .....	12
<b>РОЗДІЛ 2.....</b>	<b>13</b>
<b>ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИЧНИХ КОНСТАНТ.....</b>	<b>13</b>
2.1. Визначення температури топлення. ....	14
2.1.1. Визначення температури топлення в капілярі. ....	15
2.1.2. Визначення температури топлення за допомогою мікроскопу з нагрівним предметним столиком. ....	19
2.2. Визначення температури затвердіння (кристалізації). .....	22
2.3. Визначення температури кипіння.....	23
2.3.1. Визначення температури кипіння макрокількостей речовин методом дистиляції.....	25
2.3.2. Визначення температури кипіння напів- мікрокількостей речовин. ....	26
2.3.3. Визначення температури кипіння мікрокількостей речовини. ....	29
2.4. Визначення густини.....	32
2.4.1. Визначення густини рідин. ....	33
2.4.2. Визначення густини твердих речовин.....	34
2.5. Рефрактометрія. ....	35
2.6. Визначення оптичного обертання. ....	37
2.7. Визначення молекулярної маси. ....	38
2.7.1. Визначення густини пари.....	39
2.7.2. Осмотичні методи визначення молекулярної маси. .....	39
2.7.3. Визначення молекулярної маси полімерів ультрацентрифугуванням. ....	40

2.8. Визначення поверхневого натягу. ....	41
<b>РОЗДІЛ 3</b> .....	43
<b>ЯКІСНИЙ ЕЛЕМЕНТНИЙ АНАЛІЗ</b> .....	43
3.1. Підготовка органічних речовин до аналізу. ....	43
3.2. Виявлення Карбону. ....	45
3.3. Виявлення Гідрогену. ....	46
3.4. Виявлення Оксигену.....	48
3.5. Виявлення Нітрогену.....	49
3.6. Виявлення Сульфуру (Селену, Телуру). ....	50
3.7. Виявлення галогенів. ....	52
3.7.1. Виявлення загального галогену ( $\text{Hlg} = \text{Хлор, Бром, Йод}$ ). ....	53
3.7.2. Специфічне виявлення хлорид-іонів. ....	54
3.7.3. Специфічне виявлення бромід-іонів.....	55
3.7.4. Специфічне виявлення йодид-іонів. ....	55
3.7.5. Виявлення флуорид-іонів. ....	56
3.8. Виявлення Фосфору. ....	57
3.8.1. Метод Лохса і Донера.....	57
3.8.2. Метод Файгля.....	57
3.9. Виявлення Арсену. ....	58
<b>РОЗДІЛ 4</b> .....	59
<b>ЯКІСНИЙ ГРУПОВИЙ ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ АНАЛІЗ</b> .....	59
4.1. Аліфатичні вуглеводні та їх похідні.....	59
4.2. Ароматичні вуглеводні та їх похідні. ....	60
4.3. Етиленові і ацетиленові вуглеводні та їх похідні.....	62
4.3.1. Виявлення етиленових зв'язків.....	62
4.3.2. Виявлення ацетиленових зв'язків.....	63
4.4. Сполуки, які містять гідроксильну групу. ....	64
4.4.1. Методи виявлення загальної гідроксильної групи. 64	
4.4.2. Методи виявлення аліфатичних спиртів. ....	65
4.4.3. Методи виявлення багатоатомних спиртів. ....	66
4.4.4. Методи виявлення фенолів. ....	67
4.5 Сполуки, які містять карбонільну та карбоксильну групи.....	69
4.5.1. Загальні методи виявлення карбонільної групи. ....	69
4.5.2. Специфічне виявлення альдегідів.....	71
4.5.3. Специфічне виявлення кетонів. ....	75

4.5.4. Специфічне виявлення ангідридів карбонових кислот.....	76
4.5.5. Специфічне виявлення карбонових кислот.....	76
4.6. Сполуки, які містять Нітроген.....	77
4.6.1. Методи виявлення амінів.....	77
4.6.2. Методи виявлення амідів та імідів карбонових кислот.....	79
4.6.3. Методи виявлення нітросполук.....	80
4.7. Сполуки, які містять Сульфур.....	82
4.7.1. Методи виявлення меркаптанів та тіокетонів.....	82
4.7.2. Методи виявлення ксантогенатів.....	84
4.7.3. Методи виявлення тіоамідів та ізотіоціанатів.....	84
4.7.4. Методи виявлення сульфоксидів, сульфонів та сульфамідів.....	85
4.7.5. Методи виявлення сульфоксилот та сульфінових кислот.....	85
4.8. Сполуки, які містять галоген (Hlg).....	87
4.9. Органічні пероксиди.....	89
<b>РОЗДІЛ 5.....</b>	<b>91</b>
<b>ВІЯВЛЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ.....</b>	<b>91</b>
<b>ДЕЯКИХ ВАЖЛИВИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....</b>	<b>91</b>
5.1. Виявлення активної метиленової групи.....	91
5.2. Виявлення хлороформу.....	92
5.3. Виявлення етанолу.....	93
5.4. Виявлення метанолу.....	94
5.5. Виявлення гліцеролу.....	95
5.6. Виявлення мурашиного альдегіду.....	96
5.7. Виявлення аскорбінової кислоти.....	96
5.8. Виявлення лимонної кислоти.....	97
5.9. Виявлення мурашиної кислоти.....	98
5.10. Виявлення оцтової кислоти.....	98
5.11. Виявлення пікринової кислоти.....	99
5.12. Виявлення щавлевої кислоти.....	100
5.13. Виявлення сахарину.....	101
5.14. Виявлення сечовини.....	102
5.15. Виявлення білків.....	103
5.16. Виявлення ферментів.....	103
<b>ЛІТЕРАТУРА.....</b>	<b>105</b>

## **ЯКІСНИЙ ЕЛЕМЕНТНИЙ АНАЛІЗ ТА ЯКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ГРУП В ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛАХ**

Основна мета цього посібника полягає в тому, щоб допомогти студентам глибше засвоїти курс якісного органічного аналізу, ознайомити їх з основними методами і прийомами органічного аналізу.

Пропонований опис включає найбільш поширені прийоми аналізу, а також методики робіт, які пропонуються на лабораторних заняттях з органічного аналізу. Методичні вказівки складаються із чотирьох розділів. Перший розділ – це попередні проби та ідентифікація органічних сполук. В цьому розділі розглядаються загальна схема систематичного органічного аналізу, а також методи попередньої ідентифікації органічних речовин. Другий розділ містить короткі відомості про основні методи визначення фізичних констант (температури топлення, температури кипіння, густини, молекулярної ваги, тощо). Третій розділ – це якісний елементний органічний аналіз. Сюди входять підготовка органічних речовин до аналізу та найбільш поширені методи і прийоми аналізу органічних сполук на такі важливі елементи як: С, Н, О, N, Р, Cl, Br, I, F, As, S, Se, Те. Четвертий розділ охоплює якісний груповий функціональний аналіз, в якому описані методи виявлення аліфатичних та ароматичних вуглеводнів, ненасичених сполук, речовин, які містять: гідроксильну, карбонільну групи, нітрогено-, галогено-, сульфуровмісних сполук, а також методи виявлення органічних пероксидів. П'ятий розділ включає методики якісного аналізу найбільш важливих органічних сполук, частина з яких пропонується на лабораторних заняттях з “Органічного аналізу”.

При складанні цих методичних вказівок та прописів до методів якісного органічного аналізу в основу були закладені курс лекцій з методів органічного аналізу, який читається в Ужгородському національному університеті, та існуючі посібники.

## РОЗДІЛ 1 ПОПЕРЕДНІ ПРОБИ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

### *1.1. Загальна схема систематичного органічного аналізу.*

Для ідентифікації органічних сполук використовують як фізичні, так і хімічні методи аналізу. Ідентифікацію здійснюють за допомогою порівняння з відомою речовиною чи за допомогою встановлення складу і структури раніше невідомої органічної сполуки. В останньому випадку необхідне детальне дослідження речовини з встановленням усіх фізичних величин (температура топлення, температура кипіння, питома вага, молекулярна рефракція, тощо) і хімічних властивостей досліджуваного зразку, в той час як для ідентифікації за допомогою порівняння достатньо буде знати один чи два з вищезгаданих параметрів. Слід відзначити, що ідентифікація речовин невідомого складу може потребувати залучення як методів кількісного аналізу, так і спеціальних інструментальних (фізико-хімічних) методів, таких як УФ-, ІЧ-, ЯМР-, ЕПР- спектроскопія, які, однак, не замінюють хімічних методів аналізу.

Загальну схему систематичного аналізу органічних речовин пропонується розглянути за наступною схемою:

1. Попередні проби.
2. Визначення фізичних констант.
3. Визначення елементів в сполуці.
4. Визначення функціональних груп хімічними і спектральними методами.
5. Співставлення одержаних результатів з літературними даними.
6. Синтез і визначення констант похідних досліджуваного зразку.
7. Обробка отриманих даних.

### *1.2. Сенсорні методи ідентифікації органічних речовин.*

Відомо, що певну інформацію про речовину можна отримати по її зовнішньому вигляду. Це в першу чергу відноситься до неорганічних речовин. Так, наприклад, неорганічні іони (купруму (II), хрому (III), мангану (VII), тощо)

відрізняються характерним забарвленням, а деякі сполуки – характерною формою кристалів (хлорид натрію, галуни, тощо).

В цей же час більшість органічних речовин представляють собою безбарвні чи білі сполуки. В літературі описані дані по формі кристалів органічних сполук, однак дуже часто зустрічаються випадки поліморфізму. Тобто, деякі органічні сполуки при кристалізації із різних розчинників чи при різних умовах можуть утворювати різної форми кристали.

Органічні сполуки, на відміну від неорганічних часто мають характерний запах, який, як правило, вказує на клас сполук до якого може належати досліджуваний зразок. Деякі характерні запахи і відповідні їм групи перераховані в таблиці 1.2.1.

*Таблиця 1.2.1*

**Сполуки з характерним запахом (згідно Лінне-Зваденакеру).**

<b>Запах (аромат)</b>	<b>Сполука</b>
Етеру	Етилацетат, етанол, ацетон, амілацетат, етер
Мигдаль	Нітробензен, бензальдегід, бензонітрил
Камфори	Камфора, тімол, сафрол, еugenol, карвакрол
Лимону	Цитраль, ліналолацетат
Бальзамний квітковий	Метилантранілат, терпінеол
Бальзамний конвалії	Геліотропін (піперонал), коричний спирт
Бальзамний ванільний	Ванілін, анісовий альдегід
Мускусу	Мускон, тринітро-ізо-бутилтолуен
Часнику	Діетил сульфід
Пригорілий	Ізобутанол, анілін, <i>n</i> -ізопропіланілін, бензен, крезол
Наркотичний	Піридин
Пригірклий	Валеріанова кислота, метилгептилкетон
Тошнотвірний	Індол, скатол



Слід відзначити, що запах рідин посилюється при нагріванні, а запах твердих речовин стає інтенсивнішим, якщо їх розтерти.

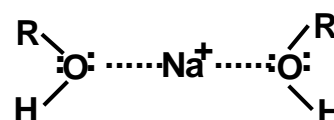
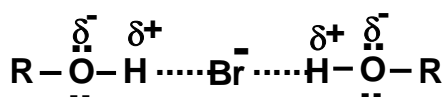
Відомі сполуки (і групи сполук) мають характерний смак, але їх не рекомендується пробувати на смак, оскільки деякі речовини токсичні навіть у малих кількостях.

Слід підкреслити, що сенсорні проби можуть надати лише обмежену інформацію, цінність якої в значній мірі визначається кваліфікацією хіміка-аналітика. Хіміки, які мало знайомі з властивостями органічних речовин, не можуть скористатись цими характеристиками, і навіть для спеціалістів вони являються лише точкою відліку для подальшого аналізу.

### ***1.3. Ідентифікація органічних речовин за їх розчинністю.***

В середині XIX сторіччя була розроблена схема розділення неорганічних іонів, згідно якій за допомогою різних реагентів проводили їх осадження і повне розділення. Пізніше були здійснені спроби розробити подібну схему для групового та індивідуального розділення органічних сполук. Однак, в результаті швидкого росту числа відомих органічних сполук ці розробки втратили своє практичне значення. Тепер більшість сучасних методів ідентифікації органічних речовин по їх розчинності можуть бути корисними при ідентифікації невідомої органічної сполуки, але їх слід розглядати лише як інформативні і попередні проби. В основу більшості методів закладена наступна класифікація розчинників.

1. Протонні розчинники (вода, нижчі одноатомні спирти, гліцерол, оцтова кислота, формамід, тощо) – це розчинники, які володіють як нуклеофільними, так і електрофільними властивостями, в результаті чого вони можуть сольватувати як аніони, так і катіони (див. рис. 1.3.1 та рис. 1.3.2).



**Рис. 1.3.1. Сольватування бромід-аніону.**

**Рис. 1.3.2. Сольватування катіону натрію**

Як правило, молекули такого роду розчинників є асоційовані внаслідок утворення водневих зв'язків.

2. Неполярні чи малополярні апротонні розчинники (чотирихлористий карбон, бензен, діоксан, хлороформ, діетиловий етер, піридин, тетрагідрофуран, тощо) – ці розчинники мають відносно низьку діелектричну проникність; деякі (діетиловий етер, діоксан, тетрагідро-фуран) володіють нуклеофільними властивостями.

3. Біполярні апротонні розчинники (ацетон, ацетальдегід, ацетонітрил, нітросполуки, диметилформахід, диметилсульфоксид, гекса-метилфосфорахід, тощо) – це розчинники, які мають відносно високу діелектричну проникність і ведуть себе подібно розчинникам другої групи, лише в них іонні асоціати утворюються в меншій мірі.

З практичної точки зору найбільш важливими є розчинники, які змішуються з водою.

В основі сучасних методів ідентифікації органічних речовин по їх розчинності лежить метод Штаудінгера, згідно з яким органічні сполуки розділяються на п'ять груп:

1. Сполуки, розчинні в діетиловому етері і нерозчинні у воді – сюди відносяться більшість органічних речовин, які мають, як кажуть “органічну природу” (вуглеводні, сполуки з довгим вуглеводневим ланцюгом).

2. Сполуки, розчинні як в діетиловому етері, так і у воді – відносяться сполуки змішаної “органічно-неорганічної природи”. Так, відомо, що діелектрична проникність нижчих спиртів лежить в інтервалі між діелектричними проникностями води і діетилового етеру. По цій причині вони можуть розчинити більшість сполук з “явно органічним характером”, а також деякі солі.

3. Сполуки, розчинні у воді і нерозчинні в діетиловому етері – відносяться сполуки з певним “неорганічним характером” (солі низькомолекулярних органічних кислот).

4. Сполуки, нерозчинні в діетиловому етері і у воді – до цієї групи відносяться високомолекулярні органічні сполуки, полікарбоніві кислоти, амідн кислот, нерозчинні у воді солі карбонівіх кислот.

5. Сюди відносяться кілька груп сполук, які розчинні в діетиловому етері, але розкладаються у воді (галогенангідриди карбонових кислот, органічні ізоціанати, тощо).

Для розчинних в діетиловому етері органічних сполук додаткову інформацію можна отримати після проведення проби на розчинність досліджуваного зразку в “реактивних” розчинниках. Сполуки основного характеру – розчинятимуться в 5 % соляній кислоті; сполуки кислого характеру в 5 % розчині лугу чи соди. Для дослідження нейтральних сполук можна використати в якості “реактивного” розчинника сульфатну чи концентровану ортофосфатну кислоти, які мають дуже високу діелектричну проникність – в розчин переходять середні і вищі спирти, альдегіди, метилкетони, аліциклічні кетони та етери.

Крім усіх вищерозглянутих класів органічних сполук, відомі речовини, які неможливо віднести до жодної з розглянутих п’яти груп (нітросполуки, азосполуки, сульфони, тощо). Ідентифікацію подібних органічних сполук проводять іншими методами.

#### ***1.4. Проби на нагрівання і спалювання.***

Найбільш простим та універсальним способом встановлення органічного характеру речовини являється їх нагрівання з концентрованою сульфатною чи хроматною кислотами. Органічні сполуки чорніють під дією концентрованої сульфатної кислоти чи переводять жовте забарвлення хроматної кислоти в зелене (внаслідок відновлення хрому (VI)).

При термічному розкладі деяких органічних сполук утворюються речовини з меншою молекулярною масою і характерними хімічними властивостями. Вони можуть мати неорганічний характер (гідрогенсульфід, ціанистий гідроген, тощо) чи органічний характер (мурашиний альдегід, метанол, оцтова кислота, тощо). Ці ж самі речовини можуть утворюватись при нагріванні досліджуваного зразку в присутності окисників (концентрована сульфатна чи хроматна кислоти, оксид купруму (II), тощо) або в присутності відновників (лужні чи лужно-земельні метали). Наприклад, сульфуровмісні органічні речовини можуть виділяти відповідно до характеру розкладу (окиснювальний чи відновлювальний) оксид сульфуру (IV) або гідрогенсульфід. Деякі речовини розкладаються з утворенням

летких альдегідів чи кислот, які можуть бути визначені в парах за допомогою простих реакцій. Продукти розкладу деяких органічних речовин наведені в таблиці 1.4.1.

Таблиця 1.4.1

**Характерні продукти відновлювального піролізу  
органічних речовин.**

Досліджувана сполука	Продукт розкладу					
	Кислота	Основа	HCN	(CN) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> CHO
Барбітурова кислота	+	+	+	-	-	-
Бензидин	-	+	+	-	-	-
Біурет	-	+	+	+	-	-
Цистін	-	+	-	-	+	-
Диметилгліоксим	-	-	+	+	-	-
<i>n,n'</i> -Діамінодифеніл- сульфон	+	-	+	-	-	-
Глюкоза	+	-	-	-	-	+
Гуанідину карбонат	-	+	+	+	-	-
Гідразобензен	-	+	+	-	-	-
Ізолейцин	-	+	+	-	-	-
Нітросо- <i>R</i> -сіль	+	+	-	-	+	-
Нітрохінолін	+	-	+	-	-	-
Полівініловий спирт	+	-	-	-	-	+
Родамін В	+	-	-	-	-	+
Сахарин	-	+	-	-	+	-
Тіосечовина	-	+	+	-	+	-

Загальна методика термічного розкладу заключається в наступному. Досліджуваний зразок поміщують у вузьку пробірку, отвір якої накривають фільтрувальним папером, змоченим розчином відповідного реагенту, а потім обережно нагрівають вміст пробірки. Слід відзначити, що вищеописаний розклад носить відновлювальний характер, який обумовлений присутністю Карбону і Гідрогену в досліджуваному зразку.

## РОЗДІЛ 2

### ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИЧНИХ КОНСТАНТ

Більшість фізичних властивостей органічних сполук (температури топлення та кипіння, показник заломлення, тощо) можна виразити чисельно, і тому дані, які характеризують ці властивості, називаються фізичними константами. Інші фізичні властивості, як, наприклад, поглинання чи розсіювання енергії випромінення різних довжин хвиль, дають спектр, який не лише характеризує дану молекулу, але і свідчить про присутність функціональних груп. З цих даних, хоч їх і виражають чисельно (як довжини хвиль чи діапазон змін довжин хвиль), не можна отримати фізичні константи в прийнятому значенні цього слова, і тому вони не розглядатимуться в цьому розділі.

Чисельні значення фізичних констант, отримані для чистих речовин і співставлені з літературними даними, можна використати для більш менш надійної ідентифікації речовини.

Як зазначалось вище, індивідуальні органічні речовини краще характеризуються фізичними властивостями, ніж хімічними. Однак, однієї фізичної константи часто недостатньо для ідентифікації сполуки, ось чому визначення деяких її хімічних властивостей також суттєве. З іншого боку, якщо відомо кілька властивостей досліджуваного зразка (наприклад, дані якісного аналізу, попередні проби, тощо), а завдання заключається в тому, щоб надійно ідентифікувати досліджувану сполуку, деколи достатньо точно визначити одну з фізичних констант.

Фізичні константи можна використати для ідентифікації невідомих органічних речовин, а також для визначення чистоти досліджуваного зразка. Вони часто більш чутливі до присутності домішок, ніж хімічні реакції. Так, наприклад, при очистці речовини досягнення постійного значення фізичної константи (яке можна визначити з високою точністю) свідчить про те, що речовина достатньо чиста.

При використанні фізичних констант для ідентифікації речовин мають виконуватись наступні вимоги:

1. Отримання точних, відтворюваних і надійних значень.
2. Придатність для дослідження великої кількості речовин.

3. Суттєва різниця в чисельних значеннях констант різних речовин.

4. Наявність літературних даних.

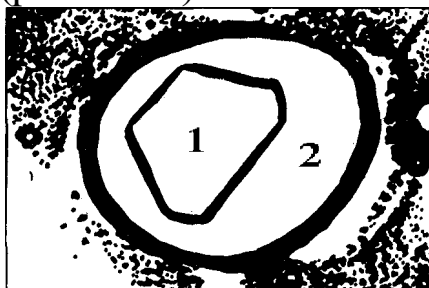
5. Простота апаратури і невеликі витрати часу на виміри.

Усі ці вимоги виконуються при визначеннях температур топлення й кипіння твердих та рідких речовин. Ось чому, визначення саме цих фізичних констант найбільш широко застосовують для ідентифікації досліджуваних зразків.

### ***2.1. Визначення температури топлення.***

На практиці температурою топлення твердих органічних сполук являється температура, при якій кристали твердої речовини переходять у рідину (розплав). Теоретично температура топлення співпадає з температурою затвердіння (кристалізації), однак на значення останнього параметра часто впливає процес переохолодження, тому значення температури затвердіння може бути на кілька градусів нижче температури топлення.

Згідно більш строгому визначенню, температура топлення – це температура, при якій тверда й рідка фази знаходяться в рівновазі одна з одною (рис. 2.1.1).



**Рисунок 2.1.1. Вигляд досліджуваного зразка під час топлення.**

*1. Кристал; 2. Розплав.*

Так як рівноважну температуру можна виміряти лише для відносно великих кристалів досліджуваного зразка за допомогою складної методики, на практиці використовують методи виміру температури системи, близької до рівноважного стану (як правило, відхилення від рівноважного значення не перевищує 0.5 °C).

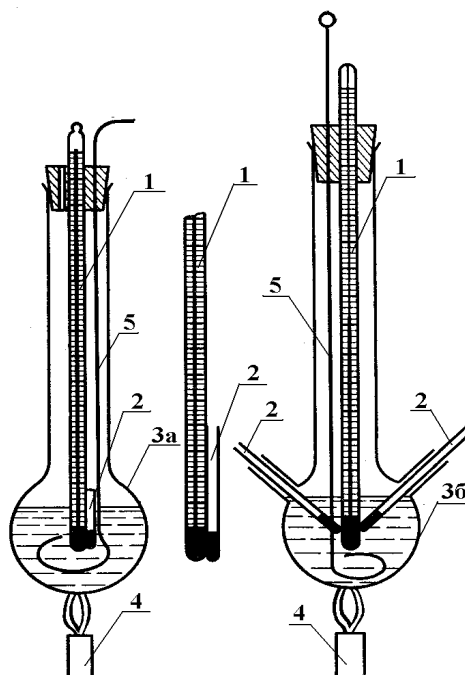
На точність виміру температури топлення впливає швидкість нагрівання. Для точного вимірювання цієї фізичної константи потрібно помістити термометр (чи термопару) у

досліджуваний зразок. Однак для цього потрібно мати в наявності велику кількість досліджуваного зразка (кілька грам речовини) і нагрівання потрібно проводити дуже повільно, але так, щоб теплота топлення швидко передавалась усій речовині. Одночасне виконання цих вимог, тобто, повільне нагрівання та ефективний перенос великої кількості теплоти за одиницю час, досить важко здійснити. Крім цього, рідко коли на практиці є в наявності кілька грам речовини для визначення температури топлення. Слід відзначити, що на точність вимірювання певний вплив має також повітря, яке міститься між кристалами, і яке завдяки своїй теплоізолюючій властивості сповільнює процес переносу теплоти. Тобто, при нагріванні ємності ззовні топлення речовини починається біля стінок цієї ємності, а весь процес топлення відбувається протягом певного інтервалу часу.

Відмічені вище труднощі при визначенні температури топлення, які виникають при передачі теплоти топлення, відсутні при використанні зразків невеликих розмірів (біля 1 мг). В цьому випадку теплота топлення досліджуваного зразку незрівнянно мала в порівнянні з теплоємністю усієї системи, тому термометр можна помістити не в речовину, а в безпосередній близькості до неї, тобто, в середовище з відповідною теплопровідністю. Для цього можна використати рідинну баню (використовують безбарвні, прозорі рідини, які можна нагрівати до 200-350 °C без кипіння чи суттєвого випаровування (парафін, силіконове масло, рідше сульфатну кислоту) чи металічний блок із висвердленими близько розташованими один до одного каналами.

### ***2.1.1. Визначення температури топлення в капілярі.***

Для препаративної органічної хімії точність виміру температур топлення старим методом "термометр-капіляр" як правило є достатньою (рис. 2.1.1.1).



**Рисунок 2.1.1.1. Прилади для визначення температури топлення.**

*1. Термометр. 2. Скляний капіляр із досліджуваним зразком. 3. Колба К'ельдаля (проста (а) та з боковими відростками (б) ), заповнена силіконовим маслом. 4. Нагрівач. 5. Механічна мішалка.*

Виміри проводять наступним чином. В тонкий скляний капіляр довжиною 20-30 мм і внутрішнім діаметром близько 1 мм поміщують до 1 мг розтертого в порошок досліджуваного зразку, так щоб на дні капіляру утворився компактний прошарок товщиною 2-4 мм. Необхідну набивку речовини можна досягнути, якщо капіляр кілька раз кинути в більш широку скляну трубку довжиною 0.5-1.0 м, поставлену вертикально на дерев'янну чи тверду гумову поверхню. Скло капіляру має бути хімічно стійким (разотерм чи пірекс), так як звичайне скло, яке містить багато натрію, при нагріванні може виділяти забруднення, які понижують температуру топлення. Суттєво також, щоб внутрішні стінки капіляру були чистими, тому капіляри, як правило, є одноразовими.



Таблиця 2.1.1

**Температури топлення деяких чистих речовин.**

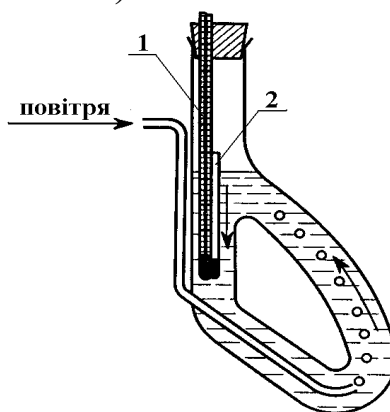
<b>Речовина</b>	<b>T<sub>топл</sub>, °C</b>	<b>Речовина</b>	<b>T<sub>топл</sub>, °C</b>
1-Ментол	41.6	Саліцилова кислота	157.0-158.0
Бензофенон	48.1	Янтарна кислота	182.7
4-Нітротолуен	51.8	Антрацен	214.8-215.0
Нафталін	80.04-80.25	Фталімід	233.5
Ванілін	81.1-81.6	Диметилглюксим	235.8
Ацетанілін	113.4-114.2	4-Нітробензенова кислота	240.0-241.0
Бензенова кислота	121.8-122.4	Фенолфталеїн	260.7-263.0
Сечовина	133.1-133.4	Анрахіон	285.0-286.0
Фенацетин	133.9-134.4	N,N-Діацетил-бензидин	317.0

Для попередніх вимірів використовують термометр із великим інтервалом температур (20-350 °C). При точних вимірах, коли вже відоме приблизне значення температури топлення, рекомендується використовувати термометр з більш вузьким інтервалом температур із поділками, які дозволяють робити відлік температури з точністю до 0.5 °C та оцінкою до 0.1 °C. При точних вимірах корисним є також калібрування термометру по чотирьом (п'яти) стандартним речовинам із відомими температурами топлення, деякі з яких наведені в таблиці 2.1.1.

Заповнений капіляр прикріплюють до термометру за допомогою тонкої дротинки (з інертного металу) так, щоб досліджуваний зразок мав безпосередній контакт з ртутною кулькою термометру (рис. 2.1.1.1 (а, б)). Термометр з капіляром поміщують в баню по можливості глибше, але так, щоб відкритий кінець капіляру знаходився вище рівня рідини, якою заповнена баня. Нагрівання можна проводити в колбі К'ельдаля ємністю 250-500 см<sup>3</sup>, на дві треті заповненою цією рідиною. Кулька термометру і досліджуваний зразок мають знаходитись в

геометричному центрі колби. Термометр закріплюють в горлі колби за допомогою коркової (гумової) пробки, в якій є ще один отвір для стержня мішалки й виходу повітря під час нагрівання. Колбу закріплюють і нагрівають на мікрогорілці зі швидкістю  $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ . Якщо температура топлення досліджуваного зразку висока, то спочатку швидкість нагріву може бути високою, однак при температурі на  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  нижче температури топлення швидкість нагріву потрібно понизити до  $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  чи краще до  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ . При перемішуванні рідини в бані спостерігають за станом досліджуваного зразка в капілярі. Коли кристали руйнуються і розплав стане прозорим, записують температуру. Як правило це відбувається при температурі на  $0.5\text{-}1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  вище температури топлення. Однак, якщо термометр відкалібрований по стандартним речовинам у тих же умовах, можна отримати більш точне значення. Після того як речовина після охолодження затвердіє, досліджуваний зразок не можна використовувати для повторного виміру, так як при цьому буде отримана інша (як правило більш низька) температура топлення. Для повторних вимірів потрібні нові досліджувані зразки.

При визначенні температури топлення в апараті Тіле перемішування рідини здійснюється за рахунок конвекції, викликаній нагріванням, чи при пропусканні через неї маленьких бульбашок повітря (рис. 2.1.1.2).

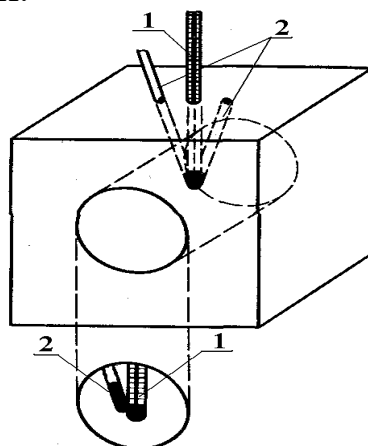


**Рисунок 2.1.1.2. Прилад Тіле для визначення температур топлення з використанням перемішування повітрям.**

*1. Термометр. 2. Скляний капіляр із досліджуваним зразком.*

Модифікований апарат Тіле оздоблений електричним нагрівачем і температуру топлення можна встановити з точністю  $\pm 0.1$  °С.

Принцип спостереження процесу топлення відразу у двох капілярах (аналогічно приладу, зображеному на рис. 2.1.1.1 (б)) використовується в приладі (рис. 2.1.1.3), в якому з кулькою контактують два капіляри.



**Рисунок 2.1.1.3. Металічний блок з міді чи алюмінію з термометром (1) та капіляром із досліджуваним зразком (2).**

При визначенні температури топлення за станом речовини спостерігають через отвір у металічному блоці і відмічають температуру, при якій досліджуваний зразок стає прозорим.

Загальна причина помилок розглянутих вище методів заключається в тому, що момент топлення і покази термометру спостерігаються роздільно. В запропонованих нещодавно приладах використовується оптичний пристрій, який проектує зображення шкали термометру поряд з капіляром.

Замість термометрів можна використовувати більш затратні термопари та терморезистори, а температури топлення встановлювати по показам мілівольтметра з каліброваною шкалою. Однак ці пристрої не мають суттєвих переваг перед традиційними термометрами, наповненими ртуттю.

### ***2.1.2. Визначення температури топлення за допомогою мікроскопу з нагрівним предметним столиком.***

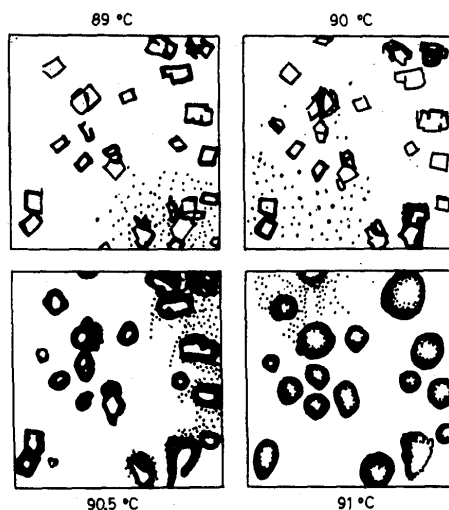
Загальним недоліком вищеописаних методів є відносно великий розмір досліджуваного зразка. Крім того, момент топлення спостерігають через шар рідини в бані, стінки капіляру

і саму масу кристалів, що, звичайно, утруднює точне його визначення. З огляду на це, були розроблені методи, які дозволяють бачити топлення окремих кристалів, тобто, спостерігати рівновагу між твердою та рідкою фазами, а також характерні зміни форми кристалу під час нагріву до температури топлення. Форму кристалу легко роздивитись під мікроскопом з 50-100- кратним збільшенням, використовуючи предметний столик, який можна повільно нагрівати до потрібної температури.

Вказаним вище вимогам задовольняє мікроскоп із нагрівним предметним столиком, сконструйованим Кофлером, в якому металічний блок нагрівається електричним нагрівачем. Досліджуваний зразок поміщують в скляну камеру з доброю теплоізоляцією на гарячий столик (металічний блок) мікроскопу, який має отвір для проходження відбитого від дзеркала світла. Термометр поміщують в отвір на другому боці металічного блоку так, щоб він знаходився в тій його частині, яка має таку ж температуру, як і кристали на предметному склі мікроскопу. Тепер створено досконаліший варіант приладу Кофлера, в якому зображення стовпчика ртуті проектується спеціальною оптичною системою поряд із зображенням кристалу, причому значення температури й процес топлення можна спостерігати одночасно.

Для таких вимірів потрібно всього кілька кристалів (1-2 мкг) речовини. Бажано, щоб були в наявності як великі, так і малі кристали. Кристали спостерігають при 50-80- кратному збільшенні; причому, за допомогою реостату можна дуже повільно підвищувати температуру і підтримувати її постійною в межах 1-2 °С (коли нагрів і тепловіддача приладу збалансовані). Як правило швидкість нагріву поблизу температури топлення складає 4 °С/хв.

Температура топлення невидимих неозброєними оком дуже мілких кристалів органічної речовини на кілька градусів нижче (на 1-2 °С) істинної температури топлення (чи сублімації). При топленні цих кристалів поле мікроскопу стає мутним, що обумовлено появою практично невидимих крапель (див. рис. 2.1.2.1).



**Рис 2.1.2.1. Топлення анестезину (етилового естеру *n*-аміно-бензенової кислоти) на нагрівному столику.**

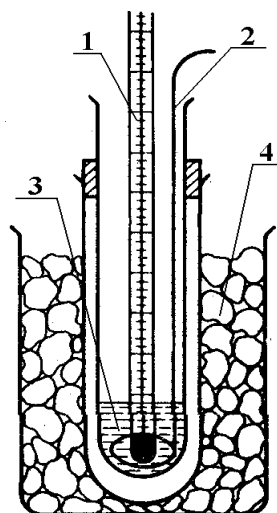
Температуру, при якій мілкі кристали перетворюються в краплі, приймають за температуру топлення. При цьому ребра й кути кристалів середнього розміру починають плавитись, в той час як великі кристали не змінюються. Цим методом температуру топлення анестезину ( $T_{\text{топл}} = 90.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) можна визначити з точністю до  $0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$  (див. рис. 2.1.2.1). При температурі, на  $0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$  вищій за температуру топлення, усі кристали перетворюються в краплі. Рівновага між кристалами і розплавом встановлюється при  $90.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ , і якщо далі дуже повільно підвищувати температуру, в більших краплях розплаву можна ще побачити тверді часточки (див. рис. 2.1.1).

Слід відзначити, що метод оснований на використанні мікроскопу з нагрівним столиком (як і капілярний метод), зручно використовувати для контролю чистоти органічних сполук. Як правило, температура топлення забрудненої сполуки нижче, ніж чистої речовини, причому топлення відбувається у широкому інтервалі температур (це справедливо лише для тих систем, в яких досліджувана речовина не утворює з домішками твердих розчинів – у протилежному випадку може спостерігатись підвищення температури топлення, якщо домішка має більш високу температуру топлення, ніж основна речовина).

## 2.2. Визначення температури затвердіння (кристалізації).

Теоретично температури топлення і затвердіння є однакові, але на практиці це не так. Теоретична температура затвердіння – це температура, при якій рідка речовина при охолодженні переходить у твердий (кристалічний) стан. Для деяких речовин практично ідентичні температури топлення і затвердіння можна виміряти, але для більшості органічних сполук температура затвердіння виявляється нижчою температури топлення, причому різниця інколи складає 5-8 °С. Це обумовлено явищем переохолодження. Так, переохолоджена рідина (розплав) затвердіває дуже швидко, що дозволяє більш чітко визначити температуру затвердіння в порівнянні з температурою топлення. Але це не означає, що температура затвердіння переохолодженої рідини представляє собою характеристичний параметр, оскільки ступінь переохолодження залежить від зовнішніх умов (наприклад, від швидкості охолодження, форми кристалів, тощо).

При наявності достатньої кількості досліджуваного зразку (4-5 г) температуру затвердіння визначають в приладі, зображеному на рис. 2.2.1.



**Рис. 2.2.1. Прилад для визначення температури затвердіння.**

1. Термометр. 2. Механічна мішалка. 3. Досліджувана речовина. 4. Ємність з охолоджувачем.

Для охолодження можна використовувати воду, суміш води і льоду, а також, якщо потрібна температура нижче 0 °С, суміш льоду й солі чи тверда вугільна кислота. Під час охолодження необхідне інтенсивне перемішування. Температурою затвердіння

рахують температуру, при якій рідина, яка була до цього світлою і прозорою, стає мутною із-за появи мілких кристалів.

Для визначення температури затвердіння можна також використати капілярну техніку, але, так як у цьому випадку перемішування досліджуваного зразка неможливе, то капілярним методом можна встановити лише температуру затвердіння переохолодженої рідини.

Слід відзначити, що із-за явища переохолодження температуру затвердіння в основному визначають для жирів, масел, воску, тобто речовин, які мають дуже широкий інтервал температур топлення, який часто неможливо точно визначити (температуру затвердіння ж легко можна спостерігати по помутнінню рідини); точність таких вимірів достатня для технічних цілей.

### **2.3. Визначення температури кипіння.**

Температура кипіння являється важливою характеристичною фізичною константою в першу чергу для органічних речовин, які є рідинами при кімнатній температурі. Крім цього, температура кипіння являється характеристикою також і для твердих речовин. Речовини, які здатні до сублімації, характеризуються температурою сублімації при атмосферному тиску.

Рідина випаровується з поверхні при всіх температурах. Пара, яка при цьому утворюється в замкненому просторі, створює певний тиск, який називають *тиском пари* або *тиском насиченої пари* (тобто, рівноважний тиск пари, який залежить від температури, а не від об'єму ємності). При підвищенні температури тиск пари зростає експоненціально. Логарифм величини тиску насиченої пари ( $p$ ) лінійно залежить від оберненої абсолютної температури ( $T$ ):

$$\lg(p) = -\frac{A}{T} + B \quad 2.3.1$$

$A$ ,  $B$  – константи, які специфічні для даної речовини і не залежить від температури в певному інтервалі.

При нагріванні тиск парів зростає до тих пір, поки не стане рівним зовнішньому тиску і не почнеться випаровування в масі

рідини з утворенням бульбашок парів. При цій температурі рідина починає кипіти.

Таким чином, температура кипіння – це температура, при якій тиск парів рідини рівний зовнішньому тиску.

Так як тиск пари залежить від температури, то температура кипіння також залежить від зовнішнього тиску. Чим вищий зовнішній тиск, тим вища температура кипіння, і навпаки. Температура кипіння при тиску  $10^5$  Па ( $\approx 750$  мм рт.ст.) називається "нормальною" температурою кипіння. Якщо температуру кипіння визначають при тиску, відмінному від атмосферного, то цей тиск наводять у дужках після температури кипіння. Температури кипіння при зниженому тиску визначають, головним чином, для речовин, які при нагріванні розкладаються скоріше, ніж буде досягнута нормальна температура кипіння.

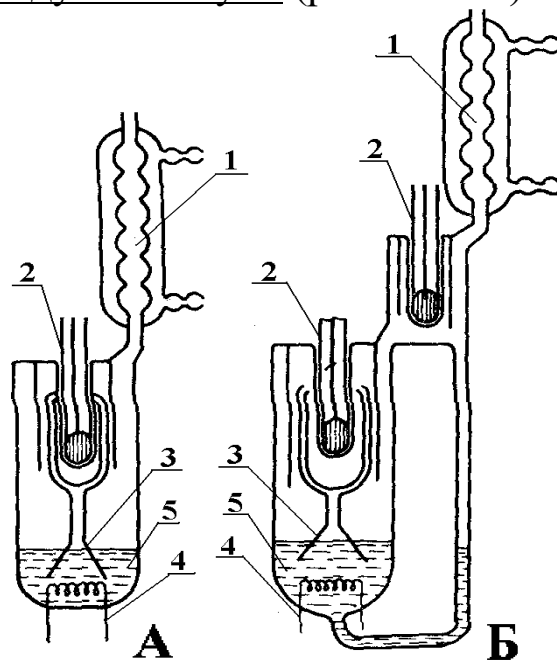
Крім тиску, температура кипіння залежить також від перегрівання рідини, яке можна пояснити наступним чином. Бульбашки, які спочатку утворюються в масі рідини при досягненні температури кипіння, дуже малі, тому їх поверхня має велику кривизну. Над такою ввігнутою поверхнею тиск парів (внутрішній) є меншим, ніж над плоскою чи менш ввігнутою (якщо рідина змочує стінки ємності). Так як тиск парів на поверхню бульбашок суттєво нижчий від зовнішнього тиску, бульбашки не збільшуються і кипіння не відбувається, навіть якщо досягнута температура кипіння. При подальшому підвищенні температури тиск парів на поверхню бульбашок стає рівним зовнішньому тиску, і відразу ж починається кипіння. При цьому температура рідини знижується до "нормальної" температури кипіння (точніше до величини більш низької, ніж температура кипіння) за рахунок відводу тепла при швидкому випаровуванні. Цей процес багаторазово повторюється, що призводить до кипіння "із поштовхами". Таке нерівномірне кипіння у свою чергу призводить не лише до помилкового визначення температури кипіння, але й до вихлюпування рідини з ємності. Для запобігання явищу перегрівання кип'ятіння проводять в присутності газів, розчинених в рідині (в рідину вводять повітря чи інертний газ через капіляр) чи в присутності невеликих твердих пористих частинок (пемза, порцеляна, тощо), які містять в своїх порах повітря.



### 2.3.1. Визначення температури кипіння макрокількостей речовин методом дистиляції.

Із-за негативного впливу явища перегрівання при визначенні температури кипіння температуру рідини не вимірюють. З іншого боку, температура парів рідини не завжди рівна температурі кипіння, так як простір, який є вище рівня рідини, може перегрітись за рахунок тепла нагрівача і стінок ємності, температура яких завжди вища температури кипіння.

Для того, щоб точно виміряти температуру кипіння рівномірно киплячої рідини, кульку термометру потрібно помістити на 1-2 см вище рівня рідини. Краплі не мають попадати на кульку термометру безпосередньо з рідини, тому рідина має кипіти спокійно. Ці умови виконуються при використанні приладу Кольбаума (рис. 2.3.1.1).



**Рис. 2.3.1.1. Прилад Кольбаума для визначення температури кипіння.**

*А – Простий прилад; Б – Диференційний прилад: 1 – холодильник; 2 – термометр; 3 – насадка для відводу парів; 4 – нагрівач; 5 – досліджувана рідина.*

Колба Кольбаума (використовується у диференційному приладі) має конструкцію, яка запобігає від розбризкування, причому верхня частина приладу не має перегріватись. Здебільшого використовують електричні нагрівачі з великою

площиною і з відносно низькою температурою нагріву. Правильно встановлений термометр вимірює температуру "вологого пару", яка співпадає з температурою кипіння.

При точних вимірюваннях рекомендується проводити калібрування по стандартним речовинам у тих же умовах. Кілька стандартних речовин, які використовують із цією метою, наведені в таблиці 2.3.1.1.

*Таблиця 2.3.1.1*

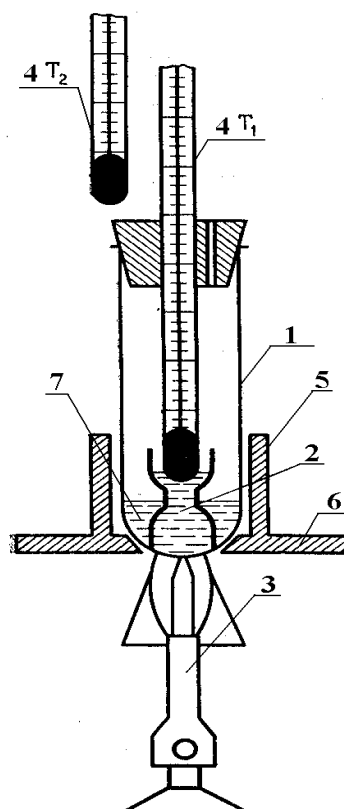
**Речовини, які використовуються для калібрування термометрів, при визначенні температури кипіння.**

<b>Речовина</b>	<b>Температура кипіння, °С</b>	<b>Речовина</b>	<b>Температура кипіння, °С</b>
Брометан	38.40	Анілін	184.40
Ацетон	56.11	Метилбензоат	199.50
Хлороформ	61.27	Нітробензен	210.85
Тетрахлорид карбону	76.75	Метилсаліцилат	222.95
Бензен	80.10	<i>n</i> -Нітротолуен	238.30
Толуен	110.62	Дифенілметан	264.40
Хлоробензен	131.84	$\alpha$ -Бромонафталін	281.20
Бромобензен	156.15	Бензофенон	306.10

Замість термометрів можна використовувати термопари чи терморезистори, але вони обов'язково потребують калібрування, і їх точність не перевищує точності звичайних термометрів.

### **2.3.2. Визначення температури кипіння напів-мікрокількостей речовин.**

Якщо в розпорядженні є всього 2-3 мл досліджуваного зразка, температуру кипіння визначають на приладі, зображеному на рис. 2.3.2.1.



**Рис. 2.3.2.1. Напів-мікроприлад для визначення температури кипіння.**

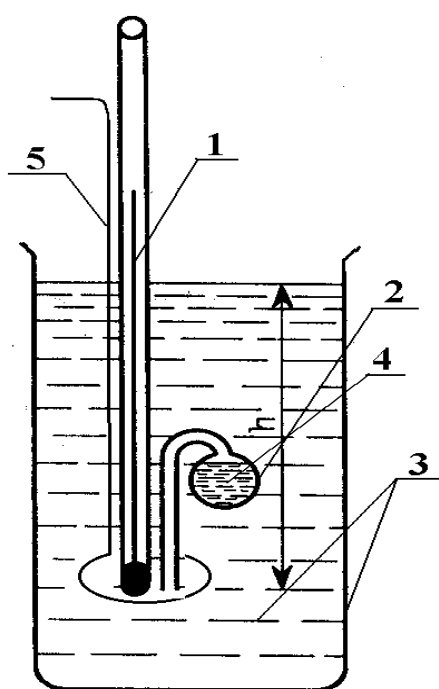
*1. Пробірка. 2. Вкладиш. 3. Мікрогорілка. 4. Термо-метри ( $T_1$ ) і ( $T_2$ ). 5. Тримач. 6. Азбестова плита з отвором. 7. Досліджувана рідина.*

Дослідження проводять у пробірці (1) (внутрішній діаметр біля 15 мм, довжина 150 мм), в яку поміщують маленький вкладиш у формі здвоєної чаші (2) (більший діаметр 8 мм, менший діаметр 2 мм, висота біля 15 мм). Пробірку закріплюють в металічному тримачі (5), встановлюють на азбестовій плиті (6) з отвором посередині (діаметр біля 5 мм). Під отвором розміщують мікрогорілку (3). В отвір пробки, яка закриває пробірку (1), вставляють термометр ( $T_1$ ) так, щоб він досягав верхньої чаші вкладишу (2), не торкаючись стінок чи дна. Термометром ( $T_2$ ) вимірюють температуру навколишнього середовища, яка дозволяє розрахувати поправку.

Як правило, термометром ( $T_2$ ) користуються при дуже точних вимірах, а в повсякденній роботі можна обійтись без нього. Пробірку (1) заповнюють досліджуваною рідиною (7) так, щоб вона доходила до вузької частини вкладишу (2) (для цього необхідно біля 2-3 мл рідини). Дно пробірки (1) нагрівають

мікрогорілкою (3) до слабкого кипіння рідини (7), при цьому термометр ( $T_1$ ) фіксує температуру “вологого пару”. При низькій (нижче 100 °С) температурі кипіння досліджуваної рідини (7) верхню частину пробірки (1), виступаючу із тримача (5), обгортають вологим фільтрувальним папером. Покази термометру ( $T_1$ ) записують через 1-2 хв після початку кипіння. Для того, щоб кипіння було рівномірним на дно пробірки кидають шматочки пемзи чи порцеляни.

Для визначення температур кипіння зразків ще меншого об'єму (0.1-0.5 мл) зручним є колбочний метод Сміта-Мензіса (рис. 2.3.2.2).



**Рис. 2.3.2.2. Прилад Сміта-Мензіса.**

1. Термометр. 2. Капілярна трубка з кулькою. 3. Ємність із рідиною нагрівної бані. 4. Досліджувана рідина. 5. Мішалка.

На кінці капілярної трубки (2) довжиною 30-40 мм видувають скляну кульку діаметром біля 10 мм. Кульку згибають так, як показано на рис. 2.3.2.2. В кульку поміщують біля 0.1-0.5 мл досліджуваного зразку (4), прикріплюють її до термометру (1), і поміщують в рідинну баню (3). Перед початком вимірів визначають висоту ( $h$ ) між відкритим кінцем капіляру (2) та рівнем рідини в бані. Нагрівання починають повільно, перемішуючи рідину в бані мішалкою (5). При цьому повітря

витісняється із кульки (2) у вигляді великих бульбашок. При температурі кипіння досліджуваної рідини (4) замість великих бульбашок повітря pojawiaються невеликі бульбашки парів речовини (4), які піднімаються ввєрх через рідину бані (3), якщо досліджувана речовина (4) в ній нерозчинна.

Потім нагрівання припиняють чи зменшують і записують температуру, при якій припиняється виділення бульбашок парів досліджуваної речовини (4). Це дає температуру кипіння при тиску ( $p$ ) у кульці (2), який вище зовнішнього тиску ( $p_0$ ) на величину тиску, що створює шар рідини в бані (3) висотою ( $h$ ), і розраховується згідно формулі:

$$p = p_0 + \frac{h \cdot \rho}{13.6} \quad \text{2.3.2.1}$$

$h$  – висота між відкритим кінцем капіляру та рівнем рідини в бані (у мм);

$\rho$  – густина рідини в бані (г/мл);

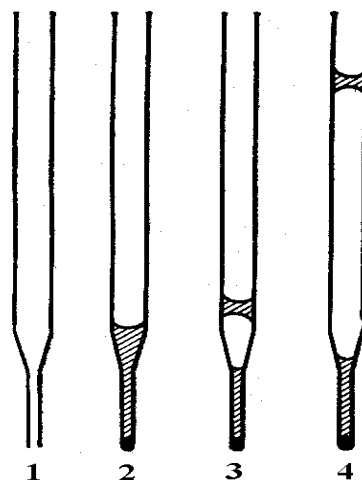
$p_0$  – зовнішній тиск (у мм рт.ст.);

$p$  – реальний тиск в капілярі (у мм рт.ст.).

### **2.3.3. Визначення температури кипіння мікрокількостей речовини.**

Коли в розпорядженні дослідника є менше 0.1 мл речовини, для визначення температури кипіння слід скористатись одним із мікрометодів, які розроблені для цього. Точність вимірів температури кипіння мікрокількостей речовини, які основані на спостереженнях за явищами, що викликані киплячим досліджуваним зразком, як правило не нижче, ніж при визначеннях макро- чи напівмікрокількостей. З простих методів широко використовуються методи Еміха та Сиволобова.

Метод Еміха оснований на тому, що при температурі кипіння тиск парів рідини раптово зростає, що в свою чергу змушує переміщуватись краплю досліджуваного зразка, яка знаходиться в рідкому стані.

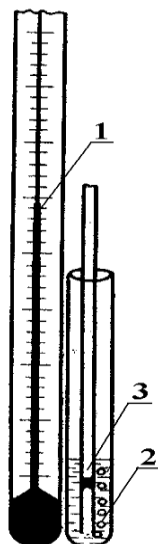


**Рис. 2.3.3.1. Капіляри Еміха для визначення температури кипіння мікрокількостей речовини.**

*1. Пустий капіляр. 2. Заповнений і запаяний капіляр. 3. Капіляр із бульбашкою повітря. 4. Положення краплі при температурі кипіння.*

Так, в капіляр з вузьким кінцем довжиною 70-80 мм і внутрішнім діаметром 0.5-1.0 мм (рис. 2.3.3.1 (1)) втягують близько 10-20 мкл рідини на 5-6 мм (рис. 2.3.3.1 (2)) і, утримуючи капіляр у горизонтальному положенні, швидко запаяють вузький кінець. В цьому випадку між краплею і запаяним кінцем появляється небагато повітря (рис. 2.3.3.1 (3)). Капіляр прикріплюють до термометру і поміщують в баню так, щоб біля 15-20 мм трубки виступало над рівнем рідини в бані. При повільному нагріванні настає такий момент, коли рідка крапля в капілярі раптово піднімається до рівня рідини в бані (рис. 2.3.3.1 (4)). Температуру, при якій це відбувається, рахують температурою кипіння. Слід відзначити, що при охолодженні крапля опускається на дно капіляру, після чого дослідження можна повторити.

В методі Сиволобова фактично вимірюють температуру конденсації парів, яка співпадає з температурою кипіння в умовах проведення експерименту.



**Рис. 2.3.3.2. Прилад Сиволобова для визначення температури кипіння мікрокількостей речовини.**

*1. Термометр. 2. Мікропробірка з досліджуваним зразком. 3. Запаяний усередині капіляр.*

В мікропробірку (2) довжиною 70-80 мм і внутрішнім діаметром 2-4 мм поміщують кілька мікролітрів досліджуваного зразку так, щоб утворився шар товщиною біля 10-15 мм (рис. 2.3.3.2). В цю мікропробірку (2) вставляють капіляр (3) (довжина 100 мм, внутрішній діаметр 0.5 мм, зовнішній 1 мм), запаяний усередині на відстані 5-7 мм від кінця. Мікропробірку (2) із досліджуваним зразком прикріплюють до термометру (1), поміщують у баню так, щоб отвір мікропробірки (2) знаходився над рівнем рідини бані, і починають нагрівання. Для попередження швидкого вскипування рідини нагрівання поблизу температури кипіння слід проводити повільно (3-4 °С/хв). Спочатку із капіляру (3) виходять бульбашки повітря, потім після досягнення температури кипіння від кінця капіляру (3) починають підніматись бульбашки парів досліджуваного зразку. При зниженні температури, спостерігаючи за кінцем капіляру (3) і показами термометру (1), фіксують температуру в момент, коли виділення бульбашок парів закінчується і рідкий зразок починає проникати всередину капіляру (3), де із-за конденсації парів створюється понижений тиск. Досвід показує, що закінчення виділення бульбашок і проникнення рідини в капіляр

відбувається в температурному інтервалі 1 °С, який відповідає температурі кипіння досліджуваного зразка. Слід відзначити, що метод Сиволобова зручний для визначення температур кипіння при тисках, нижчих за атмосферний. В цьому випадку відкритий кінець мікропробірки (2) через шліф з'єднують із манометром і вакуумною помпою. Як правило, використовують тиск не нижче 1500-2000 Па (10-15 мм рт.ст.), так як при більш низьких тисках залежність температури кипіння від тиску має невизначений характер.

#### **2.4. Визначення густини.**

Густина рідин може бути визначена легко, просто й швидко. Величини густини наведені в довідниках для більшості рідин і деяких твердих речовин. Так як уже в ХІХ сторіччі навчилися відносно точно визначати густину і на цю характеристику слабо впливають домішки, то старі дані є достатньо надійними.

“Абсолютна” густина – це маса речовини в одиниці об'єму, тоді як питома вага – це вага речовини в одиниці об'єму, тобто, при розрахунку питомої ваги треба враховувати сталу гравітаційного прискорення (g):

$$\text{Питома вага} = \frac{m_0 \cdot g}{V} \cdot 10^3 \text{ Н / м}^3 \quad \mathbf{2.4.1}$$

Відносна густина – це відношення абсолютних густин двох тіл і являється безрозмірною величиною:

$$\rho_{t,v} = \rho_t / \rho_{v,t} \quad \mathbf{2.4.2}$$

Так як маси двох тіл однакового об'єму дають таке ж відношення, як і їх, абсолютні густини, то відносну густину можна виразити через маси рівного об'єму:

$$\rho_{t,v} = \frac{m_0}{m_{v,t}} \quad \mathbf{2.4.3}$$

Зв'язок між абсолютною й відносною густиною описується наступним виразом:

$$\rho_t = \rho_{t,v} \cdot \rho_{v,t} = \frac{m_0}{m_{v,t}} \cdot \rho_{v,t} \quad \mathbf{2.4.4}$$



В формулах (2.4.1-2.4.4) використані наступні умовні позначення:

$\rho_{v,t}$  - “абсолютна” густина еталонної речовини при температурі  $t$ , °С;

$m_{v,t}$  – маса еталонної речовини об’єму  $V$ ;

$\rho_{t,v}$  – відносна густина;

$\rho_t$  – “абсолютна” густина досліджуваного зразку при температурі  $t$ , °С;

$m_0$  – маса досліджуваного зразку об’єму  $V$ .

Слід відзначити, що в органічній хімії еталонною речовиною є вода при 4 °С, відносна густина якої при цій температурі практично рівна абсолютній густині. Тобто, якщо в довіднику після густини не вказано температуру, при якій її вимірювали, то слід відносити температуру визначення цієї густини до 4 °С.

#### **2.4.1. Визначення густини рідин.**

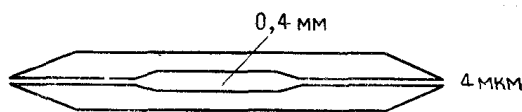
В основі методів визначення густини рідини лежить або гідростатичний принцип, або застосування пікнометру.

Якщо в наявності є достатня кількість рідини (200-500 мл), то густину можна швидко виміряти ареометром – спочатку із широкою межою виміру, а потім з інтервалом значень густини 0.1-0.2 г/мл, що дозволяє визначити густину з точністю до 0.001 г/мл. Ареометри використовують сумісно з термометром, і температуру досліджуваного зразку потрібно приводити до температури калібрування ареометру. Слід відзначити, що густина органічних речовин в залежності від температури змінюється нерівномірно, і тому для переводу значень густини, отриманих при інших температурах, необхідні спеціальні таблиці, складені для даної рідини.

Використання пікнометрів дозволяє більш точно виміряти густину, як рідких, так і твердих речовин. Спочатку визначають масу сухого порожнього пікнометру, потім його заповнюють водою до мітки і знову зважують. Ця процедура дає “водне значення” пікнометру. Потім з пікнометру виливають воду, висушують і заповнюють до мітки досліджуваною рідиною при тій же температурі, яку мала вода при попередньому зважуванні. Слід зауважити, що пікнометр потрібно висушувати без

нагрівання, тобто, після досліду з водою пікнометр бажано сполоснути етанолом, потім діетиловим етером і пари останнього видалити продуванням повітря. Пікнометр з досліджуваним зразком зважують із отриманого значення віднімають масу порожнього пікнометра, а отриману різницю ділять на значення, отримане для пікнометру з водою. В результаті визначають відносну густину досліджуваного зразку. Для того, щоб розрахувати абсолютну густину, знайдені маси потрібно привести до значень для вакууму, використовуючи відповідні фактори перерахунку. На практиці цю процедуру не проводять, так як максимальна похибка складає менше 0.1 %, і тому густину досліджуваного зразка розраховують згідно формули (2.4.4), використовуючи довідник для знаходження густини води при різних температурах.

Якщо у наявності є менше 2-5 мл досліджуваного зразку, то для визначення густини використовують капілярний пікнометр Клемо і Мак-Квілена (див. рис. 2.4.1.1).



**Рис. 2.4.1.1. Мікропікнометр Клемо і Мак-Квілена.**

Так, капілярний мікропікнометр Клемо і Мак-Квілена має ємкість менше 1 мл, довжину кілька сантиметрів, діаметр внутрішньої трубки 0.4 мм, а діаметр капіляру по обидва кінці становить 4 мкм. В таких вузьких капілярах випаровування не відбувається. Мінімальна кількість речовини для визначення густини становить 2 мг; точність вимірів становить до 0.001 г/мл.

#### **2.4.2. Визначення густини твердих речовин.**

Визначення густини твердих речовин за допомогою пікнометрів є надійними лише в тих випадках, коли вдається із досліджуваного зразка виготовити великі кристали чи кульки, які вільні від включень повітря, що на практиці зробити дуже важко. В зв'язку з цим частіше використовують більш точний і надійний метод флотації, який полягає у тому, що частинки твердої речовини спливають у рідині, яка має однакову з нею густину.

При роботі з нерозчинними у воді органічними речовинами в якості рідин рекомендують розчин йодидів меркурію (II) і калію

чи перхлорату плюмбуму (II). Так, насичений (78 %-ний) розчин перхлорату плюмбу-му (II) має густину 2.6 г/мл при 15 °С, і тому він придатний для визначення густини майже усіх органічних сполук. В ході дослідження цей розчин розбавляють водою до тих пір, поки досліджуваний зразок не почне спливати, а потім густину цієї рідини визначають за допомогою пікнометру. Таким чином, отримані результати в основному мають таку ж точність як і при пікнометричному визначенні густини рідин.

### 2.5. Рефрактометрія.

Визначення показника заломлення здійснюється швидко й точно, однак при використанні його для характеристики органічних речовин потрібно враховувати вплив домішок на вимірювану величину. Так як показники заломлення відомі для багатьох органічних речовин, то за допомогою рефрактометрії можна проводити ідентифікацію і контролювати чистоту цих речовин. Так, відомо, що коли промінь світла проходить через границю між двома прозорими середовищами (вакуум, повітря чи ін-ший газ, рідина, тверде тіло), які мають різні оптичні властивості, його напрям, як правило, змінюється. Ступінь відхилення від першопочаткового напрямку падаючого проміння називається заломленням чи рефракцією, яка характеризується показником заломлення. Якщо промінь світла виходить із вакууму, то вимірюється абсолютний показник заломлення: так, коли кут падіння позначити через (a), кут заломлення через (b), то:

$$n_{abc} = \frac{\sin(a)}{\sin(b)} \quad 2.5.1$$

Відносний показник заломлення рівний відношенню двох абсолютних показників заломлення:

$$n_{відн} = \frac{n_{2abc}}{n_{1abc}} \quad 2.5.2$$

$n_{1abc}$  – абсолютний показник заломлення в середовищі з меншою рефракцією (наприклад, 1.00029 для повітря);

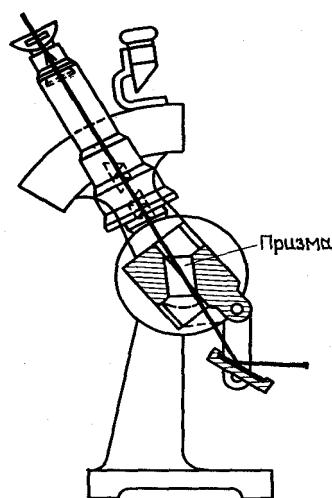
$n_{2abc}$  – абсолютний показник заломлення в середовищі з більшою рефракцією (наприклад, органічної речовини).

Так, якщо відоме значення  $n_{1\text{абс}}$ , то, виміривши  $n_{\text{відн}}$ , можна розрахувати  $n_{2\text{абс}}$  або, якщо знехтувати рефракцією повітря, то  $n_{\text{відн}} \approx n_{2\text{абс}}$ .

На практиці в якості середовища з відомим показником заломлення ( $n_{1\text{абс}}$ ) використовують скло, із якого світловий промінь попадає на досліджуваний зразок. При необхідності напрямком променю можна міняти.

Слід зауважити, що рефракція залежить не лише від природи досліджуваного зразка, але і від температури та довжини хвилі світла. Ці параметри слід враховувати при посилянні на показник заломлення. Значення показників заломлення, які наведені в довідниках, як правило отримані при  $15\text{ }^\circ\text{C}$  (подається верхнім індексом) з використанням жовтого світла натрієвої лампи (позначається індексом "D"). Наприклад, показник заломлення для чотирихлористого карбону  $n_D^{15}=1.4631$ .

Для виміру рефракцій рідин, жирів, газів використовують рефрактометри Аббе (див. рис. 2.5.1).



**Рис. 2.5.1. Схема рефрактометра Аббе.**

Рефракцію твердих речовин визначають лише опосередковано з великою затратою часу. На практиці частіше приходиться визначати рефракцію рідин і рідких жирів при температурі нижче  $100\text{ }^\circ\text{C}$  та органічних речовин з температурами топлення нижче  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Найбільш широке використання знайшли рефрактори Аббе й Пульфріха, які працюють по принципу повного відбиття і вимірюють граничний кут.

Рефрактометр Аббе (див. рис. 2.5.1) менш точний, ніж рефрактометр Пульфріха, але для нього необхідно всього кілька

мікролітрів досліджуваного зразка, тому він частіше використовується в лабораторній практиці. Так, досліджуваний зразок поміщують у зазор термостатної подвійної призми (товщина зазору біля 0.15 мм). Як правило, користуються білим світлом; розсіювання світла виключають за допомогою наявного у приладі компенсатору (дві призми Амічі) – таким чином, значення, які зчитуються зі шкали, відноситься до D- ліній Натрію. Показник заломлення в області між 1.3 та 1.7 можна виміряти з точністю до  $\pm 0.0002$  (точність рефрактометра Пульфріха в цій області досягає  $\pm 0.0001$ ).

Слід відзначити, що рефрактометри легко автоматизуються і широко використовуються в системах контролю за перебігом різних процесів. Для калібрування рефрактометрів використовують такі стандартні речовини, як: 2,2,4-триметилпентан ( $n_D^{20} = 1.39145$ ,  $n_D^{25} = 1.38898$ ); метилциклогексан ( $n_D^{20} = 1.42312$ ,  $n_D^{25} = 1.42058$ ); толуен ( $n_D^{20} = 1.49693$ ,  $n_D^{25} = 1.49413$ ); вода ( $n_D^{20} = 1.33299$ ,  $n_D^{25} = 1.33250$ ).

## 2.6. Визначення оптичного обертання.

Молекули, які містять асиметричні атоми Карбону, здатні обертати площину поляризованого світла. Речовини, які складаються з цих молекул, називаються оптично активними.

Визначення оптичного обертання не є універсальним методом дослідження, але це є єдиний метод, який дозволяє розрізнити енантіоморфні молекули.

Як правило оптичне обертання вимірюють у розчинах і при цьому визначають питоме обертання ( $[\alpha]$ ):

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c} \quad 2.6.1$$

$\alpha$  – кутове обертання;

$l$  – товщина шару рідини (дм);

$c$  – концентрація розчину (г/100 мл).

Слід відзначити, що чисельне значення питомого обертання має знак, а в дужках після нього вказується концентрація та розчинник: наприклад,  $[\alpha] = +33.2^\circ$  ( $c = 2$ , метанол).

Використовуючи величину молекулярного обертання ( $[M]$ ), можна порівнювати обертання речовин із різною молекулярною масою:

$$[M] = \frac{[\alpha] \cdot Mr}{100} \quad 2.6.2$$

Знаючи питоме обертання досліджуваного зразка, можна визначити концентрацію розчину. Наприклад, цим методом дуже точно визначають концентрацію цукру.

Оптичне обертання вимірюють поляриметрами, принцип роботи яких детально розглядається в лабораторному практикумі з фізичної хімії.

### **2.7. Визначення молекулярної маси.**

Молекулярна маса є однією з найбільш важливих фізичних характеристик органічних речовин. Її використовують як при ідентифікації, так і при вивченні структури невідомої сполуки.

Молекулярна формула сполуки рахується правильною, якщо розрахована і знайдена молекулярні маси співпадають. При визначенні молекулярних мас до 100 одиниць складностей не зустрічається, особливо при невеликій кількості атомів Гідрогену в молекулі. Похибка більшості методів визначення молекулярних мас складає 1-2 %, тобто, молекулярна формула речовини може бути встановлена з точністю до  $\pm 1$  атом Гідрогену при наявності надійних даних елементного аналізу. Бажано проведення повного елементного аналізу (включаючи визначення Оксигену), щоб уникнути непомітних помилок, які можуть бути обумовлені сторонніми чинниками (присутність домішок, тощо).

Для визначення молекулярної маси існує кілька фізичних та фізико-хімічних методів, але ні один із них не можна використовувати як універсальний. При виборі методу перш за все потрібно виходити з порядку величини молекулярної маси, яка може знаходитись в межах від 100 до 1000000 одиниць. Крім цього, слід мати на увазі фізичний стан, леткість, температуру розкладу і розчинність досліджуваного зразка в різних органічних і неорганічних розчинниках.

Слід відзначити, що в даному посібнику не розглядатимуться методи визначення молекулярної маси шляхом виміру тиску пари над розчином, ебуліоскопічні та кріоскопічні методи, мас-спектрометрія і рентгеноструктурний аналіз, поскільки ці методи детально розглядаються на заняттях із фізичної хімії та з фізичних методів дослідження.

### ***2.7.1. Визначення густини пари.***

В теперішній час класичні методи Дюля, Гей-Люссака й Вант-Гоффа втратили своє значення; для мікро-(напівмікро-) визначень густини пари в основному користуються методом Маєра.

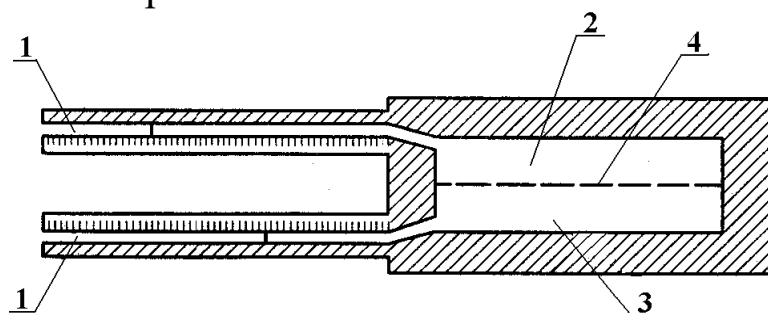
Метод Маєра оснований на швидкому випаровуванні відомої кількості леткого досліджуваного зразку в попередньо нагріту до відомої температури ємність з подальшим визначенням об'єму повітря чи маси ртуті, витіснених парами досліджуваної речовини. Для мікрровизначень розроблена видозмінена методика, яка заключається в тому, що відому кількість речовини випаровують у відомому об'ємі при заданій температурі і далі вимірюють тиск. Працюючі на цьому принципі прилади широко поширені в нафтовій промисловості для дослідження зразків рідини об'ємом 1 мл, причому об'єм досліджуваного зразку може бути і меншим, якщо прилад підключений до газового хроматографа. Визначення густини, а отже, і молекулярної маси газоподібних органічних сполук можна також здійснити за допомогою газових ваг.

### ***2.7.2. Осмотичні методи визначення молекулярної маси.***

При визначенні молекулярної маси нелетких, але розчинних в органічних чи в неорганічних розчинниках органічних речовин використовують методи, основані на порівнянні властивостей розчинів і чистого розчинника. Цей метод може використовуватись лише в тому випадку, коли молекули розчиненої речовини не впливають одна на одну (для розбавлених розчинів із максимальною концентрацією 0.1 М та бажаною 0.001 М) і розчинена речовина знаходиться в розчині у вигляді "вільних" молекул, тобто відсутні процеси асоціації чи дисоціації, які можуть змінювати кількість розчинених частинок; крім цього, розчинена речовина не повинна взаємодіяти з розчинником.

Згідно з правилом Рауля-Вант-Гоффа осмотичний тиск ідеального розбавленого розчину пропорційний молярній концентрації. При теоретичному розгляді здається, що осмотичний тиск виміряти дуже просто, але на практиці виникають проблеми, пов'язані з відсутністю ідеальних

напівпроникних мембран. Крім цього, виміри займають багато часу і не є дуже точні. Простий прилад для виміру осмотичного тиску зображений на рис. 2.7.2.1.



**Рисунок 2.7.2.1. Напівмікроосмометр.**

1. Капіляр, градуований у мкл.
2. Розчин.
3. Розчинник.
4. Мембрана.

В розбавлених розчинах полімерів із високими молекулярними масами осмотичний тиск рівний тиску, який створює шар розчинника всього в кілька сантиметрів, висоту ж цього шару можна виміряти дуже точно за допомогою мікроскопу. При вимірах використовують як водні, так і неводні розчини. Для досліджень водних розчинів напівпроникну мембрану виготовляють із колодію, а у випадку неводних розчинів – із денітрованого колодію чи із целофану. Цей метод головним чином використовують при дослідженні полімерів з молекулярною масою від 20000 до 500000 для визначення середньої молекулярної маси, виходячи з числа молекул.

### **2.7.3. Визначення молекулярної маси полімерів ультрацентрифугуванням.**

В цьому методі можна використовувати два різних підходи: або використовувати швидкість “осадження” розчиненої речовини (тобто, швидкість седиментації), або встановлювати розподіл досліджуваної речовини при седиментаційній рівновазі (тобто, коли центробіжна сила компенсує обумовлений дифузією рух розчиненої речовини від дна ємності).

Ультрацентрифугування проводять при швидкостях біля 60000 об/хв. За змінами, що відбуваються в ємності (пробірці) під час ультрацентрифугування, можна спостерігати або фотометричними методами, або тіньовими методами – коли на



фотографії реєструється градієнт показника заломлення, який пропорційний концентрації, або використовується явище інтерференції (оскільки спотворення інтерференційних смуг дуже чутливе до змін концентрації).

### 2.8. Визначення поверхневого натягу.

Поверхневий натяг є властивістю, яка визначається молекулярними силами, і є рівним надлишковій вільній енергії одиниці площі поверхні рідини (в порівнянні з вільною енергією в об'ємі рідини), тобто, роботі, яка витрачається при ізотермічному зворотному збільшенні площі поверхні на  $1\text{ см}^2$ .

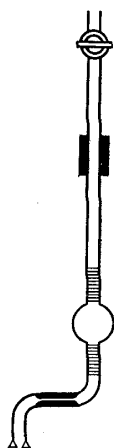
$$\gamma = A/S \quad 2.8.1$$

$\gamma$  – поверхневий натяг ( $10^{-3}\text{ Н/м}$  або  $10^{-3}\text{ Дж/м}^2$ );

$A$  – робота ( $\text{Н}\cdot\text{м}$  або  $\text{Дж}$ );  $S$  – площа ( $\text{м}^2$ ).

Слід зауважити, що величина поверхневого натягу для різних органічних рідин ( у  $\text{мДж/м}^2$ ) має один і той же порядок:  $\gamma_{\text{етанолу}} = 22.75$ ;  $\gamma_{\text{формаміду}} = 58.20$ ;  $\gamma_{\text{гліцеролу}} = 63.40$ , тощо. Однак на неї сильно впливає присутність поверхнево-активних речовин (ПАВ). Ці речовини зменшують поверхневий натяг, у результаті чого, наприклад, сильно збільшується змочувальна здатність розчинника.

Із методів визначення поверхневого натягу найбільш поширеним є сталогмометричний метод. Так, за допомогою сталогмометру Траубе (див. рис. 2.8.1) отримують відносне значення поверхневого натягу.



**Рис. 2.8.1. Сталогмометр Траубе.**

В цьому приладі рідина з відомою густиною ( $\rho$ ), повільно витікаючи з приладу, утворює на кінці вихідної трубки краплю,

яка відривається при досягненні певної ваги, рівної  $2r\pi\gamma$  (мДж/м<sup>2</sup>). Далі визначають число крапель ( $n$ ) до повного стікання рідини і при відомому об'ємі піпетки ( $V$ ) розраховують поверхневий натяг:

$$2r\pi\gamma = V \cdot \rho \cdot g / n \quad 2.8.2$$

$$\gamma = V \cdot \rho \cdot g / 2n \cdot r \cdot \pi \quad 2.8.3$$

$r$  – радіус капіляру ;  $g$  – гравітаційна стала ;

$\rho$  – густина рідини;  $n$  – кількість крапель ;

$\gamma$  – поверхневий натяг;  $V$  – об'єм рідини.

Прилад калібрують по воді, визначаючи число крапель води ( $n_w$ ), і розраховують поверхневий натяг для води ( $\gamma_w$ ). Після цього поверхневий натяг досліджуваного зразку знаходять за наступною формулою:

$$\gamma = \gamma_w (\rho n_w / \rho_w n) \quad 2.8.4$$

$\rho$  – густина досліджуваної рідини;

$n$  – кількість крапель досліджуваної рідини;

$\gamma$  – поверхневий натяг досліджуваної рідини;

$\rho_w$  – густина води;

$n_w$  – кількість крапель води;

$\gamma_w$  – поверхневий натяг води;

Виміри можна проводити при кімнатній температурі, так як невеликі зміни в температурі суттєво не впливають на точність вимірів.

## РОЗДІЛ 3 ЯКІСНИЙ ЕЛЕМЕНТНИЙ АНАЛІЗ

### *3.1. Підготовка органічних речовин до аналізу.*

Якісне визначення елементного складу речовини має велике значення при її ідентифікації. Важливим при цьому є підготовка досліджуваного зразку до аналізу, яка включає в себе два основних етапи:

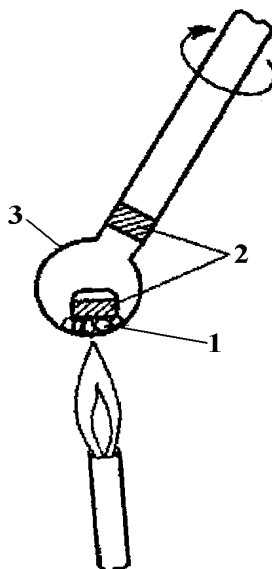
1. Очистка органічної речовини. Щоб забезпечити високу чутливість якісного аналізу необхідною умовою є мінімальна присутність домішок в досліджуваному зразку. Для очистки органічних речовин використовують кристалізацію, сублімацію, фракційну перегонку, хроматографічні методи, тощо.

2. Перевід досліджуваного зразку у форму, придатну до аналізу. При проведенні якісного елементного аналізу спочатку руйнують ковалентні зв'язки між елементами з утворенням іонів та сполук, які ідентифікують за допомогою простих і чутливих реакцій. В рідких випадках елемент виявляють безпосередньо в розчині органічної речовини (наприклад, “феррокс-проба” (див. метод 3.4) для виявлення Оксигену). В більшості випадків органічну речовину попередньо розкладають, продукти розкладу розчиняють і, застосовуючи методи неорганічного аналізу, виявляють елементи, які входять до складу досліджуваного зразку. При виконанні мінералізації нема потреби проводити її кількісно (крім ультра-мікрометодів аналізу), тобто, допускається можливість втрат як досліджуваного зразку, так і продуктів його розкладу.

Для проведення мінералізації використовують як окисники, так і відновники. Можна також використовувати нейтральні речовини і суміші, які реагують з леткими продуктами термічного розкладу, а потім визначити їх шляхом додавання інших реагентів.

Із сильних окисників використовують найчастіше концентровану сульфатну кислоту (як правило, при розкладі в закритих системах) чи хромову суміш. Із твердих окисників використовують: пероксид натрію, суміш карбонату і нітрату натрію, перманганат калію, оксид мангану (IV), оксид кобальту  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (або  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ ), оксид купруму (II), тощо.

Відновлювальний розклад найкраще проводити за допомогою лужних металів (оскільки температури топлення останніх нижче 100 °С).



**Рисунок 3.1.1. Розклад органічних речовин по Ласеню.**

*1. Досліджуваний зразок. 2. Металічний калій. 3. Скляна пробірка для сплавлення.*

Класичним в цьому відношенні є розклад по Ласеню (див. рис. 3.1.1). На дно тугоплавкої скляної пробірки з розширенням на кінці для сплавлення (3) поміщують досліджуваний зразок (1) і потім відкритим кінцем пробірки “протикають” тонкий шар металічного калію ( $d = 2-3$  мм). При цьому отримують маленьку пробку з металічного калію, яку проштовхують скляною паличкою в розширену частину пробірки. Потім вирізують другий шматочок калію і поміщують його вище розширення пробірки. Ця металічна пробка попереджує можливий швидкий вихід продуктів піролізу. Після цього пробірку повільно нагрівають на невеликому полум’ї до початку реакції між розплавленим металом і досліджуваним зразком. Нагрівання продовжують ще 20-30 секунд, а потім розкалене до червоного кольору дно пробірки (3) вносять у порцеляновий стаканчик з холодною водою. Скло при цьому тріскає і плав розчиняється у воді. Потім проводять фільтрування від залишків скла і можливої сажі (у випадку високого вмісту Карбону у пробі) і фільтрат піддають подальшому аналізу.

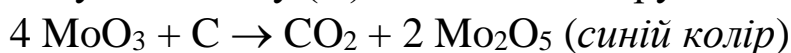
Слід також відзначити, що певні органічні сполуки можуть розклада-тися при жорсткому опроміненні (наприклад, ксеноновою лампою). Таким методом найкраще розкла-дати йодо- і бромовмісні сполуки.

### **3.2. Виявлення Карбону.**

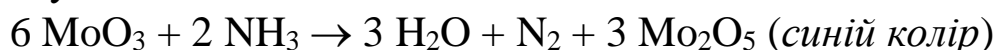
Виявлення карбону має особливо важливе значення при його невеликому вмісту в органічних сполуках, а також при виявленні органічних домішок в неорганічних речовинах.

Старі макро- і напівмікрометоди виявлення Карбону заключаються в тому, що досліджуваний зразок змішують з 2-3-кратним надлишком порошкоподібного оксиду купруму (II); суміш поміщують у вузьку, довгу жаростійку пробірку (5•150 мм); останню закривають гумовою пробкою, в яку вставлена тонка скляна трубка, вигнута під кутом 90 градусів. Пробірку розміщують у похилому положенні таким чином, щоб отвір трубки був поміщений в розчин баритової води або вапняного молока. Дно пробірки сильно розігрівають. Якщо досліджуваний зразок містить Карбон в своєму складі, то розчин баритової води (вапняного молока) мутніє із-за реакції останньої із вуглекислим газом, утворюваного внаслідок розкладу проби. Для цієї якісної реакції необхідно 20-50 мг досліджуваного зразку.

Більш чутливі проби основані на відновлювальній дії Карбону, який входить до складу досліджуваного зразку. Так, оксид молібдену (VI) жовтого кольору відновлюється Карбоном до оксиду молібдену (V) синього кольору:



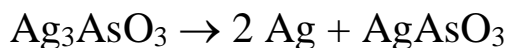
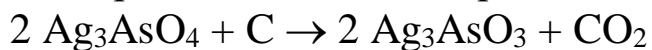
Позитивну реакцію дають також амонієві солі та сполуки, що володіють відновлюючими властивостями і не містять Карбону:



В цьому методі досліджуваний зразок поміщують в жаростійку пробірку, яку потім заповнюють на 2-3 см порошкоподібним оксидом молібдену (VI). Із пробірки відсмоктують повітря, встановлюють її в похилому положенні і повільно нагрівають починаючи з верхньої частини. В присутності карбоновмісних речовин на дні пробірки появляється

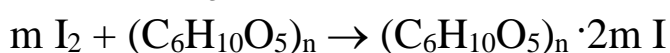
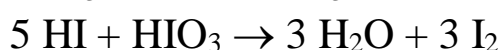
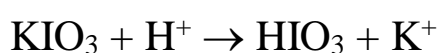
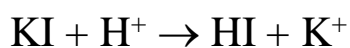
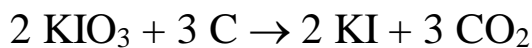
забарвлена в синій колір зона. Межа виявлення становить 1-5 мкг Карбону.

При нагріванні карбоновмісних речовин з арсенатом аргентуму утворюється арсеніт аргентуму, який при подальшому нагріванні розкладається до чорного металічного срібла:



Реакцію проводять аналогічно відновленню оксиду молібдену (VI). Межа виявлення Карбону становить 5 мкг.

При нагріванні карбоновмісної сполуки з йодатом калію при 300- 400 °С утворюється йодид калію. Розклад проводять аналогічно розкладу по Ласеню (рис. 3.1.1). Плав розчиняють у воді, підкислюють і виділений йод ідентифікують по реакції з крохмалем:



*крохмаль                      комплекс синього кольору*

Межа виявлення Карбону становить близько 0.5 мкг.

### ***3.3. Виявлення Гідрогену.***

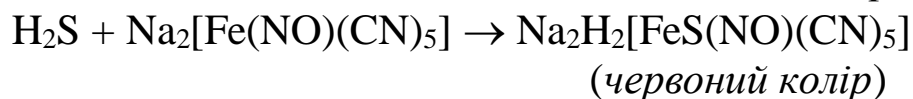
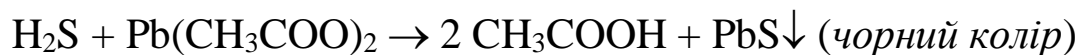
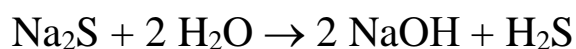
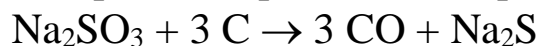
Чутливі методи виявлення Гідрогену основані на тому, що при нагріванні органічної речовини Гідроген, який входить до її складу, і Оксиген утворюють воду, яку виявляють різними методами.

Так, макро- і напівмікрометоди основані на окисненні досліджуваного зразку оксидом купруму (II) (див. метод 3.2); при цьому у верхній частині пробірки поміщують безводний сульфат купруму (II), який при наявності Гідрогену в досліджуваному зразку починає синіти після розкладу проби.



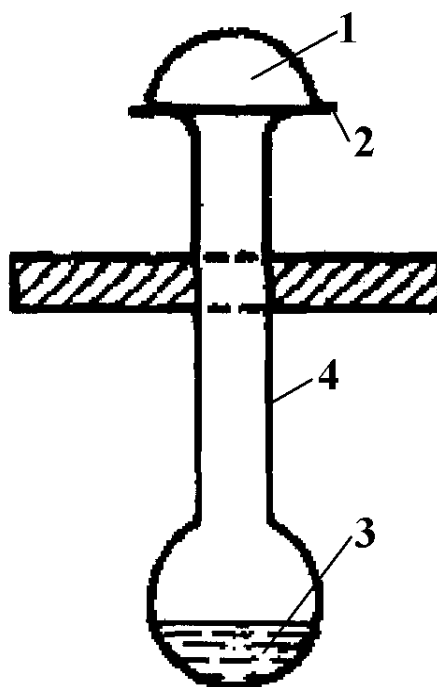
При прокалюванні органічної речовини, яка містить Гідроген, з безводним сульфідом натрію утворюється гідрогенсульфід, який ідентифікують за допомогою

фільтрувального паперу, змоченого розчином ацетату плюмбуму (II) чи по реакції з розчином нітропрусида натрію:



Досліджуваний зразок (3) змішують з п'ятикратним надлишком безводного сульфїту натрію і поміщують в колбу (4), яку накривають кружечком з фільтрувального паперу (2), змоченого розчином реагенту (ацетатом плюмбуму (II) чи нітропрусидом натрію). Пробірку нагрівають до червоного каління; під дією гідрогенсульфїду папірець (2) забарвлюється в залежності від реагенту відповідно в чорний або червоний колір. Межа виявлення Гідрогену становить 20 мкг.

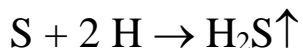
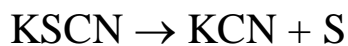
Для виконання аналізу використовують прилад, зображений на рис. 3.3.1.



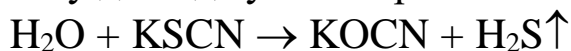
**Рисунок 3.3.1. Прилад для якісного мікроаналізу по Файглю.**

1. Годинникове скло, яке притискує смужку фільтрувального паперу. 2. Смужка фільтрувального паперу, змочена розчином реагенту. 3. Аналізуємий розчин. 4. Колба для мікроаналізу.

Відомо, що роданід калію при нагріванні до 300-350 °C після топлення розкладається з виділенням дуже реакційно здатного елементар-ної сірки, яка при взаємодії з Гідрогеном досліджуваного зразку утворює гідрогенсульфід, який визначають за вищеописаними методиками:



Інша можлива реакція заключається в тому, що тіоціанат калію взаємодіє з водою, яка утворюється з Гідрогену та Оксигену досліджуваної органічної сполуки:



Аналіз проводять аналогічно попередньому методу.

### **3.4. Виявлення Оксигену.**

Відомо, що розчин йоду в оксигеновмісних розчинниках є коричневим, тоді як розчинниках, які не містять Оксигену, колір розчину фіолетовий. Давідсон використав лише практичний бік цього процесу і розробив дуже чутливу пробу на Оксиген – “феррокс-проба”, яка заключається в наступному.

Роданід феруму (III) із своїх водних розчинів, які мають темно-червоний колір, екстрагується оксигеновмісними органічними розчинниками і не екстрагується розчинниками, що не містять Оксигену (бензен, чотирихлористий карбон, хлороформ, тощо). Використовуючи ці розбіжності в розчинності роданіду феруму (III), можна відрізнити оксигеновмісні розчинники від розчинників, які не містять Оксигену. Коли багато оксигеновмісних речовин розчинено в неоксигеновмісному розчиннику, також спостерігається обезбарвлення водної фази.

Для проведення вищеописаної проби фільтрувальний папір змочують розчином роданіду феруму (III) в діетиловому етері чи в метанолі, сушать і потім поміщують в розчин досліджуваного зразку в неоксигеновмісному розчиннику.

Причиною появи забарвлення розчину при проведенні аналізу є утворення стійких сольватів оксигеновмісних сполук з роданідним комплексом феруму (III). Це також пояснює той факт, що, коли утворенню сольватів заважають стеричні перепони (наприклад, саліцилова кислота), проба дає негативний



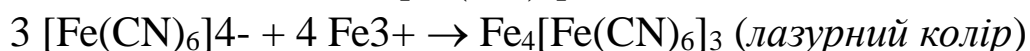
результат. Останній також спостерігається у випадку зайнятої пари *p*-електронів Оксигену (наприклад, фуран).

Недоліком вищеописаної “феррокс-проби” є те, що органічні сполуки, що містять інші (крім оксигеновмісних) сольватуючо-здатні угруповання (наприклад, аміно-група, меркапто-група, нітрильна група, тощо), здатні давати позитивну якісну реакцію. В зв’язку з цим, тепер користуються модифікованою “феррокс-пробою”, суть якої полягає в наступному. В мікропробірку поміщують 0.5-1.0 мл досліджуваного зразку (розчинник чи розчин) і додають близько 10 мг порошкоподібного реагенту (реагентом є тетратіоціанокобальтат калію  $K_2[Co(SCN)_4]$ , приготований із тіоціанату калію і хлориду кобальту (II), змішаних у стехіометричних кількостях). Пробірку закривають і енергійно струшують. У випадку позитивної реакції розчин забарвлюється в яскраво-синій колір. Якщо досліджуваний зразок нерозчинний, то реакцію проводять у плаві: 5 мг проби і 3-5 мг реагенту перемішують і повільно нагрівають до розплавлення на предметному склі – колір суміші стає синім у випадку позитивної якісної реакції. Визначенню заважають лише органічні сполуки, які містять нітрильні групи.

### **3.5. Виявлення Нітрогену.**

Методи, які використовуються для виявлення Нітрогену, умовно розділяють на групи у відповідності до природи простих нітрогеновмісних сполук, які реєструються на кінцевій стадії ідентифікації.

Класичним методом є розклад досліджуваного зразку по Ласеню (див. рис. 3.1.1) з наступним визначенням ціанід-іону в розчині:



Сучасна методика визначення полягає в наступному. Після мінералізації проби по Ласеню для нейтралізації калію, що не прореагував, додають метанол (етанол). Далі залишок розчиняють в 2-3 мл води і розчин центрифугують для видалення частинок вугілля. Чисту надосадову рідину відділяють декантацією і розбавляють водою до 5 мл. До аліквотної частини

(приблизно 1 мл) утвореного розчину для зменшення лужності спочатку додають краплю 1 *n* соляної кислоти, потім добавляють 10-15 мг порошкоподібного сульфату феруму (II) і краплю 30 %-ного розчину флуориду калію. Після охолодження додають краплю розчину хлориду феруму (III) і по краплям 6 *n* розчин сульфатної кислоти до розчинення осаду гідроксиду феруму. Через 2-3 хвилини з'являється синьо-зелене (лазурне) забарвлення.

Слід відмітити, якщо досліджуваний зразок містить Сульфур, то утворюваний сульфід-іон буде заважати визначенню Нітрогену. В цьому випадку після розкладу по Ласеню до розчину добавляють краплю 10 %-ного розчину ацетату плюмбуму (II). Межа виявлення Нітрогену по цій методиці становить 10 мг.

Найбільш поширеним методом виявлення Нітрогену в формі амоніаку є розклад досліджуваного зразку сумішшю оксиду кальцію і оксиду мангану (II) (1:1), розклад проводять в приладі, зображеному на рис. 3.3.1. відкритий кінець пробірки накривають *pH*-індикаторним папірцем чи фільтрувальним папером, змоченим реактивом Неслера. Межа виявлення нітрогену становить 30 мг. Цей метод є менш чутливим, ніж вищеописаний метод, але перевагою його є можливість аналізу летких речовин.

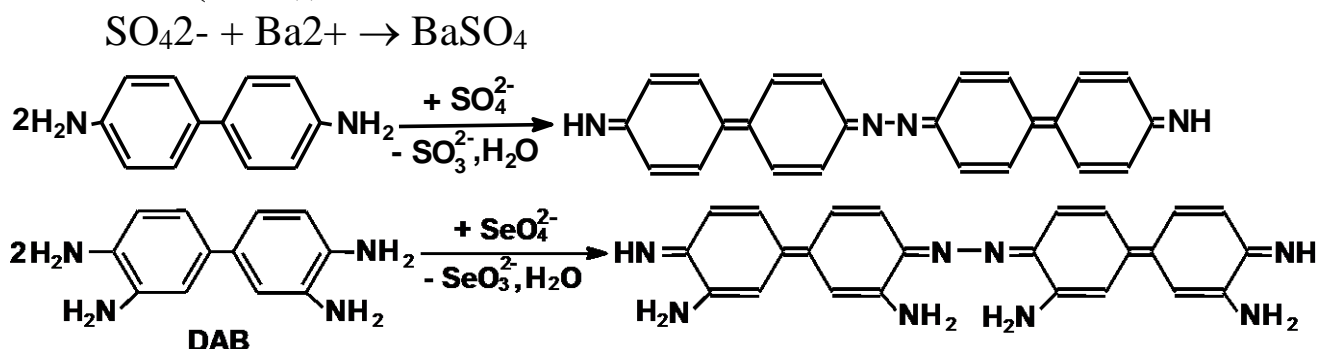
### **3.6. Виявлення Сульфуру (Селену, Телуру).**

Загальні методи виявлення Сульфуру базуються на відновлювальному або окиснювальному розкладі проби з наступним визначенням відповідно сульфід-аніону (гідрогенсульфіду), або сульфат-іону (сульфітів чи оксиду сульфуру (IV)). Слід відзначити, що окиснювальні методи є менш чутливими, але їх перевагою є те, що вони придатні для виявлення Селену і Телуру.

Як правило при окиснювальній мінералізації використовують пероксид натрію (окиснення до сульфатів) чи суміш хлорної кислоти і ртуті (окиснення до оксиду сульфуру (IV)).

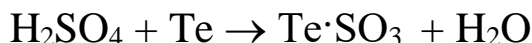
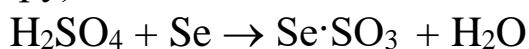
Сульфат-іони виявляють по якісній реакції з іонами барію в присутності перманганату калію або по появі синього забарвлення бензидину (у випадку виявлення Селену чи Телуру

для підвищення чутливості методу використовують 3,3'-діамінобензидин (DAB)):



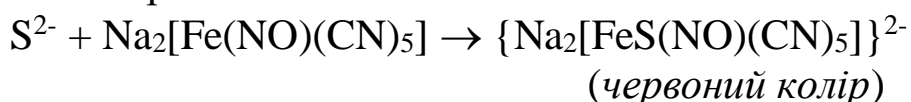
Описані вище методи придатні для напівмікроаналізу.

Селено(телуро-)органічні сполуки можна визначити за допомогою концентрованої сульфатної кислоти. Так, при нагріванні досліджуваного зразку в 1-2 мл концентрованої сульфатної кислоти при 170-200 °С отримують забарвлені аддукти: у випадку присутності Селену – червоного кольору; у випадку присутності Телуру – зеленого (чи синьо-зеленого кольору):

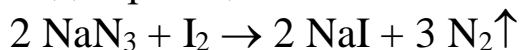


У випадку неповної мінералізації сульфуровмісного зразку використовують ультрамікрометод виявлення оксиду сульфуру (IV) за допомогою реагенту, який представляє собою суміш розчинів сульфату купруму (II) і хлориду меркурію (II), яка містить йодид калію. У випадку позитивної реакції на оксиду сульфуру (IV) появляються кристали червоного кольору. Межа виявлення становить 300 пг оксиду сульфуру (IV) в 42 нл досліджуваного розчину.

При відновлювальній мінералізації як правило використовують розклад по Ласеню (див. рис. 3.1.1) з наступним виявленням сульфід-іону чи гідрогенсульфіду. Аналіз можна проводити прямо на фільтрувальному папері, змоченому продуктами розкладу по Ласеню, шляхом добавляння краплі реагенту (10 %-ний розчин нітропрусиду натрію) – появляється червоне забарвлення:

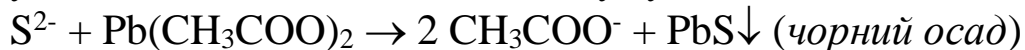


Однією з найбільш чутливих проб на сульфід-іони являється йод-азидна реакція:



Відомо, що при нормальних умовах в водному розчині вищенаведена реакція протікає настільки повільно, що утворення газоподібного азоту не вдається помітити. Добавка ж кількох десятих долей мікрограму сульфід-іону миттєво ініціює цю реакцію, і утворення азоту візуально можна спостерігати по виділенню бульбашок газу. Реакцію бажано проводити під мікроскопом на предметному склі, в углублення якого поміщують краплю лужного розчину, отриманого після розкладу досліджуваного зразку по Ласеню, і добавляють по краплі суміш 20 %-ного розчину ацетату кадмію та 20 %-ної оцтової кислоти (1:1); потім добавляють 1-2 краплі йод-азидного розчину (3 грам азиду натрію в 100 мл 0.1 *n* розчині йоду, який містить йодид калію).

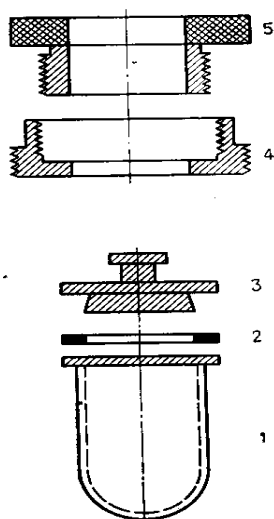
Класичним методом виявлення сульфід-іону є взаємодія лужного розчину, отриманого після розкладу досліджуваного зразку по Ласеню, із ацетатом плюмбуму (II):



У випадку позитивної якісної реакції на Сульфур спостерігається поява чорного осаду сульфїду плюмбуму (II). Межа виявлення сульфід-іону становить 1-5 мг.

### **3.7. Виявлення галогенів.**

Як правило мінералізацію досліджуваного зразку проводять з використанням відновників (розклад по Ласеню для хлоро-, бромо-, йодовмісних речовин або розклад металічним калієм в бомбі Парра (див. рис. 3.7.1) для флуоровмісних і для летких органічних сполук).



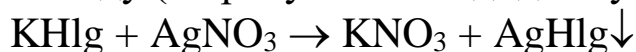
**Рисунок 3.7.1. “Бомба” Парра.**

1. Нікелевий стакан. 2. Тефлонова прокладка.  
3. Нікелева кришка. 4, 5. Зтягуючі гайки.

Рідше використовують окиснювальну мінералізацію (бром- і йодовмісні речовини окиснюють хромовою сумішшю).

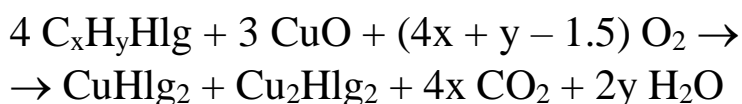
### 3.7.1. Виявлення загального галогену ( $Hlg = \text{Хлор, Бром, Йод}$ ).

Проба Ласеня. В основі методу лежить характерна низька розчинність відповідних солей аргентуму у воді. Після проведення розкладу досліджуваного зразку по Ласеню (див. рис. 3.1.1) кружок чорного фільтрувального паперу, який змочений в концентрованому розчині мінералізованого продукту, поміщують в поглиблення капельної пластинки, після чого наносять одну-дві краплі нітратної кислоти (50 %-ний розчин) і нагрівають до появи пару (якщо при розкладі були присутні ціанід- чи тіоціанат-іони, які заважають визначенню, то здійснюють їх окиснення). Потім прикапують одну краплю 10 %-ного розчину нітрату аргентуму. В присутності галогенід-іонів чітко спостерігається утворення білого осаду (в присутності йодид-іону – жовтого осаду):



Межа виявлення становить 5 мкг хлорид- і бромід-іонів та 3 мкг йодид-іонів в 1 мл досліджуваного розчину.

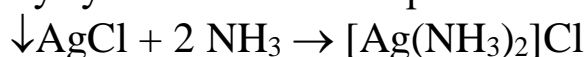
Проба Бейльштейна. В основі методу лежить утворення летких галогенідів купруму, яким характерне зелене (для йодиду купруму) чи блакитно-зелене (для хлориду і бромиду купруму) забарвлення в полум’ї горілки Бунзена чи спиртівки:



Суть методу полягає в наступному. Мідну спіраль (впаяну в скляну паличку) нагрівають на полум'ї до червоного кольору і швидко занурюють в метанол. Цей прийом повторюють до відсутності в полум'ї відтінків зеленого кольору (повна відсутність слідів галогенідів купруму на мідній спіралі). Після цього мідну спіраль нагрівають на полум'ї до червоного кольору і занурюють в досліджувану речовину чи в розчин речовини в негалогеновмісному розчиннику. Потім мідну спіраль вносять знову в полум'я. У випадку наявності в досліджуваному зразку галогену колір полум'я стане зеленим чи блакитно-зеленим. Межа виявлення галогену становить 0.1-1.0 мкг. Визначенню заважають речовини, які в умовах вищеописаного розкладу дають синильну, ціанову чи тіоціанову кислоти.

### 3.7.2. Специфічне виявлення хлорид-іонів.

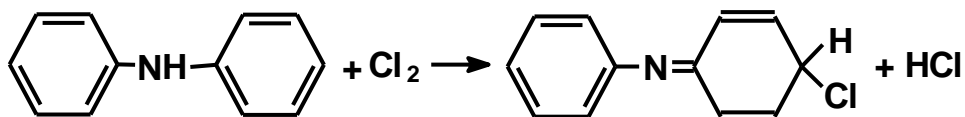
Найбільш простим і достатньо чутливим є метод Ласеня. Після утворення осаду на фільтрувальному папері, останній промивають розчином, який складається з чотирьох частин насиченого розчину карбонату амонію та однієї частини концентрованого розчину гідроксиду амонію. При цьому хлорид аргентуму повністю переходить в розчин, а бромід та йодид аргентуму залишаються нерозчинними:



Краплю екстракту поміщують на фільтрувальний папір, попередньо змочений нітратною кислотою – хлорид аргентуму при цьому знову осаджується. Папір відмивають від кислоти і при нанесенні краплі насиченого розчину гексаціаноферату (II) калію з'являється коричневий осад відповідної солі аргентуму.

Метод Бен-Дора і Юнгрейса. Метод оснований на кольоровій реакції хлору з дифеніламіном. В мікропробірку поміщують досліджуваний зразок (водні розчини упарюють досуха); потім додають кілька міліграм перманганату калію і 2 краплі 6 н сульфатної кислоти. Пробірку накривають фільтрувальним папером, змоченим розчином реагенту (0.5 г трихлороцтової кислоти в 10 мл насиченого розчину дифеніламіну в етилацетаті), і нагрівають на водяній бані.

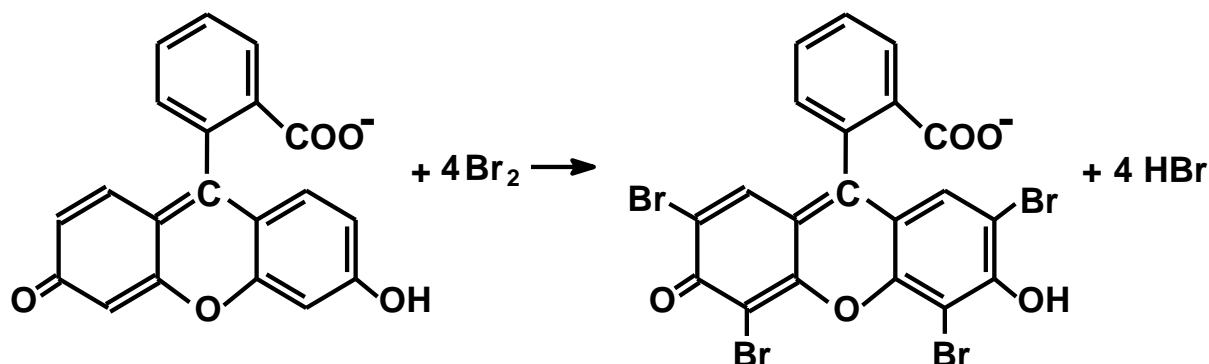
Позитивною пробу рахують у тому випадку, якщо через 2-3 хвилини на фільтрувальному папері з'являється синьо-зелене забарвлення (при малому вмісті Хлору буде сірувато-фіолетове забарвлення):



Межа виявлення становить 0.1 мкг Хлору в присутності 100-кратного надлишку Броду чи Йоду.

### 3.7.3. Специфічне виявлення бромід-іонів.

Після розкладу досліджуваного зразку по Ласеню, розчинник упарюють досуха і додають кілька міліграм оксиду пльомбу (IV), 5-6 крапель льодяної оцтової кислоти і 1-2 краплі концентрованої хроматної кислоти. Пробірку накривають фільтрувальним папером, змоченим насиченим розчином флуоресцеїну в 50 %-ному водному етанолі, і повільно нагрівають до появи парів. В присутності броду на фільтрувальному папері з'являється червоний колір еозину:



Цю реакцію використовують для прямого визначення Броду в багатьох органічних сполуках (тобто, без попереднього розкладу речовини). Межа виявлення становить 2 мкг броду. Визначенню заважає 3-кратна кількість Йоду (утворюється червоний еритрозин) і не заважає 10000-крат-на кількість Хлору (для усунення йодид-іонів проводять доокиснення проби 6 %-ним розчином пергідролу – йодиди перетворюються в йодати).

### 3.7.4. Специфічне виявлення йодид-іонів.

Метод Ласеня. Йодид аргентуму має характерний жовтий колір, а його низька розчинність по відношенню до хлориду і

бромиду аргентуму також полегшує проведення ідентифікації. Межа виявлення йодид-іону становить 6 мкг, а межа розбавлення – 1:1000000.

Відомо, що енергія зв'язку С–І в порівнянні з іншими галогенами є найнижчою. Ось чому йод порівняно легко виділяється із органічних сполук у вільному стані при нагріванні чи опроміненні. При цьому, вільний йод екстрагують неоксигеновмісним розчинником і розчин набуває фіолетового кольору (чутливість методу не дуже висока – близько 40 мкг). Для підвищення чутливості використовують крохмаль в присутності йодид-іонів). У випадку позитивної проби з'являється синє забарвлення. Поява яскраво синього забарвлення зумовлена включенням комплексного трийодид-аніону ( $I_2 \cdot I^-$ ) в спіральні ланки амілози, які містять  $\alpha$ -1,4-глікозидні зв'язки. Максимальна чутливість крохмалю до молекулярного йоду досягається при концентрації йодид-іону  $10^{-3}$  г•еквівалент/л в області рН від 0.3 до 2.5 при 0 °С. В цих умовах межа виявлення становить 1 мкг Йоду в 1 мл розчину.

### **3.7.5. Виявлення флуорид-іонів.**

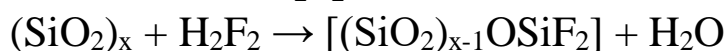
Флуоровмісні органічні сполуки володіють особливими фізичними і хімічними властивостями. При виявленні цього галогену в невідомій органічній речовині при виборі способу розкладу необхідно враховувати високу хімічну стабільність флуоровмісних сполук, а також той факт, що останні є як правило леткими речовинами. Виходячи з цього, була розроблена класична методика розкладу флуоровмісних сполук в металічних бомбах Парра (див. рис. 3.7.1) за допомогою металічного калію або в окремих випадках під дією пероксиду натрію. В результаті – практично кількісно переводять Флуор із досліджуваного зразку в флуорид-іони.

Аналітичне виявлення флуорид-іону ґрунтується на властивості плавикової кислоти роз'їдати скло, а також на тому, що флуорид-іони утворюють з різними металами стабільні незабарвлені комплекси з великим значенням константи стійкості.

**3.7.5.1. “Травлення” скла.** Метод оснований на переводі флуорид-іону у гідрогенфлуорид, дуже невеликі кількості якого



помітно роз'їдають поверхню скла (появляється райдужна пляма):



Межа виявлення становить 30-35 мкг флуорид-іону.

**3.7.5.2. Метод Бельчера.** В углубленні предметного скла поміщують краплю нейтрального розчину досліджуваного зразку, отриманого після розкладу проби. Потім прикапують розчин реагенту (0.001 М водний розчин алізарин-комплексону: 3-[(*N,N*-дикарбоксиметил)амінометил]-1,2-дигідроксиантрахінон) і додають краплю ацетатного буферного розчину ( $pH=4.5$ ). Після цього при перемішуванні додають краплю 0.001 М розчину нітрату церію (III). Паралельно проводять “сліпий” дослід. Забарвлення порівнюють через одну хвилину. У випадку позитивної проби на флуорид-іон забарвлення стає синім, в той час як забарвлення “сліпої” проби залишається червоним. Визначенню заважає 6-кратний надлишок фосфат-іонів. Межа визначення флуорид-іону становить 0.2 мкг в 0.36 мл розчину.

### **3.8. Виявлення Фосфору.**

#### **3.8.1. Метод Лохса і Донера.**

Досліджуваний зразок розчиняють в ацетоні; 1 мл отриманого розчину змішують з 0.5 мл розчину реагенту (I) (розчин 1.30 г гідрохлориду діанізидину в 100 мл ацетону) та з 2 мл розчину реагенту (II) (розчин 1.25 г карбонату натрію в 100 мл води); потім вичікують 30 хвилин і порівнюють із забарвленням “сліпої” проби. Фосфоровмісні органічні сполуки будуть давати жовтувато-червоне забарвлення. Межа виявлення Фосфору становить 1-10 мкг/мл. Алкілдіфлуорофосфати за допомогою цієї реакції визначити не можливо.

#### **3.8.2. Метод Файгля.**

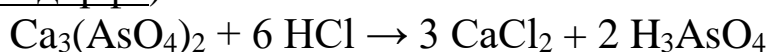
Мінералізацію досліджуваного зразку проводять шляхом нагрівання з оксидом кальцію. В результаті розкладу утворюється фосфат кальцію, який визначають наступним чином. В маленькому платиновому тиглі чи ложечці кілька крупинок порошкоподібного досліджуваного зразку змішують з кількома

міліграмами оксиду кальцію і повільно нагрівають до яскраво червоного каління. Після охолодження додають 2 краплі 2 *n* нітратної кислоти для розчинення плаву і отриманий розчин у вигляді краплі наносять на фільтрувальний папір. Потім додають краплю молібденового реагенту (5 грам молібдату амонію розчиняють в 100 мл води і підкислюють 30 мл нітратної кислоти) і через 1-2 хвилини на пляму наносять краплю розчину бензидину (0.5 грам гідрохлориду бензидину розчиняють в 10 мл льодяної оцтової кислоти і доводять водою до 100 мл). Фільтрувальний папір занурюють в колбу з розчином амоніаку і після того, як амоніак нейтралізує кислоту, появляється коричнева пляма, інтенсивність забарвлення якої пропорційна вмісту Фосфору в досліджуваному зразку.

### 3.9. Виявлення Арсену.

При розкладі арсеновмісних органічних сполук по методу Ласеня утворюється миш'як, який осаджується, на холодному горлі колби, утворює характерне блискуче покриття, яке легко розчиняється в лужному розчині пергідролу (Арсен переходить в арсенат-аніон). Межа виявлення Арсену: від 0.1 до 5.0 мг.

Нелеткі сполуки Арсену, подібно фосфорорганічним сполукам, розкладаються при дії оксиду кальцію, в результаті чого утворюється арсенат кальцію. При розчиненні плаву в соляній кислоті і добавленні до нього хлориду Стануму (II) в соляній кислоті, утворюється осад чорного кольору (реакція Беттендорфа):



Межа виявлення Арсену становить 150 мкг.

Якщо твердий залишок, отриманий при мінералізації досліджуваного зразку оксидом кальцію, обробити розчином нітрату аргентуму в оцтовій кислоті, то випадає червоно-коричневий осад арсенату аргентуму:



Межа виявлення Арсену становить 40-50 мкг. Слід відзначити, що мінералізацію органічних сполук Арсену не можна проводити в платиновому тиглі, для цього використовують маленькі порцелянові тиглі чи мікропробірки.

## РОЗДІЛ 4

### ЯКІСНИЙ ГРУПОВИЙ ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ АНАЛІЗ

Відомо, що ідентифікація невідомої органічної сполуки поряд з визначенням однієї чи кількох фізичних констант потребує виявлення най-більш характерних хімічних властивостей. З цією метою використовують реакції на функціональні групи, які характеризують хімічні властивості молекул. Слід відзначити, що функціональні групи можна визначати не лише за допомогою хімічних реакцій, але й інструментальними методами. Перевага останніх заключається в тому, що в них не потрібно витратити час на підготовку досліджуваного зразку, а присутність чи відсутність кількох функціональних груп можна встановити в процесі одного виміру. Однак, інструментальні методи аналізу функціональних груп не володіють перевагами перед хімічними методами визначення, оскільки вони ґрунтуються на порівнянні властивостей речовини із властивостями надійних стандартів. В зв'язку з цим при аналізі завжди бажано поєднувати обидва методи. Наприклад, присутність спиртових гідроксильних груп після їх виявлення інструментальним методом бажано підтвердити за допомогою дуже простої, чутливої і селективної реакції з оксинатом ванадію.

#### Класифікація якісного групового функціонального аналізу:

1. Аліфатичні вуглеводні та їх похідні.
2. Ароматичні вуглеводні та їх похідні.
3. Етиленові і ацетиленові вуглеводні та їх похідні.
4. Сполуки, які містять гідроксильну групу.
5. Сполуки, які містять карбонільну та карбоксильну групи.
6. Сполуки, які містять Нітроген.
7. Сполуки, які містять Сульфур.
8. Сполуки, які містять галоген.
9. Органічні пероксиди.

#### *4.1. Аліфатичні вуглеводні та їх похідні.*

В порівнянні з іншими класами сполук, аліфатичні вуглеводні за своєю природою є хімічно інертними, що обумовлено відсутністю в їх молекулі функціональних груп. По цій причині хімічні реакції не прийнятні для виявлення аліфатичних вуглеводнів. Тому, після встановлення за

допомогою відповідних реакцій аліфатичного характеру речовини ідентифікацію продовжують, визначаючи фізичні константи і застосовуючи інструментальні методи.

#### **4.2. Ароматичні вуглеводні та їх похідні.**

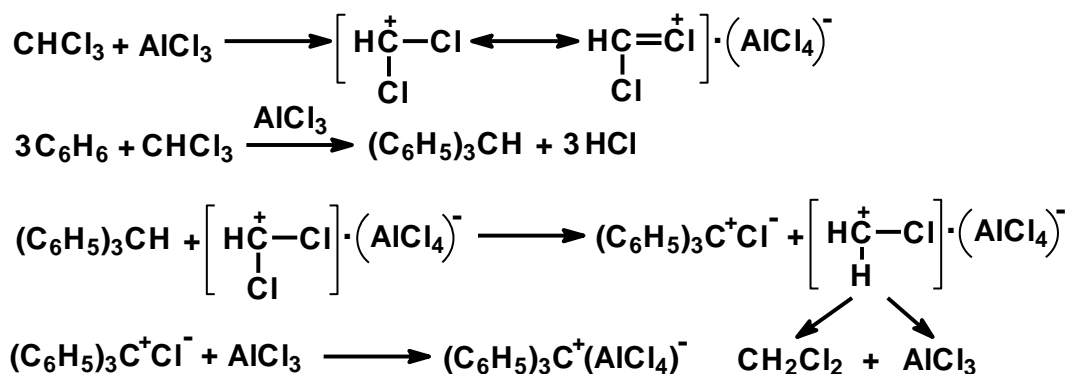
Відомо кілька реакцій для визначення ароматичних вуглеводнів та їх простих похідних, які дозволяють відрізнити їх від аліфатичних сполук. Однак, ці реакції не завжди однозначні.

Найбільш простою у виконанні є реакція із концентрованою сульфатною кислотою, яка містить 20 % олеуму. Так, у випадку ароматичних сполук відбувається розчинення досліджуваного зразку (або за рахунок сульфатування ароматичного ядра, або за рахунок простого розчинення в реагенті з високою діелектричною проникністю). У випадку аліфатичних вуглеводнів також відбуваються процеси руйнування останніх, що супроводжується потемнінням сульфатної кислоти, або процесу розчинення взагалі не відбувається.

Методика. Пробу проводять з мікро- чи напівмікрокількостями речовини – в мікропробірку вносять 1 мл холодної сульфатної кислоти і додають біля 100 мг (чи 0.2 мл) досліджуваного зразку; суміш струшують і дають постояти кілька хвилин – потемніння вмісту мікропробірки та розчинення зразку свідчить про наявність сполук ароматичного характеру.

Слід відзначити, що ця реакція не є однозначною, так як ароматичні сполуки, які містять бічний ланцюг з більш як двома атомами Карбону, також можуть давати темний колір розчину реагенту.

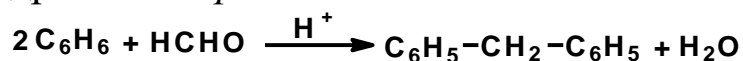
Для встановлення ароматичності більш прийнятною є кольорова реакція при нагріванні з хлоридом алюмінію. Так, згідно Брауну, при обробці ароматичного вуглеводню (чи його простої похідної) в хлороформі хлоридом алюмінію проходить реакція Фріделя-Крафтса з утворенням трифенілметану, який потім перетворюється в трихлорфенілметан. При взаємодії останнього з хлоридом алюмінію появляється характерне забарвлення:



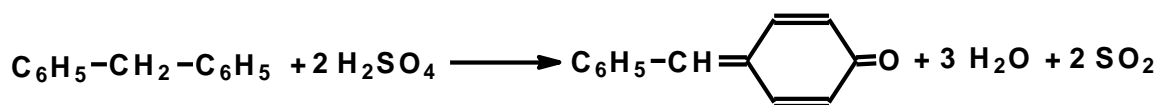
Існує також інше пояснення (Кашин А.Н. та інші) утворення інтенсивного кольору, яке базується на утворенні забарвленого  $\sigma$ -комплексу типу  $\text{ArH}_2^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$  при протонуванні ароматичної сполуки соляною кислотою в присутності хлориду алюмінію (соляна кислота може утворюватись при гідролізі хлориду алюмінію домішками води чи при проходженні самої реакції алкілування).

Слід відмітити, що якщо розчин забарвлюється не відразу, то треба вичекати 20-25 хв (для повного проходження реакції). Так, бензен, рідкі алкілбензени чи арілгалогеніди дають жовто-оранжеве забарвлення; антрацени – жовто-зелений колір; реакція нафалінів і біфенілів супроводжується утворенням блакитно-зеленого забарвлення, а фенантрени дають пурпурно-червоний колір.

Для визначення ароматичних сполук підходить також реакція Ле-Розена, в якій в якості реагенту використовують концентровану сульфатну кислоту, що містить формальдегід. Так, при нагріванні бензен, фенол чи їх похідні вступають в реакцію конденсації з утворенням діарілметану, який має гідроксил чи Гідроген в *para*-положенні:



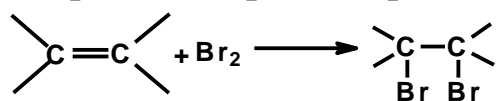
При окисненні концентрованою сульфатною кислотою діарілметан перетворюється в забарвлений продукт, який має хіноїдну структуру:



Присутність в ароматичному кільці замісників, які унеможливають процес окиснення з утворенням хіноїдної



розчину бром у в тому ж розчиннику відбувається приєднання бром у з руйнуванням кратних карбон-карбон ових зв'язків:



В результаті цієї реакції жовте забарвлення бром у зникає. В якості розчинника використовують саме чотирихлористий карбон, бо в ньому нерозчинний гідрогенбромід. Цей момент є суттєвим, оскільки у випадку деяких речовин (наприклад, розгалужених алканів) при взаємодії з бромом виділяється гідрогенбромід, що свідчить про проходження реакції заміщення. Присутність гідрогенброміду в пробірці визначають по запаху або по змоченому у воді лакмусовому папірцю. Проба рахується позитивною, якщо 100 мг досліджуваного зразку в 2-3 мл чотирихлористого карбону знебарвлює жовте забарвлення реагенту (3-5 крапель 5 %-ного розчину бром у в чотирихлористому карбоні) і при цьому не виділяється гідрогенбромід.

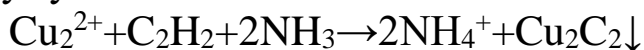
Слід відмітити, що деякі реакції специфічні на окремі групи сполук, що містять карбон-карбон ові подвійні зв'язки. Наприклад, алільні сполуки можна визначити за допомогою флороглюцину і соляної кислоти. Реакція відома давно, однак до цих пір її механізм не вивчений, але проведені дослідження показали, що ця реакція характерна тільки для алільної групи ( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), і ні ізомерні пропенільні ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ), ні вінільні ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) групи не дають позитивної проби.

Методика. Реагент складається із 1 мл 10 %-ного розчину флороглюцину в етанолі і 9 мл концентрованої соляної кислоти (реагент зберігають у темноті). Пробу проводять на фільтрувальному папері, наносячи одну краплю розчину досліджуваного зразку (1-30 мкг) і одну краплю розчину реагенту – появляється жовте або червоне забарвлення.

#### 4.3.2. Виявлення ацетиленових зв'язків.

Похідні ацетилену, подібно сполукам з етиленовим зв'язком, можна визначити по реакціям окиснення і приєднання (проба Бауера-Вагнера, реакція бром ування, тощо).

Дуже чутливою на кінцеві ацетиленові зв'язки є реакція солями купруму (I) (можна визначити менш як 1 мкг ацетиленових сполук). Наприклад, при пропусканні ацетилену в безбарвний амоніачний розчин ацетату купруму (I) утворюється червоно-коричневий чи фіолетовий аморфний осад карбіду купруму:



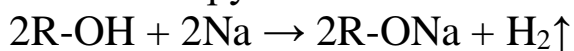
Утворений осад карбіду купруму розчиняється в розведених кислотах з виділенням ацетилену. Всі іони і органічні сполуки, які утворюють важкорозчинні осади з іонами купруму (I), заважають проведенню цієї проби (наприклад, сульфід-іони, тіоспирти, тощо).

#### **4.4. Сполуки, які містять гідроксильну групу.**

##### **4.4.1. Методи виявлення загальної гідроксильної групи.**

Гідроксильна група присутня в сполуках різних класів – первинних, вторинних і третинних спиртах, багатоатомних спиртах аліфатичного ряду, фенолах, тощо.

Проба з металічним натрієм є універсальною для виявлення гідроксильних груп:



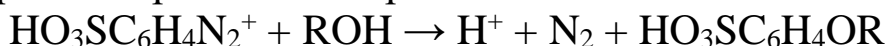
*Методика.* Досліджуваний зразок розчиняють в безводному бензені чи лігроїні (100 мг речовини в 1-2 мл розчинника) і вносять близько 20 мг свіжонарізаного металічного натрію. Поява бульбашок водню свідчить про наявність гідроксильних груп в досліджуваному зразку.

Однак, ця реакція є неспецифічною, так як з металічним натрієм реагують й інші класи органічних сполук (іміни, меркаптани, кінцеві ацетиленові вуглеводні, тощо). Інший недолік цієї реакції є в тому, що її слід проводити в абсолютно безводному середовищі. Крім цього, високо-молекулярні спирти реагують з натрієм дуже повільно, із-за чого можна не помітити виділення водню.

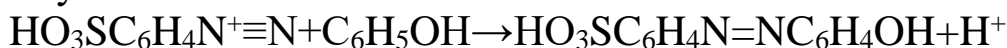
Загальним методом визначення гідроксильних груп також являється реакція із “лужним” розчином діазонійбензенсульфо кислоти ( $\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}^+\equiv\text{N}$ ), яка не чутлива до води і у



випадку аліфатичних гідроксильних сполук призводить до утворення червоного забарвлення.



Феноли також дають з цим реагентом забарвленні азосполуки:



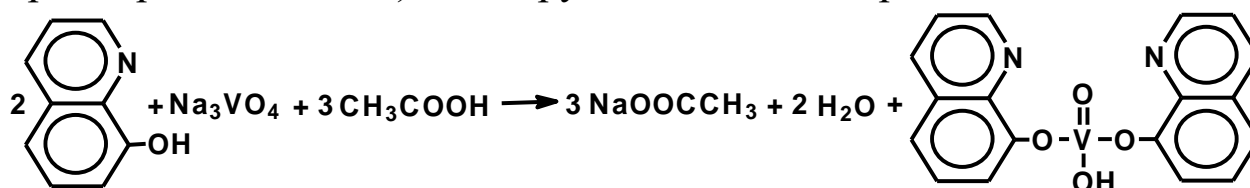
Деякі ароматичні аміни також дають позитивну реакцію (аналогічний до фенолів процес азосполучення).

Слід відзначити, що реакції азосполучення проходять набагато швидше, ніж реакції по гідроксильній групі. Гідроксилормісні ароматичні і аліфатичні сполуки розрізняють по тому, куди переходить забарвлення при екстрагуванні забарвленого розчину діетиловим етером – ароматичні азобарвники розчинні в етері, а продукт реакції з аліфатичними спиртами залишається у водній фазі.

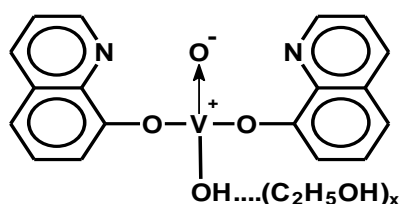
**Методика.** В якості реагенту використовують суміш 0.7 %-ного розчину нітриту натрію (20 мл) і 0.5 %-ного розчину сульфанілової кислоти (80 мл) в 1*n* соляній кислоті. До 2 мл реагенту в мікропробірці додають краплю чи 1-2 кристалики аналізованої речовини і розчин підлучують 1 *n* розчином гідроксиду натрію. Пробірку поміщують на 1-2 хвилини у водяну баню при 70-80 °С і витримують для максимального розвитку забарвлення 10-12 хвилин.

#### 4.4.2. Методи виявлення аліфатичних спиртів.

Особливо чутливою і дуже селективною реакцією визначення аліфатичних спиртів являється їх реакція з оксинатом ванадію. Проба основана на тому, що ароматичний естер ортованадієвої кислоти, який отримується із ванадату натрію і 8-оксихіноліну в оцтовокислому середовищі, в органічних розчинниках, які не змішуються з водою (бензен, толуен, трихлоретилен, тощо), має сірувато-зелене забарвлення:



В присутності аліфатичних спиртів внаслідок сольватації забарвлення вище-описаного ванадатного комплексу стає червоним:



Усі сполуки, які містять спиртові гідроксильні групи, дають позитивну реакцію, але червоне забарвлення виникає лише тоді, коли досліджувана речовина розчинна в розчиннику, який використовується для приготування розчину реагенту. Останній готується так: змішують приблизно 1мл водного розчину, який містить 1 мг ванадату натрію, з 1 мл 2.5 %-ного розчину 8-оксихіноліну в 6 %-ній оцтовій кислоті; з отриманого розчину утворений комплекс екстрагують 30 мл бензену (отриманий бензеновий розчин реагенту придатний для аналізу протягом кількох днів).

**Методика.** В мікропробірці розчиняють 1-2 мг аналізованої речовини в невеликій кількості води, бензену чи толуену (1-2 краплі) і додають 4 краплі реагенту. Суміш нагрівають при періодичному встряхуванні на водяній бані при 60 °С. Через 2-3 хвилини сірувато-зелене забарвлення реагенту змінюється на яскраво червоне. Якщо спостерігається лише слаба зміна кольору, то слід провести "сліпий" дослід з чистим розчинником.

Реакція придатна для виявлення 20 мкг етилового спирту, 100 мкг етиленгліколю чи 500 мкг гліцерину. Феноли, кетони і етери утворюють сірувато-зелені сольвати, тобто, колір реагенту не змінюється і виявленню аліфатичних спиртів вони не заважають.

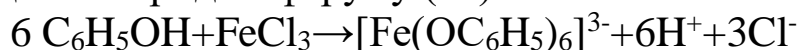
#### 4.4.3. Методи виявлення багатоатомних спиртів.

Найбільш поширені методи виявлення багатоатомних спиртів ґрунтуються на їх здатності утворювати різного роду комплекси.

Так, добре відомою реакцією виявлення напівмікродозами багатоатомних спиртів є їх взаємодія з боратною кислотою. При цьому утворюється боратний комплекс



Із кольорових реакцій на феноли найбільш відомою є реакція з хлоридом феруму (III):



Так, феноли і деякі сполуки, які містять енольні гідроксигрупи, дають з хлоридом феруму (III) комплексні сполуки різного кольору. Може спостерігатись наступне забарвлення комплексних сполук:

*Фіалковий колір* – фенол, резорцин, саліцилова кислота, гідрокси-бензенові альдегіди,  $\alpha$ -нафтол, тощо.

*Синій колір* – крезолі, 1,3-ксиленолі, гідрохінон, флороглюцин, тригідроксибензенові кислоти, гідроксинафтеніві кислоти.

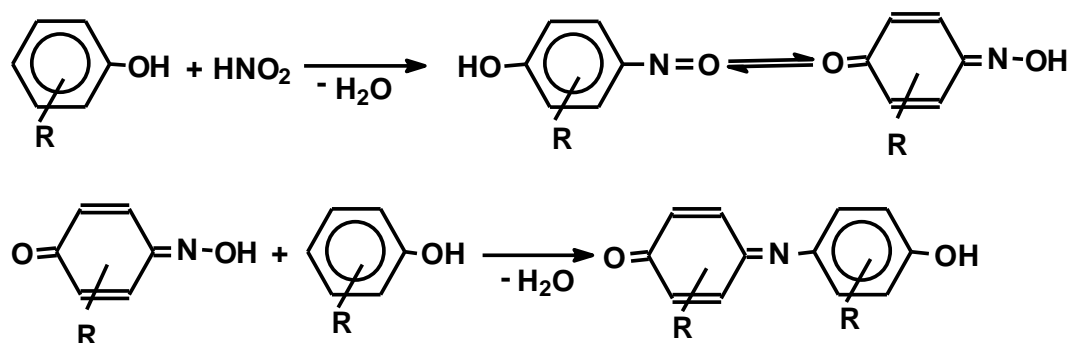
*Зелений колір* – пірокатехін,  $\beta$ -нафтол.

*Колір морської хвилі* – гідроксигідрохінон, 3,4-дигідроксибензенова кислота.

*Червоний колір* – нітросаліцилова кислота, орто-гідрокситіофталева кислота і деякі оксими.

Методика. При проведенні аналізу 20-30 мг досліджуваного зразку розчиняють в 2-3 мл води і додають краплю 0.5 %-ного розчину хлориду феруму (III). Характерне забарвлення, як правило, появляється відразу після добавки реагенту і в деяких випадках довго зберігається, а в інших зникає через 1-2 хвилини. Слід відзначити, що реакція з  $\text{FeCl}_3$  є позитивною лише з розчинними у воді фенолами. Якщо досліджуваний зразок у воді нерозчинний, то необхідно додати 1-2 краплі етанолу і потім розбавити розчин водою до 1 %-ної концентрації. В результаті цього отримують тонко-диспергований у воді фенол, який також дає позитивну реакцію.

Дуже чутливою на феноли являється реакція з нітритною кислотою (реакція Лібермана), в результаті якої утворюється *n*-нітрозозаміщені феноли, які ізомеризуються в монооксими *n*-бензохінонів; останні конденсуються з надлишком фенолів в присутності концентрованої сульфатної кислоти і переходять в яскраво забарвлені індофеноли:



Слід відзначити, що *n*-заміщені феноли не вступають в цю реакцію, а етери фенолів і тіофен дають позитивну реакцію.

**Методика.** В мікротиглі упарюють досуха краплю розведеного етерного розчину аналізуємої речовини, додають краплю свіжоприготованого реагенту (1 %-ний розчин нітриту натрію в концент-рованій сульфатній кислоті) і залишають на кілька хвилин. Потім до вмісту мікротиглю додають краплю води, після чого інтенсивність забарвлення як правило посилюється. Після охолодження суміш підлужують 1-2 краплями 4 *n* розчину гідроксиду натрію, що викликає зміну забарвлення, яке з часом в деяких випадках теж змінюється:

Феноли: синій колір → червоний → зелений

Резорцини: червоний → синій

Гідрохінони: зелений → червоний

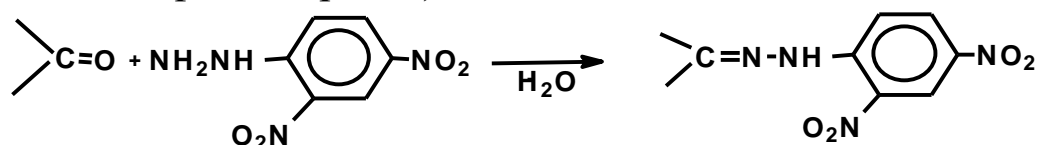
Пірогалони: фіалковий → коричневий

Тімо́л та фенілсаліцилат: зелений → червоний → синій

#### 4.5 *Сполуки, які містять карбонільну та карбоксильну групи.*

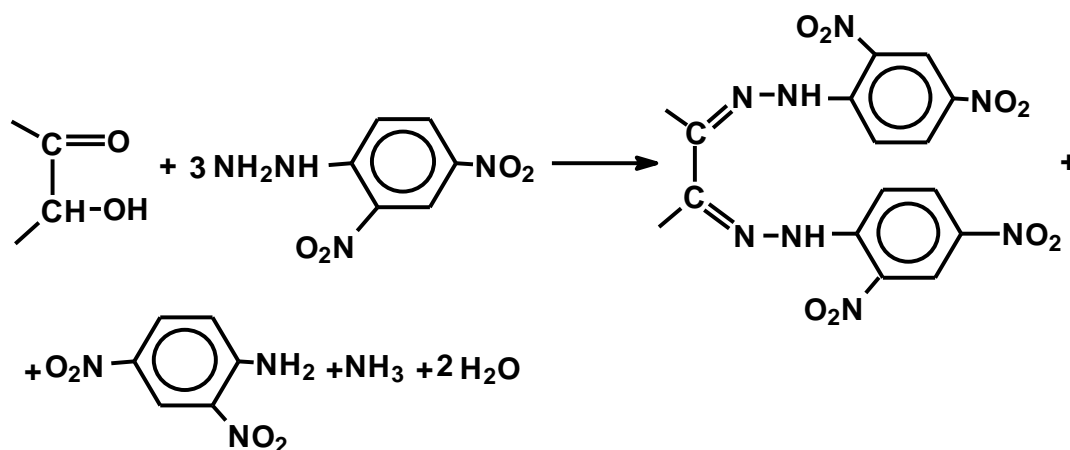
##### 4.5.1. *Загальні методи виявлення карбонільної групи.*

Найбільш загальною реакцією, специфічною на альдегіди та кетони є їх взаємодія з 2,4-динітрофенілгідразином в результаті якої утворюються відповідні гідразони (аналогічно реагує також і незаміщений фенілгідразин):



Продукт реакції як правило отримують у вигляді масла, яке утворює окремий шар в водному розчині оцтової кислоти.

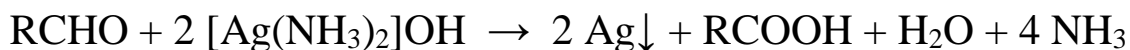
Перевагою використання 2,4-динітрофенілгідразину є те, що він володіє більшою стабільністю, а отримуваний з ним маслоподібний гідрозон швидко кристалізується. У випадку  $\alpha$ -гідроксикетонів чи  $\alpha$ -гідроксіальдегідів в реакцію вступають три молекули 2,4-динітрофенілгідразину:



Методика. В 2 мл етанолу розчиняють біля 20 мг чи краплю досліджуваного зразку і додають 3 мл розчину реагенту (в 15 мл концентрованої сульфатної кислоти розчиняють 3 грам 2,4-динітрофеніл-гідразину, розбавляють при охолодженні і перемішуванні 20 мл води і потім змішують з 70 мл етанолу). Суміші дають постояти 10-15 хвилин, протягом яких утворюється жовтий або червоний осад відповідного гідрозону (деколи гідрозон утворюється спочатку у вигляді масла, яке швидко кристалізується). Ця реакція дуже чутлива, і тому навіть невеликі домішки альдегідів чи кетонів в розчиннику також призводять до утворення осадів, в зв'язку з чим рекомендується проводити "сліпий" дослід. Слід відмітити, що колір осаду вказує, в певній мірі, на природу досліджуваного зразку. Так, гідрозони альдегідів та кетонів, в молекулі яких карбонільна група не спряжена з іншою функціональною групою, мають чисто жовте забарвлення. Коли карбонільна група спряжена з кратним зв'язком чи з ароматичним кільцем, забарвлення гідрозону буде оранжево-червоним. Жовте забарвлення чітко вказує на відсутність кратних зв'язків в молекулі, тоді як оранжеве забарвлення не являється доказом присутності кратних зв'язків.

В нейтральних розчинах альдегіди і метилкетони утворюють з гідросульфідом натрію сульфідні похідні, які добре кристалізуються:





Для аліфатичних альдегідів проба Толенса більш чутлива, але менш ефективна, ніж проба з реактивом Фелінга. Позитивну реакцію дають також ароматичні альдегіди і деякі кетони, ароматичні аміни (наприклад, дифеніламін),  $\alpha$ -алкокси- і  $\alpha$ -діамінокетони. Пробу Толенса можна проводити також з сполуками, які нерозчинні у воді. У цьому випадку поверхня тонкоподрібненого досліджуваного зразку в присутності реактиву Толенса стає чорною.

Для мікрОВизначень альдегідів можна використовувати дуже чутливу реакцію Шиффа. Реагентом для неї є розчини фуксину чи малахітового зеленого, які належать до класу трифенілметанових барвників. Добавка сульфїтної кислоти викликає обезбарвлення розчинів цих реагентів внаслідок утворення лейкоформи барвника, а в присутності альдегіду забарвлення барвника відновлюється.

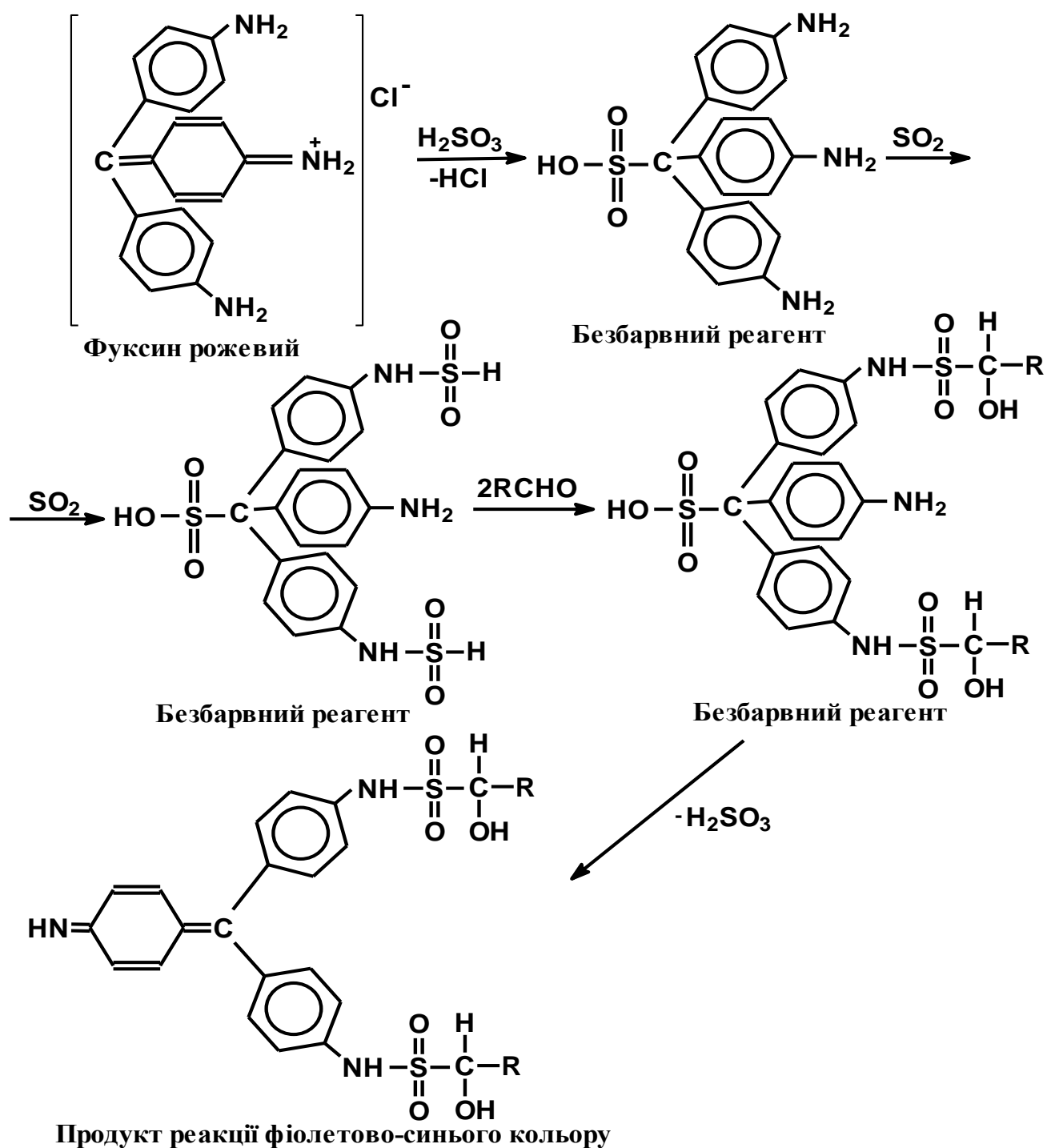
У випадку використання фуксину та малахітового зеленого відбуваються процеси, які наведено в схемах 4.5.2.1 та 4.5.2.2.

Приготування реагенту: 0.5 г чистого фуксину (малахітового зеленого) розчиняють в 500 мл води і фільтрують. Потім насичують 500 мл води газоподібним оксидом сульфуру (IV). Отримані розчини змішують і дають постояти протягом доби. Розчин має стати практично безбарвним.

Методика. В углублення предметного скла поміщують краплю спиртового чи водного розчину аналізованого зразку і добавляють краплю 1 %-ного розчину сульфїтної кислоти і краплю розчину реагенту (фуксину). У випадку позитивної проби відразу появляється фіалково-синій (деколи червоний) колір. Межа виявлення становить від 0.1 до 50 мкг альдегіду. Ванілін, 2,4-дигїдроксибензальдегід, хлоральгїдрат, *n*-диметиламінобензальдегід позитивної реакції не дають.



Схема 4.5.2.1.

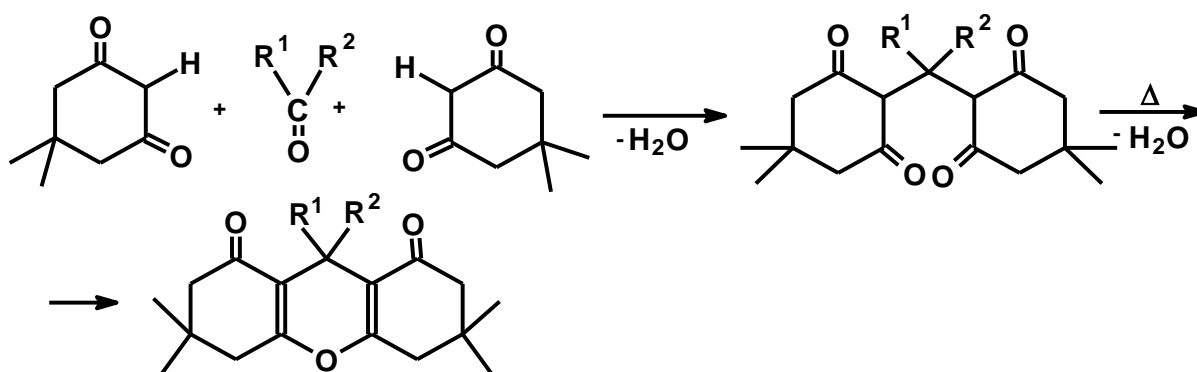




### 4.5.3. Специфічне виявлення кетонів.

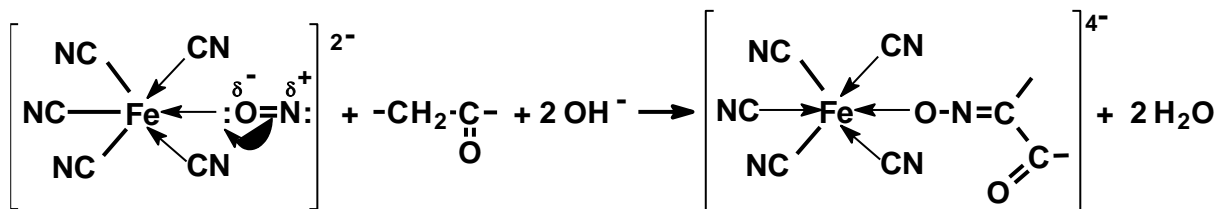
Якщо за допомогою типових реакцій (проби Фелінга, Толенса чи Шиффа) доказана відсутність альдегідів, то для виявлення кетонів можна застосувати загальні методи виявлення карбонільної групи.

Так, чутливою реакцією являється конденсація кетонів з димедоном (5,5-диметилциклогексан-1,3-діоном), який реагує з більшістю кетонів з утворенням продуктів, що добре кристалізуються:



**Методика.** Краплю чи невеликий кристалик досліджуваного зразку змішують в пробірці з 1 мл розчину реагенту (5 %-ний розчин димедону в 50 %-ному етиловому спирті) і доводять суміш до кипіння. Потім нагрівання припиняють і суміш витримують протягом кількох годин. Утворений кристалічний осад можна очистити та ідентифікувати по температурі топлення.

Класичною є також реакція метиленових кетонів ( $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ ) з нітропрусидом натрію в лужному середовищі. Вона основана на появі яскраво червонувато-жовтого забарвлення, яка при підкисленні оцтовою кислотою переходить у фіалкову:



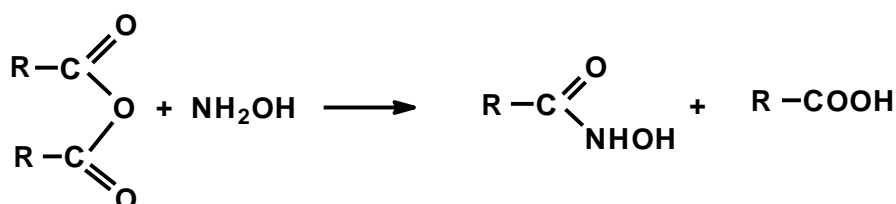
Позитивну реакцію також дають еноли.

**Методика.** В порцеляновому мікротиглі змішують краплю водного чи спиртового розчину досліджуваного зразку з краплею 5 %-ного розчину нітропрусида натрію і додають краплю 30 %-ного розчину гідроксиду натрію. У випадку позитивної реакції згодом появляється слабе забарвлення, яке при додаванні краплі

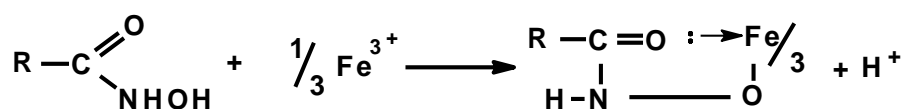
льодяної оцтової кислоти стає червоне чи синє. Межа виявлення становить 2-15 мкг.

#### 4.5.4. Специфічне виявлення ангідридів карбонових кислот.

Класичним методом виявлення ангідридів карбонових кислот являється метод Файгля. Згідно цьому методу, ангідриди моно- і дикарбонових кислот утворюють з гідроксиламіном гідроксамові кислоти і відповідні карбонові кислоти:



Гідроксамові кислоти в свою чергу утворюють забарвлену внутрішньокмплексну сіль з іонами феруму (III):

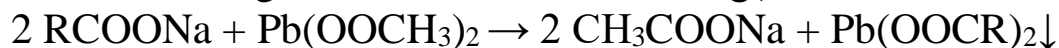
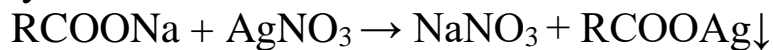


Методика. В порцеляновому мікротиглі краплю етерного розчину досліджуваного зразку змішують з двома краплями розчину реагенту (20 мл 0.5 %-ний спиртовий розчин хлориду феруму (III) підкислюють двома краплями концентрованої соляної кислоти і додають 20 мл насиченого при нагріванні розчину солянокислого гідроксиламіну). Суміш випарюють досуха, потім залишок розчиняють в кількох краплях води – появляється фіолетове або червоне забарвлення. Межа виявлення становить 5-10 мкг. Альдегіди, кетони та хлорангідриди карбонових кислот заважають виявленню.

#### 4.5.5. Специфічне виявлення карбонових кислот.

Відомо, що кисла реакція водних розчинів органічних сполук не являється доказом присутності в них карбонових кислот, а лише вказує на можливість їх присутності, якщо елементним аналізом встановлено, що досліджуваний зразок не містить Сульфур та Нітроген. Деякі феноли з електронегативними замісниками (наприклад, тринітрофенол) також дають кислу реакцію.

Загальною для виявлення карбонових кислот являється реакція утворення погано розчинних у воді солей аргентуму (I) чи плюмбуму (II), яку проводять не з вільними карбоновими кислотами, а з їх відповідними солями амоніаку чи лужного металу:



Іншим чутливим методом виявлення карбонових кислот є проба Леградї. Водний чи етанольний розчин досліджуваного зразку випарюють досуха і залишок з краплею тіонілхлориду нагрівають на водяній бані. До утвореного хлорангідриду карбонової кислоти додають три краплі 0.1 %-ного етанольного розчину *o*-нітрофенілгідразину і дві краплі 2 М розчину гідроксиду натрію, після чого розчин забарвлювався в фіалковий колір. Межа виявлення карбонових кислот становить 1-15 мкг. Амінокислоти та  $\alpha$ -гідроксикислоти дають негативну реакцію.

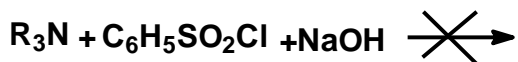
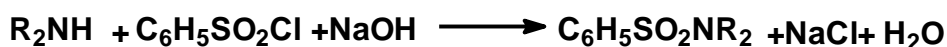
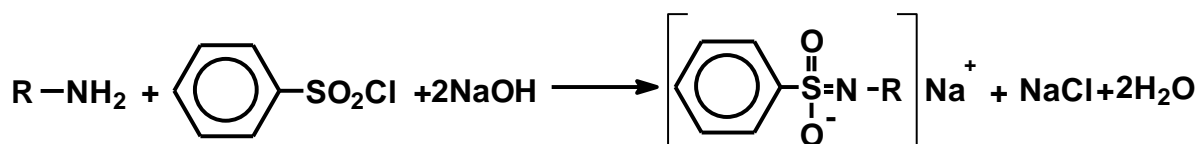
#### ***4.6. Сполуки, які містять Нітроген.***

Аналітична класифікація нітрогеновмісних сполук основана на природі атомів (Гідроген, Оксиген чи інший атом Нітрогену), які зв'язані з атомом Нітрогену при атомові Карбону. Гетероциклічні нітрогеновмісні сполуки утворюють окрему групу.

##### ***4.6.1. Методи виявлення амінів.***

Для виявлення амінів застосовують різноманітні реакції. Так, часто аміни ідентифікують попередньою пробєю, яка основана на їх розчинності та здатності утворювати солі – сполуки, які розчинні в діетиловому етері і нерозчинні у воді, але розчинні в 5 %-ному розчині соляної кислоти, можуть бути амінами.

Для розпізнавання первинних, вторинних і третинних амінів використовують пробу Гінсберга:



Ці реакції можуть бути використані для виявлення мікрокількостей амінів:

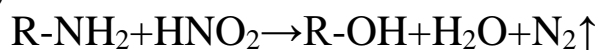
первинні аміни розчиняються в реактиві Гінсберга при нагріванні;

вторинні аміни не розчиняються після обробки реактивом Гінсберга при нагріванні;

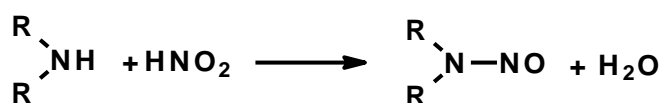
третинні аміни не розчиняються після обробки реактивом Гінсберга при нагріванні, але переходять у водну фазу при дії соляної кислоти.

Методика. В мікропробірку центрифуги поміщують 5-10 мкл бензенсульфохлориду, додають до нього 3-6 мг досліджуваного зразку і струшують реакційну суміш до закінчення реакції. Якщо температура розчину підвищиться, то його потрібно охолодити. Після добавлення 12-20 мкл 4 М розчину гідроксиду калію пробірку при перемішуванні повільно нагрівають до кипіння для видалення надлишку реагенту; потім розчин центрифугують.

Первинні аліфатичні і ароматичні аміни можна розрізнити за допомогою простої реакції з нітритною кислотою, так як первинні аліфатичні аміни реагують з нітритною кислотою з виділенням газоподібного азоту, а первинні ароматичні аміни спочатку утворюють діазосполуку, яка швидко (у разі потреби при слабкому нагріванні) також розкладається з виділенням азоту:

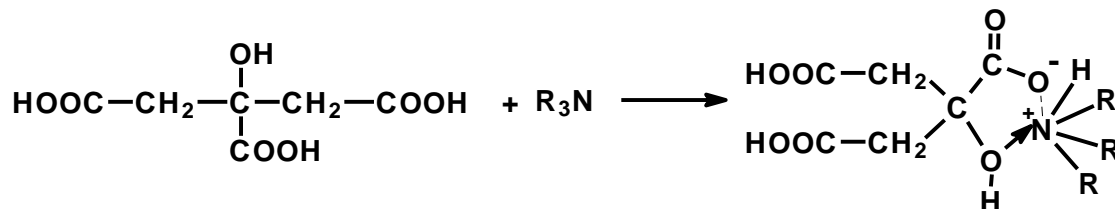


При взаємодії вторинних амінів з нітритною кислотою утворюються нітрозаміни:



Продукт реакції (нітрозамін) представляє собою жовте масло чи кристали, які розчинні в діетиловому етері.

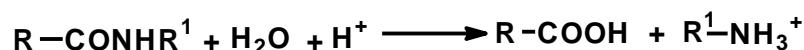
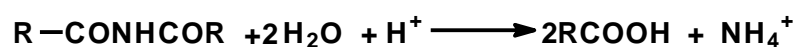
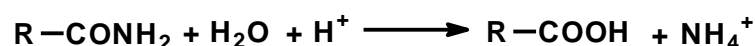
Третинні аліфатичні, аліциклічні, ароматичні і змішані аміни можна виявити за допомогою реакції Окума по появі червоного, синього чи фіолетового забарвлення при нагріванні цих сполук з лимонною кислотою в оцтовому ангідриді:



Межа виявлення третинних амінів за допомогою реакції Окума становить 2-7 мкг.

#### 4.6.2. Методи виявлення амідів та імідів карбонових кислот.

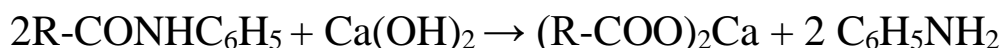
Як правило, сполуки які містять амідне чи імідне угруповання ( $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CONHCO}-$ ,  $-\text{CONHR}$ ), визначають після їх омилення:



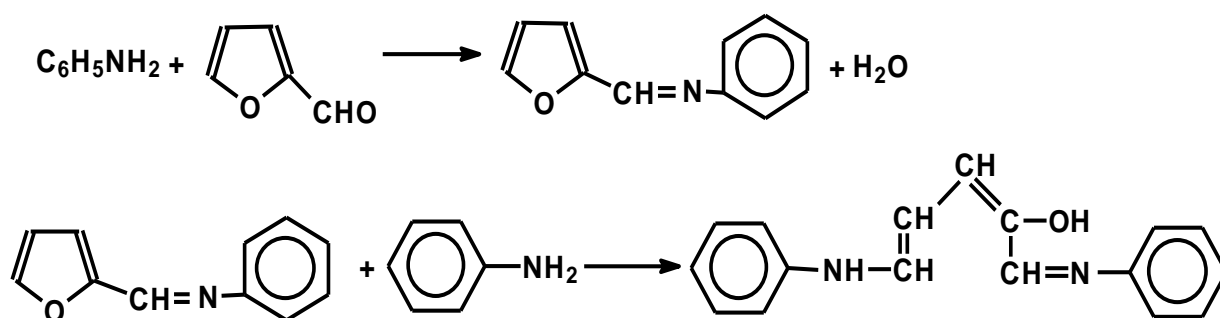
Після упарювання досліджуваного зразку з концентрованою соляною кислотою реакція відбувається повністю з утворенням хлориду амонію (чи алкіламонію), який переводять в основу і визначають реактивом Неслера (межа виявлення: 0.5-10 мкг).

Методика. В мікропробірці упарюють досуха невелику кількість досліджуваного зразку з 1-2 краплями концентрованої соляної кислоти, потім надлишок соляної кислоти видаляють шляхом нагрівання до 120 °С. Після охолодження до сухого залишку добавляють краплю 1 н розчину гідроксиду натрію і відкритий кінець пробірки накривають смужкою фільтрувального паперу, змоченого реактивом Неслера. При нагріванні мікропробірки у випадку позитивної реакції фільтрувальний папір забарвлюється в жовтий чи оранжевий колір.

Аніліди, тобто, сполуки, що містять угруповання  $-\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , легко і повністю омилюються при нагріванні з гідроксидами металів з утворенням аніліну:



Анілін визначають за допомогою розчину фурфуролу в оцтовій кислоті. Спочатку утворюється основа Шиффа блідо-жовтого кольору, яка після розкриття фуранового циклу і взаємодії з іншою молекулою аніліну, переходить в червоного кольору основу Шиффа  $\alpha$ -гідроксиглутаконового альдегіду:



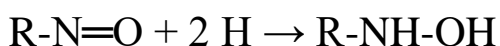
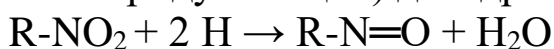
Межа виявлення становить 2-50 мкг (ацильні похідні нафтіламінів не дають позитивної реакції).

**Методика.** В мікропробірці змішують краплю етанольного розчину досліджуваного зразку з 20-30 мг порошкоподібного гідроксиду кальцію. Пробірку накривають смужкою фільтрувального паперу, змоченого розчином фурфуролу (10 крапель фурфуролу в 10 мл льодяної оцтової кислоти). Дно пробірки нагрівають до тих пір, поки не почнеться обвуглювання речовини. В присутності анілідів фільтрувальний папір забарвлюється в червоний колір.

#### 4.6.3. Методи виявлення нітросполук.

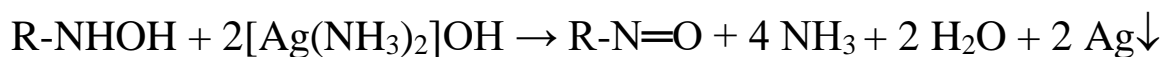
Для визначення нітросполук найчастіше використовують два шляхи. В одній групі реакцій проводять відновлення нітросполук з наступним визначенням відновлених форм останніх.

Так, метод Шнейдера оснований на відновленні нітросполук в нейтральному середовищі (цинк в водному розчині хлориду кальцію) до гідроксиламіну:



Утворений гідроксиламін визначають за допомогою реактиву Толенса:

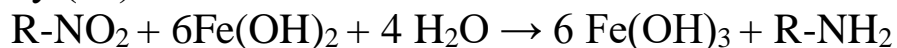




Межа виявлення становить 20-25 мкг.

**Методика.** В центрифужній мікропробірці до 10-20 мкг досліджуваного зразку, розчиненого в 2-3 мл гарячого етанолу, додають 5-6 крапель нейтрального 0.1 н розчину хлориду кальцію і небагато (10-15 мг) порошкоподібного цинку. Пробірку поміщують в гарячу водяну баню і витримують її там до закінчення реакції, потім розчин доводять до кипіння, витримують 2-3 хвилини, центрифугують і верхній шар переносять в мікропробірку, яка містить 1 мл 10 %-ного розчину реактиву Толенса. Виникнення “срібного” нальоту чи сірувато-чорного осаду свідчить про наявність нітросполуки.

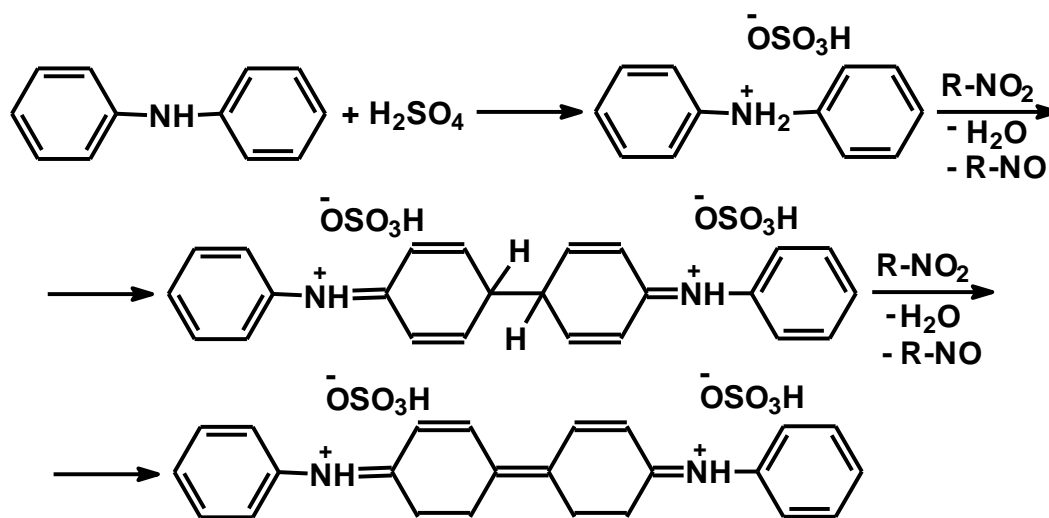
Якщо для відновлення нітросполук використовується реакція з гідроксидом феруму (II), то в жорстких умовах утворюється первинний амін і темно-коричневий осад гідроксиду феруму (III):



Утворений первинний амін можна виявити будь-якою чутливою реакцією (розділ 4.6.1).

Інша група реакцій основана на окисненні нітросполуками певних органічних реагентів, окиснена форма яких є аналітичною.

Так, загальним реагентом для аліфатичних нітросполук (позитивну реакцію також дають нітрозаміни, нітрити та нітрати) є розчин дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті. В присутності нітросполук цей реагент дає синє забарвлення:



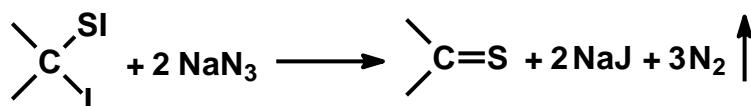
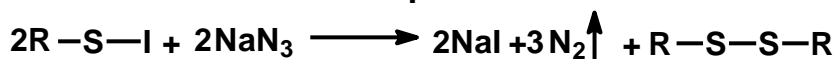
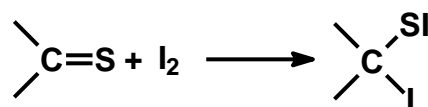
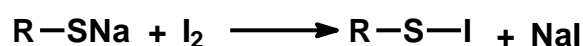
Межа виявлення становить від 0.07 до 5.00 мкг. При використанні дифенілбензидину замість дифеніламіну окиснювальна здатність нітросполук виражена в більшій мірі і реакція стає більш чутливою.

#### 4.7. *Сполуки, які містять Сульфур.*

В якісному аналізі присутність Сульфуру в молекулі речовини встановлюють головним чином пробою Ласеня (розділ 3.6). Лужні метали відновлюють атоми Сульфуру в будь-якій сульфуровмісній сполуці до сульфід-іонів. Сполуки, які є леткі при температурі нижче 100 °С, сплавляють з лужними металами в запаяних скляних капілярах чи металічній “бомбі” Парра (рис. 3.7.1). Сульфур, який входить до складу органічних сполук може мати кілька ступіней окиснення (+6, +4, -2). В аліфатичних сполуках Сульфур звичайно стоїть на місці Оксигену (тіоли, тіокетони, тощо); в сульфо- і сульфінкислотах сульфуровмісна група веде себе як аніон в реакціях з органічними основами; в ароматичних сполуках Сульфур може бути зв’язаний з Карбоном ароматичного кільця або заміщувати Карбон (чи Оксиген) в гетероциклічній системі.

##### 4.7.1. *Методи виявлення меркаптанів та тіокетонів.*

Тіоспирти (меркаптани) і тіокетони, а також усі сполуки, які містять групи  $-\text{SH}$  чи  $>\text{C}=\text{S}$ , можна виявити йод-азидною реакцією, в той час як тіоетери, тіоестери, дисульфідиди, сульфони, сульфінкові кислоти та сульфофосфати в цій реакції не активні:



На першій стадії реакції утворюються нестабільні сульфеніййодиди, які швидко реагують з азидом натрію з утворенням вільного азоту, що і фіксується. Проба рахується позитивною й свідчить про присутність, наприклад, тіоспиртів і

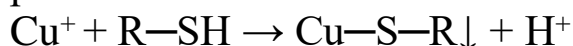
тіокетонів лише в тому випадку, якщо азот починає виділятися відразу після введення розчину досліджуваного зразку. Межа виявлення становить від  $3 \cdot 10^{-4}$  мкг (для тіооцтової кислоти) до 2.5 мкг (для дитізону)

Методика. Реакцію можна проводити на предметному склі мікроскопу, спостерігаючи за виділенням бульбашок газу при 50-80- кратному збільшенні. Досліджувану речовину слід розчинити у воді, в суміші води й ацетону чи в етанолі (метанолі). Потім до розчину досліджуваної речовини додають кілька крапель реагенту (3 г азиду натрію в 100 мл 0.1 *n* розчину йоду в йодиді калію). При позитивній реакції відразу спостерігається виділення бульбашок газу.

Слід відмітити, що сполуки, які містять  $\text{—SH}$ -групи, з іонами важких металів ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ , тощо) дають погано розчинні меркаптиди, а в амоніачному розчині можуть утворюватись сульфіди металів. Так, наприклад, іони купруму (II) відновлюються тіоспиртами спочатку до іонів купруму (I) з утворенням дисульфідів:



Потім іони купруму (I) реагують з надлишком тіоспирту з утворенням меркаптиду купруму (I), який виділяється у вигляді оранжевого чи жовтуватого-коричневого осаду, нерозчинного у воді, розбавлених кислотах та амоніаку:

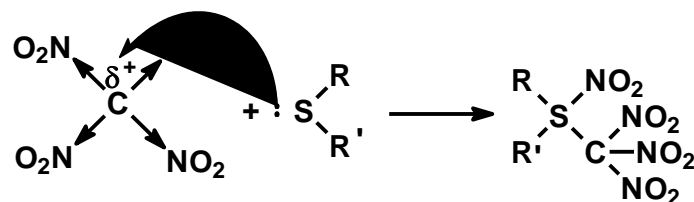


Таким чином, якщо реагентом служить розчин солі купруму (I) в оцтовій кислоті чи в амоніаку, то реакція утворення меркаптиду купруму (I) протікає до кінця. Межа виявлення тіолів становить 0.5-4.0 мкг.

Методика. На предметному склі змішують краплю розчину досліджуваної речовини в оцтовій кислоті з краплею розчину реагенту. В присутності меркаптанів появляється жовтий чи коричневий колір.

Реагент. В невеликому об'ємі води розчиняють 1.5 г хлориду купруму (II) і 3 г хлориду амонію, додають 3 мл концентрованого розчину амоніаку і суміш розбавляють водою до 60 мл. Безпосередньо перед використанням додають рівний об'єм водного розчину (5 %) солянокислого гідроксиламіну.

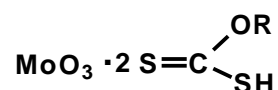
Загальним методом виявлення сульфуровмісних сполук, в яких Сульфур має ступінь окиснення (-2), є реакція з тетранітрометаном. Із сполуками типу **R-SH**, **R-S-R'**, **R-S-S-R'**, у випадку позитивної якісної реакції, з часом розчин набуває жовтого забарвлення внаслідок окиснення досліджуваного зразку реагентом.



Слід відмітити, що сульфи, сульфоксиди та сульфокислоти в дану реакцію не вступають.

#### 4.7.2. Методи виявлення ксантогенатів.

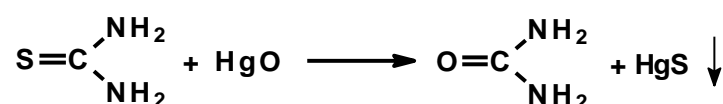
Специфічною і чутливою реакцією на ксантогенати являється взаємодія останніх з молібдатами лужних металів в кислому середовищі. При цьому утворюється темно-синій осад, який при розчиненні в діетиловому етері чи в хлороформі набуває фіалкового кольору. Продукт взаємодії ксантогенатів з молібдатами представляє собою комплекс, в якому нестійка алкілксантогенова кислота стабілізується в присутності молібдату:



Слід відзначити, що нерозчинні у воді ксантогенати цинку, кадмію і купрум (I) також дають позитивну якісну реакцію у вищеописаному процесі.

#### 4.7.3. Методи виявлення тіоамідів та ізотіоціанатів.

В тіоамідах і похідних тіосечовини атом Сульфуру є активним і може бути виявлений по реакціям з оксидами металів, сульфіді яких нерозчинні. Наприклад, при нагріванні спиртового розчину тіосечовини із суспензією оксиду ртуті (II) жовтого кольору відбувається утворення чорного осаду сульфід ртуті (II):



Межа виявлення цієї проби складає кілька мікрограм.

Органічні ізотіоціанати легко розпізнати по різкому неприємному запаху. При виявленні цих сполук їх гідролізують в присутності мінеральних кислот, в результаті чого утворюється сульфуроокис карбону, який потім розкладається в присутності води з виділенням гідрогенсульфіду – останній аналізують за допомогою підходящої реакції (розділи 3.3, 3.6).

#### ***4.7.4. Методи виявлення сульфоксидів, сульфонів та сульфамідів.***

Загальним методом виявлення органічних сполук, які містять **S=O**- групу є проба Сухомолової.

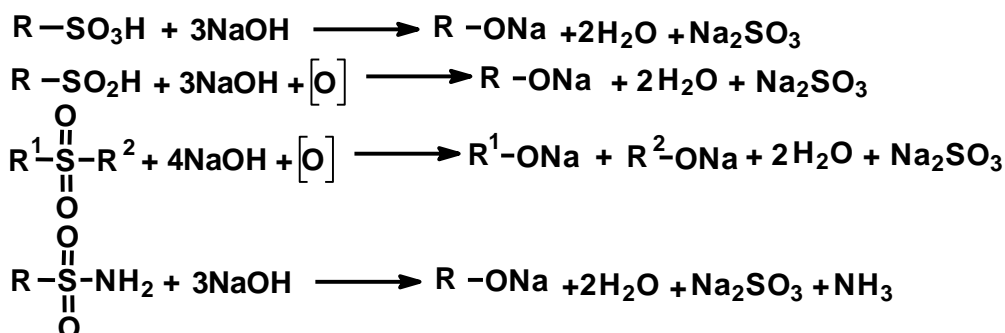
Методика. Спочатку готують реактив: розчиняють 0.8 г кристалічного нітрату Бісмуту ( $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ ) в суміші 10 мл оцтового ангідриду і 40 мл води з наступним додаванням 20 мл 40 %-ного водного розчину йодиду калію; об'єм отриманого розчину доводять до 200 мл льодяною оцтовою кислотою. Потім краплю досліджуваного зразку наносять на фільтрувальний папір, який висушують і обприскують розчином приготованого реактиву – в результаті появляється забарвлення оранжевого кольору.

Сульфони й сульфаміди також можна визначати загальними методами виявлення сульфокислот (розділ 4.7.5).

#### ***4.7.5. Методи виявлення сульфокислот та сульфінових кислот.***

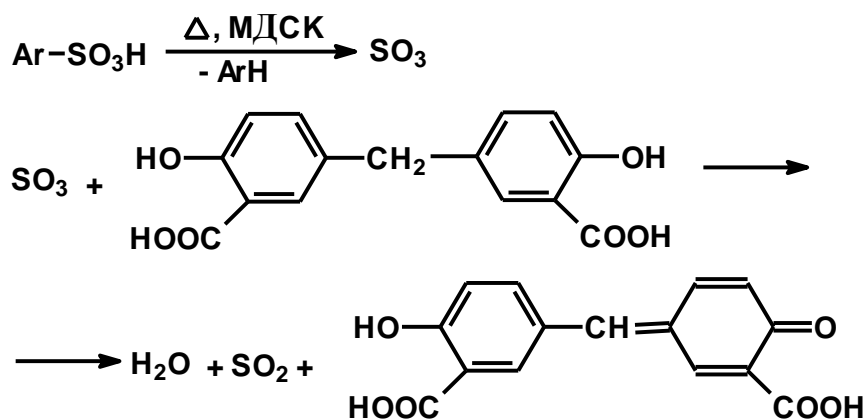
Слід відзначити, що водні розчини сульфокислот та сульфінових кислот мають сильноокислу реакцію, в той час як сульфаміди й сульфони, як правило, нерозчинні у воді і не володіють кислотними властивостями. Це дозволяє розрізнити вищезгадані класи сполук за допомогою кислотно-основних індикаторів.

В загальному для виявлення сполук, які містять Сульфур в ступені окиснення (+4) чи (+6), застосовують метод сплавлення останніх з лугами:



Як видно з вищенаведених рівнянь реакцій лужного розкладу, у випадку сульфамідів виділяється амоніак, який визначають підходящими методами (розділ 3.5) – за допомогою чого виявляють даний клас органічних сполук. Поряд з цим, в кожній з наведених реакцій утворюється сульфід натрію, який при підкисленні утворює оксид сульфуру (IV) – останній виявляють методами, описаними в розділі 3.6.

Чутливою і специфічною реакцією на ароматичні сульфоокислоти є проба з метилendisаліциловою кислотою (МДСК). Перебіг цієї реакції, імовірно, обумовлений тим, що із ароматичних сульфоокислот при підвищеній температурі (150-180 °С) під дією МДСК спочатку утворюється оксид сульфуру (VI), який по дегідратуючим і окисним властивостям близький до концентрованої сульфатної кислоти (по цій причині концентрована сульфатна кислота також веде себе аналогічно в цій реакції). Потім відбувається процес окиснення МДСК оксидом сульфуру (VI) з утворенням кислоти ауринової структури, яка забарвлена в червоний колір:



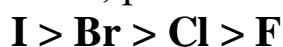
Слід відзначити, що сульфонати лужних та лужноземельних металів не дають позитивної реакції (їх необхідно попередньо прогріти з концентрованою соляною кислотою, щоб виділилась

вільна відповідна сульфокислота). Межа виявлення становить 10-50 мкг.

#### 4.8. Сполуки, які містять галоген (Hlg).

Присутність галогенів в досліджуваній речовині легко виявити, використовуючи якісні реакції (розділи 3.7.1-3.7.5). Додаткова ж інформація, отримана за допомогою простих реакцій, полегшує ідентифікацію галогенів в органічній сполуці.

Так, згідно порядку збільшення енергії зв'язку карбон-галоген, за своєю реакційною здатністю галогени, які є в складі органічних сполук, як правило, розташовують в наступний ряд:



Реакційна здатність органічних галогеновмісних сполук залежить не лише від природи галогену. На міцність зв'язку карбон-галоген також впливають й інші фактори: положення галогену в молекулі, взаємний вплив інших замісників в молекулі, тощо. Все це може змінити вищенаведений порядок реакційної здатності галогенів.

Таблиця 4.8.1.

**Виявлення галогеновмісних органічних сполук дією спиртового розчину нітрату аргентуму.**

Проходження реакції	Тип органічної сполуки
Дуже швидко реагують в охолодженому розчині	RCOCl, RCH(Cl)OR, R <sub>3</sub> CCl, RCHBrCH <sub>2</sub> Br, CBr <sub>4</sub> , RI, ArCH <sub>2</sub> Hlg, CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Hlg, HlgCH <sub>2</sub> COOH
Швидко реагують в теплому розчині	RCH <sub>2</sub> Cl, R <sub>2</sub> CHCl, R <sub>2</sub> CHBr, 2,4-(O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl, ArCCl <sub>3</sub> , ArCHCl <sub>2</sub> , CHBr <sub>3</sub> , CHBr <sub>2</sub> CHBr <sub>2</sub> , HlgCH <sub>2</sub> OPh
Реагують при сильному нагріванні	CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub> , ROCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Hlg, CCl <sub>3</sub> COOH
Не реагують	ArHlg, RCH=CH-Hlg

Класичними є реакції галогеновмісних органічних сполук із спиртовим розчином нітрату аргентуму чи з розчином йодиду натрію в ацетоні. В першому випадку по кольору і розчинності

осаду  $\text{AgHlg}$  визначають тип галогену, а у другому випадку отримують  $\text{NaHlg}$ , який потім аналізують згідно методикам, описаним розділах 3.7.2, 3.7.3. Для попереднього виявлення типу галогеновмісної органічної сполуки, як правило, використовують обидва методи паралельно і аналізують спостереження проходження реакцій відповідно даним таблиць 4.8.1 та 4.8.2.

Таблиця 4.8.2.

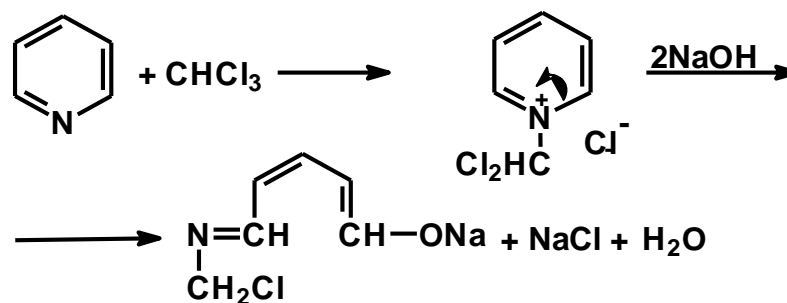
**Виявлення галогеновмісних органічних сполук дією спиртового розчину йодиду натрію в ацетоні.**

Проходження реакції	Тип органічної сполуки
Дуже швидко реагують в охолодженому розчині	$\text{RCOCl}$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{R}_3\text{CCl}$ , $\text{RI}$ , $\text{ArCH}_2\text{Hlg}$ , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Hlg}$ , $\text{HlgCH}_2\text{COOH}$ , $\text{cycl-C}_5\text{H}_9\text{Cl}$
Повільно реагують при кімнатній температурі ( $\approx 6$ хв при $25^\circ\text{C}$ )	$\text{CBr}_4$ , $\text{RCHBrCH}_2\text{Cl}$
Дуже повільно реагують при кімнатній температурі ( $\approx 24$ год при $25^\circ\text{C}$ )	$\text{RCHClCH}_2\text{Cl}$ , $\text{RCH}=\text{CH-Hlg}$ , $\text{R}_3\text{CCl}$
Швидко реагують в теплому розчині (при $50^\circ\text{C}$ )	$\text{RCH}_2\text{Cl}(\text{Br})$ , $\text{R}_2\text{CHCl}$ , $\text{R}_2\text{CHBr}$ , $\text{R}_3\text{CBr}$ , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$
Повільно реагують при нагріванні	$\text{cycl-C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ , $\text{cycl-C}_5\text{H}_9\text{Br}$ , борнілбромід
Не реагують	$\text{ArHlg}$ , $\text{CHCl}_3$ , $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{Hlg}$ , $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , $\text{CCl}_4$
Побічні реакції (наприк-лад, з виділенням йоду)	$\text{RCHBrCHBrR}$ , $\text{RCHClCHClR}$ , $\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$ , $\text{ArSO}_2\text{Cl}$ , $\text{CHBr}_3$

Додаткову інформацію по виявленню полігалогеновмісних органічних сполук, які не виявляються описаними вище методами, дає реакція Фудживари – органічні полігалогеніди при



взаємодії з піридином в лужному середовищі дають червоне забарвлення при нагріванні:

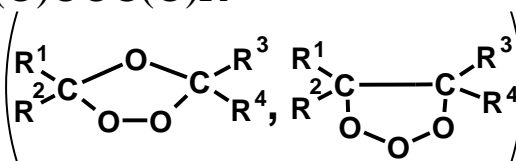


Межа виявлення становить 0.5-50.0 мкг.

#### 4.9. Органічні пероксиди.

Органічні пероксиди можна розглядати як похідні пергідролу і поділити на кілька типів:

1. Гідроперекиси –  $\text{ROOH}$
2. Діалкілперекиси –  $\text{ROR}'$
3. Надкислоти –  $\text{RC(O)OOH}$
4. Перекиси естерів –  $\text{RC(O)OOR}'$
5. Діацилперекиси –  $\text{RC(O)OOC(O)R}'$

6. Циклічні перекиси (озоніди) 

По реакційній здатності органічні перекиси можна розташувати в наступний ряд:

*Надкислоти* > *гідроперекиси* > *α,α'-дигідрокси-діалкілперекиси* ≈ *озоніди* > *перекиси естерів* > *діацилперекиси* > > *α-гідроксидіалкіл-перекиси* > *діалкілперекиси*.

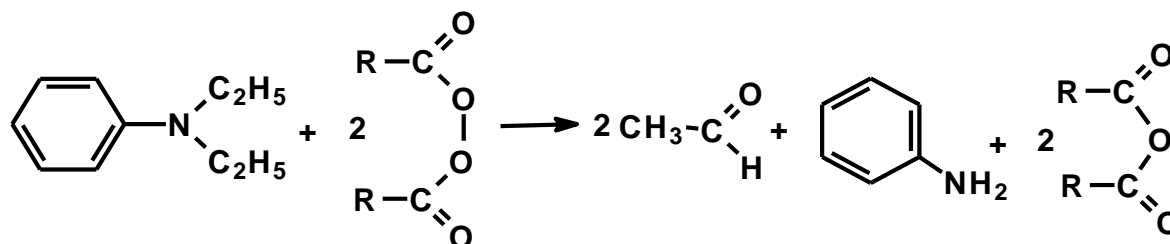
Органічні перекиси здатні окиснювати іони феруму (II) до іонів феруму (III); іони стануму (II) до іонів стануму (IV); іони арсену (III) до іонів арсену (IV) та йодид-іони до елементарного йоду. Тобто, для виявлення органічних перекисей можна використовувати окисно-відновні реакції вищенаведених іонів. Недоліком цих методів виявлення органічних перекисей є їх неспецифічність – адже, такого роду окисно-відновні реакції також дають пергідроль, багато неорганічних окисників та деякі органічні окисники.

Дуже проста крапельна проба, якою виявляють пергідроль та активні органічні перекиси, основана на перетворенні чорного сульфїду пльомбуму (II) в бїлий сульфат пльомбуму (II):



Методика. Перед аналізом фільтрувальний папір спочатку обробляють 1-2 краплями 1 %-ного розчину ацетату пльомбуму (II), а потім витримують цей папірець над водою, яка насичена гїдрогенсульфїдом, до появи чорної плями сульфїду пльомбуму (II). При нанесенні на цю пляму краплю розчину досліджуваної речовини, чорна пляма знебарвлюється або стає практично бїлою (чи сірою).

Для виявлення менш активних органічних перекисей використовують їх взаємодію з *N,N*-діетиланїліном, в результатї якої утворюється оцтовий альдегїд, який потім визначають методами, описаними в розділах 4.5.1-4.5.3, 5.1:



Межа виявлення для перекису бензоїла становить 3 мкг.

## РОЗДІЛ 5

### ВИЯВЛЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ДЕЯКИХ ВАЖЛИВИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

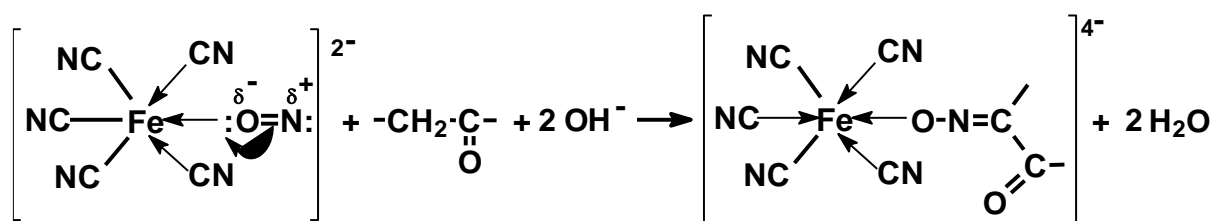
Є дуже багато органічних сполук, лікарських препаратів, які необхідно вміти виявляти як в індивідуальному вигляді, так і в розчинах (в органічних та в неорганічних розчинниках), а також в сумішах. Малі кількості деяких органічних сполук вдається виявити за допомогою простих хімічних реакцій, які головним чином ґрунтуються на властивостях функціональних груп, що входять до їх складу. Інші органічні сполуки необхідно попередньо розкласти з метою подальшого виявлення характерних продуктів розкладу. Крім цього, ряд органічних сполук можна виявити лише за допомогою специфічних біоаналітичних методів. Деякі з органічних сполук є токсичні, вони можуть бути присутні в якості домішок в основних речовинах (промислових продуктах), що може негативно впливати при використанні цих промислових продуктів.

Ось чому, освоєння методів виявлення найбільш поширених органічних сполук є важливим та необхідним.

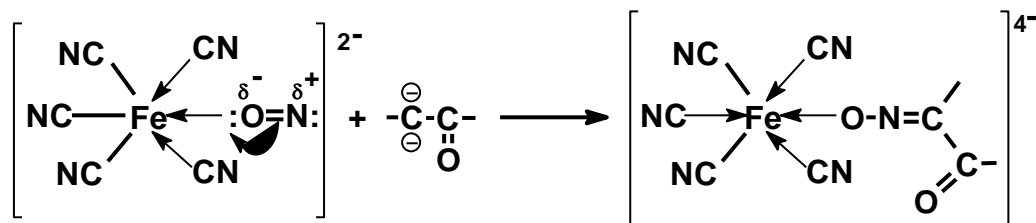
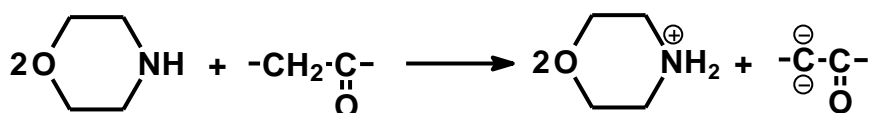
#### *5.1. Виявлення активної метиленової групи.*

Фрагмент активної метиленової групи присутній в багатьох органічних сполуках, виявлення яких є актуальним – наприклад, в ацетоні, оцтовому альдегіді, малонових естерах, кротонових альдегідах, тощо. Найбільш специфічним і чутливим методом виявлення цих сполук є їх реакція з нітропрусидом натрію в присутності морфоліну (схема 5.1.1). Слід відзначити, що чим активнішою є метиленова група, тим чутливішим є даний метод виявлення.

Схема 5.1.1



Або:

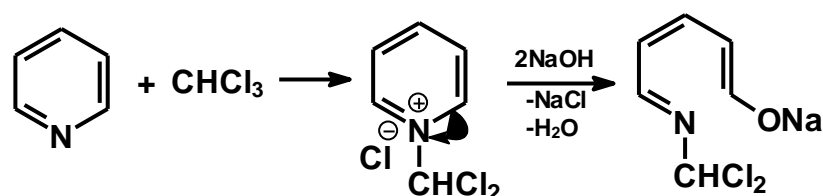


**Методика.** На аналітичну скляну пластинку чи на фільтрувальний папір наносять краплю розчину досліджуваної речовини і додають краплю розчину реагенту (суміш рівних об'ємів свіжоприготованого 20 %-ного водного розчину морфоліну і 5 %-ного водного розчину нітропрусида натрію) – у випадку позитивної якісної реакції появляється синє (чи синьо-зелене) забарвлення.

## 5.2. Виявлення хлороформу.

Чутливим, хоч і не достатньо специфічним виявленням хлороформу є метод, оснований на взаємодії хлороформу з піридином в лужному середовищі (реакція Фудживари) (схема 5.2.1).

Схема 5.2.1



Хлороформ приєднується до атому Нітрогену піридинового кільця з наступним розкриттям циклу й утворенням основи Шиффа глутаконового альдегіду.

**Методика.** В мікропробірці змішують краплю розчину досліджуваного зразку (нерозчинні у воді речовини розчиняють в ацетоні) з двома краплями піридину і однією краплею 5 н розчину гідроксиду натрію. Суміш нагрівають на водяній бані; через кілька секунд чи хвилин піридиновий шар забарвлюється в червоний колір. При довготривалому нагріванні забарвлення зникає чи стає жовтим (або коричневим). При добавленні

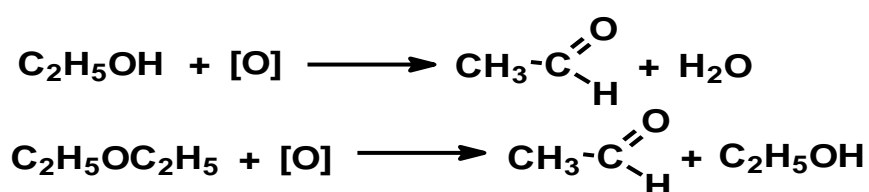
солянокислого бензидину і наступному підкисленні розчином оцтової кислоти появляється фіалковий колір чи випадає осад.

Межа виявлення хлороформу становить 1мкг. Аналізу заважають хлоральгідрат, трихлороцтова кислота, чотирьохлористий карбон, бромформ; при більших концентраціях аналогічну реакцію дають йодоформ, левоміцетин, трихлоретилен та трибромоетанол.

### 5.3. Виявлення етанолу.

Виявлення етанолу проводять за допомогою його окиснення перманганатом калію до оцтового альдегіду з наступним виявленням останнього за допомогою нітропрусиду натрію в присутності морфоліну (див. методику, описану в розділі 5.1). Метанол не заважає визначенню етанолу, так як в цих умовах він окиснюється до мурашиного альдегіду, який не дає позитивної якісної реакції з нітропрусидом натрію. Однак, проведенню реакції заважають речовини, які окиснюються перманганатом калію. В цьому випадку не можна використовувати великий надлишок перманганату калію, так як можливе подальше окиснення оцтового альдегіду до оцтової кислоти. Слід відзначити, що діетиловий етер також заважає визначенню етанолу внаслідок утворення в умовах аналізу оцтового альдегіду (схема 5.3.1).

Схема 5.3.1



Пропанол в умовах аналізу перетворюється в пропаналь, який також заважає визначенню, але в меншій мірі (невисока чутливість реакції).

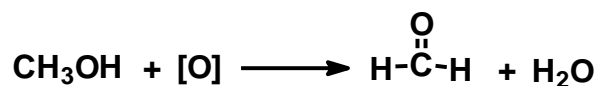
Для виявлення парів етанолу в повітрі застосовують прилад, в якому в якості окисника використовують 10 %-ний розчин хроматної кислоти (продукт реакції – оцтовий альдегід – виявляють за методикою, описаною в розділі 5.1). Таким приладом можна виявити 1 мкг етанолу в 1 см<sup>3</sup> повітря.

Методика. До краплі досліджуваного зразку в мікропробірці додають краплю реагенту (одна частина 0.1 н розчину перманганату калію та одна частина 50 %-ної сульфатної кислоти), вміст пробірки перемішують і накривають фільтрувальним папером, змоченим свіжо-приготованим реагентом на основі нітропрусиду натрію (див. методику, описану в розділі 5.1). Через кілька хвилин на папері з'являється синя (синьо-зелена) пляма (мікропробірку не нагрівають!).

#### **5.4. Виявлення метанолу.**

Метанол в певних умовах при окисненні перманганатом калію в слабкокислому середовищі можна перетворити в метаналь (схема 5.4.1).

Схема 5.4.1



Щоб запобігти подальшому окисненню альдегіду до мурашиної кислоти, надлишок окисника видаляють із реакційного середовища. В даних умовах етиловий спирт окиснюється до оцтового альдегіду. В зв'язку з тим, що мурашиний та оцтовий альдегіди розрізняють з високою чутливістю, можливе виявлення малих кількостей метанолу в етанолі і навпаки.

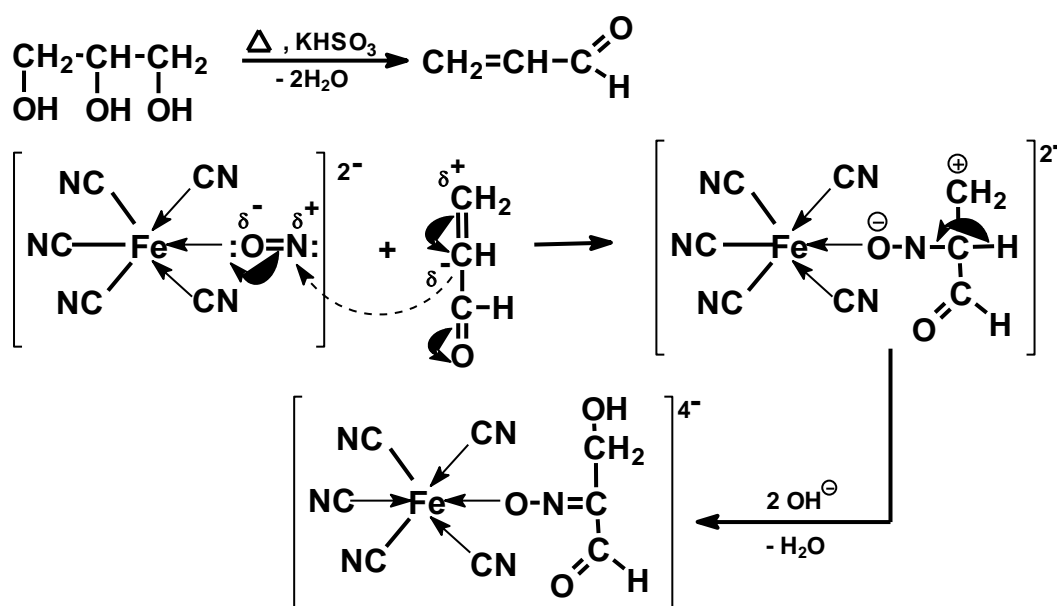
Методика. Одну чи дві краплі розчину досліджуваної речовини змішують в мікропробірці з краплею 25 %-ної фосфатної кислоти і краплею 5 %-ного розчину перманганату калію; утворений розчин витримують протягом 1-2 хвилин. Потім невеликими порціями додають порошкоподібний сульфат натрію до повного зникнення забарвлення перманганату (якщо в розчині залишиться невелика кількість коричневого оксиду мангану (IV), то слід додати 1-2 краплі фосфатної кислоти і ще невелику кількість сульфату натрію). До безбарвного розчину додають 4 мл 72 %-ної сульфатної кислоти і кілька кристалів хромотропової кислоти (рівняння реакції див. схему 5.6.1). Суміш енергійно струшують і витримують 10 хвилин на водяній бані при 60 °С. Після охолодження розчин стає фіалковим.

Слід відзначити, що кольорові реакції також дають гліцерол (жовте забарвлення і зелена флуоресценція), фурфурол (коричневе забарвлення), арабіноза, фруктоза, лактоза, глюкоза (жовте забарвлення).

### 5.5. Виявлення гліцеролу.

Відомо, що при нагріванні з водовіднімаючими агентами гліцерол перетворюється на акролеїн, який містить активований подвійний карбон-карбоновий зв'язок і може бути виявлений згідно методики, описаній в розділі 5.1 (схема 5.5.1).

Схема 5.5.1

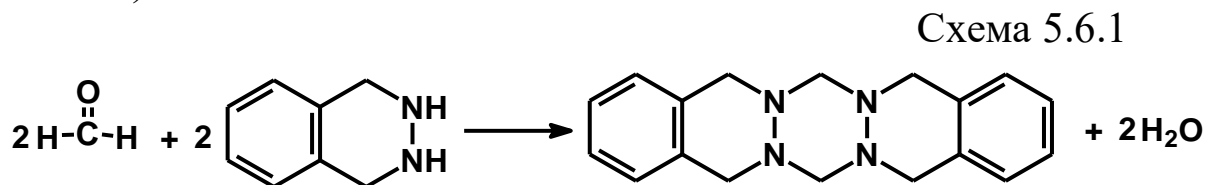


Методика. В приладі, зображеному на рис. 3.3.1, краплю розчину досліджуваної речовини змішують з невеликою кількістю порошко-подібного гідросульфиту натрію (калію). Колбу накривають кружком фільтрувального паперу, змоченого розчином реагенту (готують згідно методики, описаній в розділі 5.1), а потім годинниковим склом; після цього колбу обережно нагрівають – у випадку позитивної якісної реакції через 1-2 хвилини фільтрувальний папір забарвлюється в синій колір. При обробці фільтрувального паперу 2*n* розчином гідроксиду натрію синє забарвлення переходить в червоне.

Слід відзначити, що гліцерол також можна виявити якісними реакціями на багатоатомні спирти, методики проведення яких описано в розділі 4.4.3.

### 5.6. Виявлення мурашиного альдегиду.

Найбільш чутливою і специфічною якісною реакцією на мурашиний альдегід є його взаємодія з хромотроповою кислотою (схема 5.6.1).



Чутливість реакції різко підвищується при слабкому підкисленні (наприклад, оцтовою кислотою).

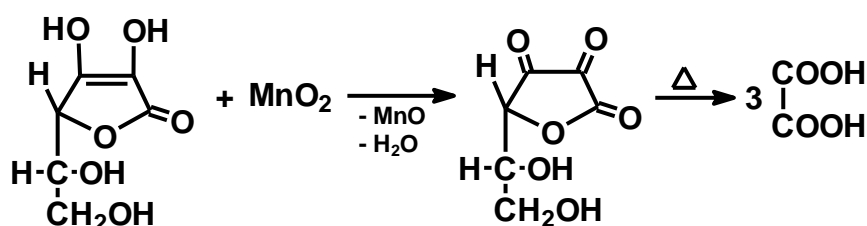
**Методика.** В мікропробірці краплю розчину досліджуваної речовини змішують з 2 мл 12 н (72 %) сульфатної кислоти. До суміші додають кілька кристалів хромотропової кислоти. Мікропробірку нагрівають на водяній бані протягом 10 хвилин при 60 °С. В присутності мурашиного альдегиду появляється яскраво-фіалкове забарвлення.

### 5.7. Виявлення аскорбінової кислоти.

Метод виявлення аскорбінової кислоти ( $3 \cdot 10^{-2}$  мкг в  $4 \cdot 10^{-3}$  мл розчину) оснований на її здатності відновлювати подрібнений оксид мангану (IV) до оксиду мангану (II) (схема 5.7.1). На відміну від вихідного оксиду мангану (IV) отриманий при відновленні оксид мангану (II) не окиснює бензидину, який є індикатором в цій реакції.

**Методика.** Реакцію проводять на фільтрувальному папері, попередньо обробленому наступним чином: готують  $2 \cdot 10^{-4}$  М розчин перманганату калію, змочують цим розчином фільтрувальний папір і просушують його в струмені теплого повітря – при цьому перманганат розкладається до оксиду мангану (IV), забарвленого в блідокоричневий колір.

Схема 5.7.1



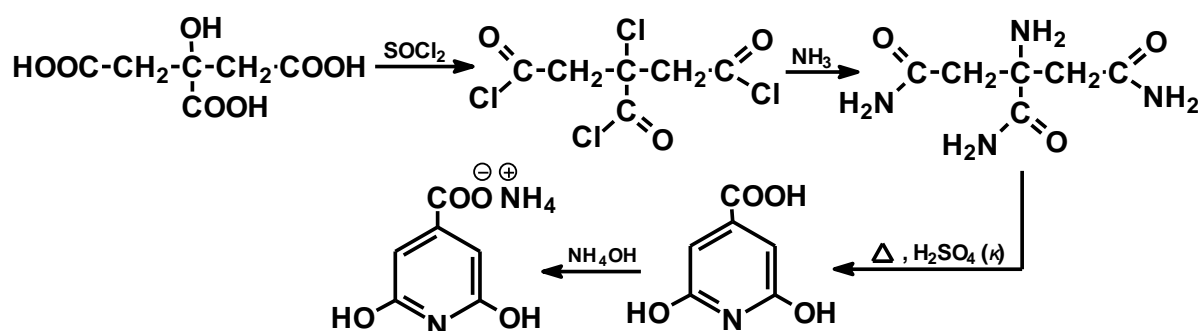


Потім краплю підкисленого оцтовою кислотою розчину досліджуваного зразку наносять на оброблений вищеописаним чином фільтрувальний папір, який поміщують в розчин гідрохлориду бензидину (використовують насичений розчин солі, вдвічі розбавлений водою), в результаті чого папір забарвлюється в синій колір. На присутність аскорбінової кислоти вказує біла пляма на місці нанесення краплі розчину досліджуваного зразку. У випадку присутності великих кількостей аскорбінової кислоти – миттєво виникає біла пляма, а папір навколо неї стає коричневим.

### 5.8. Виявлення лимонної кислоти.

Лимонну кислоту (1 мкг) можна виявити, перетворивши її в амонійну сіль 2,6-дигідроксипіридин-4-карбонової кислоти, яка має інтенсивну синю флуоресценцію (схема 5.8.1).

Схема 5.8.1



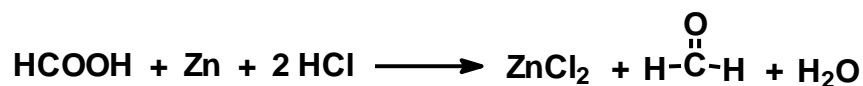
**Методика.** Краплю розчину досліджуваної речовини в порцеляновому мікротиглі упарюють досуха, додають чотири краплі тіоніл хлориду і суміш знову упарюють до появи диму. Потім додають вісім крапель концентрованого розчину амоніаку і нагрівають до тих пір, поки в тиглі не залишиться кілька крапель розчину. Після охолодження до вмісту мікротигля доливають шість крапель концентрованої сульфатної кислоти і суміш нагрівають до появи парів сульфатної кислоти. Після охолодження додають воду (3-4 мл) і вміст мікротиглю переносять в пробірку, а потім підлужують концентрованим розчином амоніаку. При прямому сонячному опроміненні чи при ультрафіолетовому опроміненні спостерігається яскрава синя флуоресценція розчину.

Лише аконітова кислота (пропен-1,2,3-трикарбонова кислота) дає аналогічну якісну реакцію. Яблучна та винна кислоти у вищеописаній реакції неактивні.

### **5.9. Виявлення мурашиної кислоти.**

Відносно чутливим (межа виявлення становить 1.5 мкг) і специфічним методом виявлення мурашиної кислоти (при відсутності мурашиного альдегіду) є відновлення її воднем в момент виділення (магній чи цинк в соляній кислоті) (схема 5.9.1) до мурашиного альдегіду, який потім ідентифікують якісною реакцією, описаною в методиці 5.6.

Схема 5.9.1



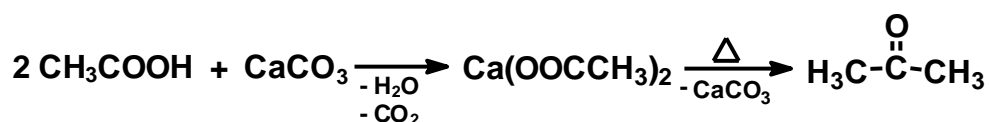
Методика. В мікропробірці краплю розчину досліджуваної речовини змішують з краплею 2*n* розчину соляної кислоти, після чого маленькими порціями добавляють порошкоподібний магній чи цинк до повного закінчення виділення газу. Потім добавляють 3 мл 12 *n* (72 %) сульфатної кислоти та кілька кристалів хромотропової кислоти. Пробірку нагрівають на водяній бані при 60 °С протягом 10 хвилин, в результаті чого появляється фіалкове забарвлення.

Слід відзначити, що гліцерінова та піровиноградна кислоти в умовах досліду дають жовте забарвлення; у випадку цукрів – спостерігається жовте, оранжеве чи зелене забарвлення. Глюкоза заважає проведенню реакції, так як в даних умовах частково розкладається з утворенням мурашиного альдегіду (тому невеликі кількості мурашиної кислоти не можливо виявити в присутності великих кількостей глюкози).

### **5.10. Виявлення оцтової кислоти.**

Досить специфічною, але не достатньо чутливою реакцією на оцтову кислоту (межа виявлення становить 80 мкг) є розклад ацетату кальцію при нагріванні, в результаті чого утворюється ацетон, який визначають за методикою, описаною в розділі 5.1).

Схема 5.10.1



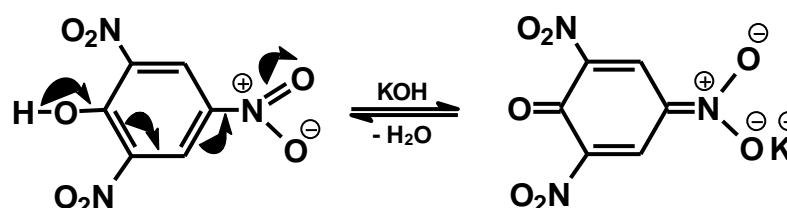
Мурашина кислота не дає позитивної якісної реакції у вищеописаному процесі. Пропанова та інші жирні кислоти дають позитивну якісну реакцію, але при значно більших концентраціях.

Методика. Твердий зразок (чи сухий залишок) змішують із кількома міліграмами карбонату кальцію (крейди чи мармуру) і нагрівають в приладі, зображеному на рис. 3.3.1. Прилад накривають фільтрувальним папером, змоченим свіжоприготованим розчином реагенту на основі нітропрусиду натрію (методика приготування реагенту описана в розділі 5.1). При нагріванні в присутності оцтової кислоти виділяються пари ацетону, від яких на фільтрувальному папері з'являється синя пляма.

### 5.11. Виявлення пікринової кислоти.

Полінітроароматичні сполуки, які володіють кислотними властивостями, можна виявити з великою чутливістю за допомогою *родаміну В*. Реакція оснований на здатності нітрогрупи ароматичних полінітросполук енолізуватись в лужному середовищі в нітроніві кислоти (схема 5.11.1).

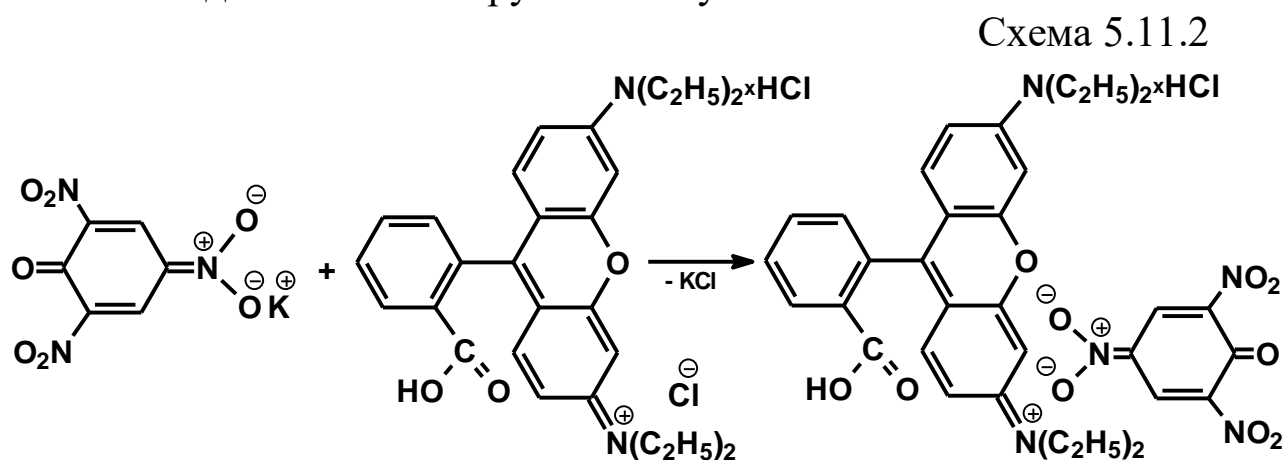
Схема 5.11.1



Продукти енолізації як правило мають жовтий чи червоний колір. Слід відзначити, що з *родаміном В* полінітросполуки здатні утворювати аналогічні солі нітроніві кислот – наприклад, в бензені, в присутності *родаміну В* та пікринової кислоти відбувається утворення відповідної солі рожевого кольору (схема 5.11.2).

Методика. В мікропробірці краплю лужного розчину досліджуваної речовини змішують з 5 краплями розчину

*родаміну В* (0.1 %-ний розчин *родаміну В* в 4 %-ній соляній кислоті). Потім додають 5-10 крапель суміші рівних кількостей діетилового етеру й бензену.



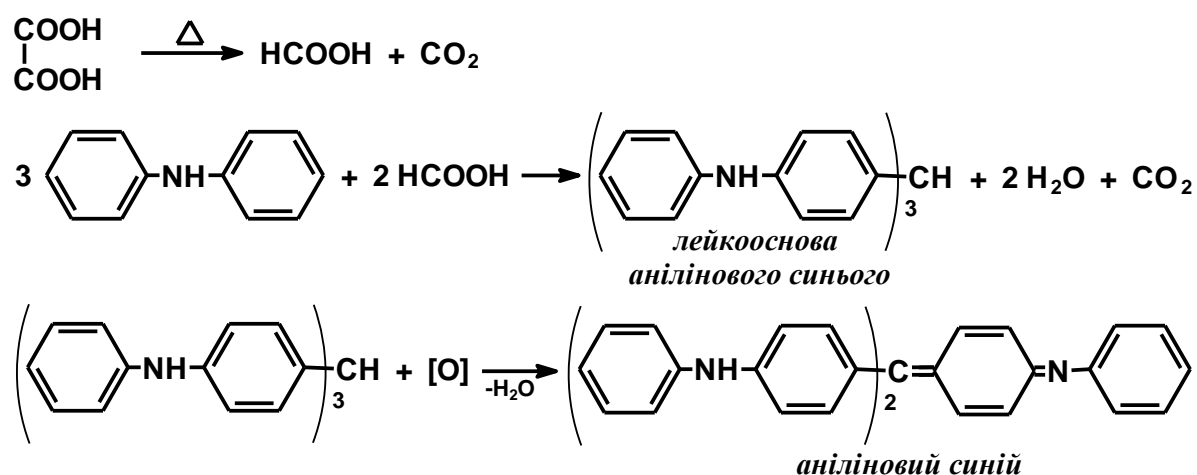
Після енергійного струшування і розділення фаз, верхній шар у випадку присутності пікринової кислоти має рожеве забарвлення, а в ультрафіолетовому світлі – оранжеву флуоресценцію.

Межа виявлення пікринової кислоти становить 0.5 мкг.

### 5.12. Виявлення щавлевої кислоти.

Відомо, що щавлева кислота при нагріванні розкладається на мурашину кислоту та вуглекислий газ. Мурашина кислота реагує з дифеніламіном, утворюючи лейкоформу анілінового синього, яка на повітрі самовільно окиснюється з утворенням забарвленої сполуки – анілінового синього (схема 5.12.1).

Схема 5.12.1



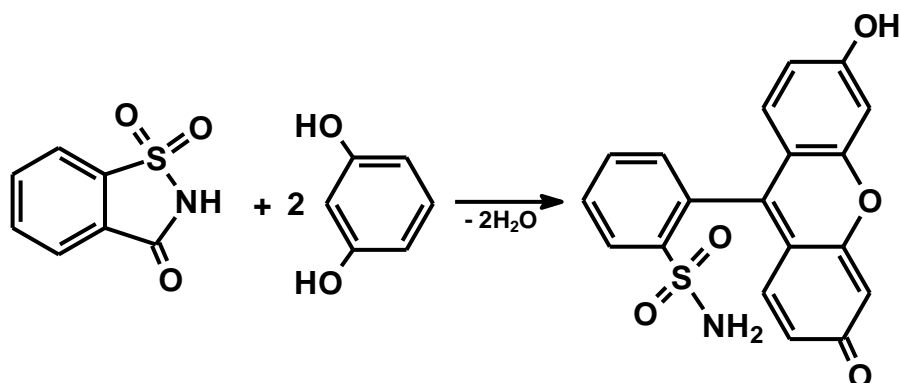
З нерозчинних оксалатів щавлеву кислоту виділяють шляхом їх оброблення сиропоподібною орто-фосфатною

кислотою (60 %-ний водний розчин). Тверді естери щавлевої кислоти також дають позитивну якісну реакцію.

**Методика.** В мікропробірці досліджувану речовину (розчини спочатку упарюють до сухого залишку) сплавляють на відкритому полум'ї з невеликою кількістю дифеніламіну. Після охолодження плав розчиняють в кількох краплях етанолу – у випадку присутності щавлевої кислоти появляється синє забарвлення. Вищеописана реакція являється специфічною на щавлеву кислоту; межа виявлення становить 5 мкг.

### 5.13. Виявлення сахарину.

Для виявлення сахарину (імід *орто*-сульфобензенової кислоти) використовують два методи. Перший метод базується на властивості похідних ароматичних кислот при сплавленні з резорцином чи при обробці резорцином в присутності концентрованої сульфатної кислоти утворювати сполуки типу флуоресцеїну (схема 5.13.1).



Розчини цих сполук в лужному середовищі мають інтенсивну флуоресценцію. При проведенні вищеописаної реакції (схема 5.13.1) у випадку сахарину виникає зеленувато-жовте забарвлення, а в ультрафіолетовому світлі – жовте. Цим методом можна виявити 5-10 мкг сахарину. Деякі інші сполуки, наприклад, дикарбонові кислоти та їх функціональні похідні при більших концентраціях дають аналогічне або схоже забарвлення.

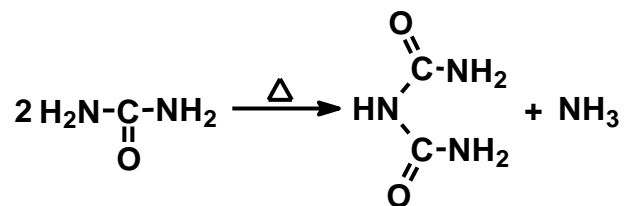
Сахарин можна також виявити як імід ароматичної карбонової кислоти, використовуючи реакцію омилення з наступним упарюванням розчину з соляною кислотою, в результаті чого утворюється хлорид амонію, який визначають за

допомогою реактиву Неслера (детальніше метод описаний в розділі 4.6.2). цим методом можна виявити 5-10 мкг сахарину; виявленню заважають амідні карбонових кислот та солі амонію.

#### 5.14. Виявлення сечовини.

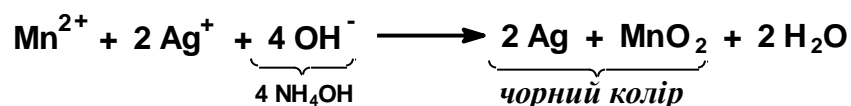
Відомо, що при нагріванні до 160-170 °С сечовина розкладається на біурет та амоніак (схема 5.14.1).

Схема 5.14.1



Амоніак (гідроксид амонію) виявляють по лужній реакції лакмусового папірця; аналіз проводять за допомогою приладу Файгля для якісного мікроаналізу (рис. 3.3.1). Слід відзначити, що цей метод не є достатньо чутливим; для підвищення чутливості виявлення сечовини (до 10 мкг) використовують реакцію гідроксиду амонію з реагентом, який містить іони мангану (II) і аргентуму (I) (схема 5.14.2).

Схема 5.14.2



Методика. Краплю розчину досліджуваної речовини поміщують в мікропробірку чи в колбу приладу Файгля, після цього проводять упарювання розчинника (при 120 °С) до сухого залишку. Потім мікропробірку (чи колбу приладу Файгля) накривають смужкою фільтрувального паперу, змоченого розчином реагенту і нагрівають на масляній бані при 160-170 °С (мікропробірку чи колбу приладу Файгля) поміщують в масляну баню не глибше, ніж на 1.5 см). Не пізніше як через 10 хвилин реагентний папір забарвлюється в чорний чи сірий колір.

Приготування реагенту. Розчини нітрату мангану (II) (2.87 г в 40 мл води) та нітрату аргентуму (3.35 г в 40 мл води) змішують; об'єм доводять до 100 мл і додають 0.1 н розчин гідроксиду натрію до помутніння розчину реагенту, який потім

фільтрують; прозорий розчин реагенту зберігають в темному бутлі.

### **5.15. Виявлення білків.**

Для виявлення білків широко використовують кольорові реакції та реакції, що базуються на осадженні. Малі кількості нативних білків можна виявити, використовуючи чутливу мікрореакцію Файгля, яка базується на появі синього кольору при добавленні водорозчинних солей лужних металів етилового естеру тетрабромфенолфталеїну (реагент забарвлений в жовтий колір).

Методика. До солі етилового естеру тетрабромфенолфталеїну добавляють 10 %-ний водний розчин оцтової кислоти при цьому сіль переходить у відповідний фенол (розчин стає практично безбарвним). Потім додають розчин досліджуваного зразку (як правило, білки перебувають в колоїдному стані) – у випадку позитивної якісної реакції появляється синій колір (імовірно, утворюється солеподібна сполука), стійкий до дії оцтової кислоти.

Слід відзначити, що поява кольору спостерігається також і при дії на білки інших індикаторів.

Реакція специфічна на нативні білки. Амінокислоти, дипептиди й трипептиди не дають позитивної якісної реакції.

### **5.16. Виявлення ферментів.**

Методики виявлення ферментів в основному базуються на виявленню кінцевих продуктів, що утворюються при проходженні процесів, які каталізують ці ферменти.

Методика. На крапельній пластинці чи на фільтрувальному папері змішують краплю субстрату з краплею розчину досліджуваної речовини. Паралельно проводять “сліпий” дослід (замість розчину досліджуваної речовини використовують воду). Суміш накривають для попередження випаровування і витримують протягом однієї години, потім обробляють краплею розчину відповідного реагенту (таблиця 5.16.1).

Таблиця 5.16.1

**Реакції виявлення ферментів згідно Файглю.**

<b>Фермент</b>	<b>Субстрат</b>	<b>Реагент</b>	<b>Реакція (колір)</b>
Діастаза	0.5 %-ний розчин крохмалю	Фелінгова рідина	Цегляно-червоний чи оранжевий
Інулаза	0.5 %-ний розчин інуліну	Фелінгова рідина	Цегляно-червоний чи оранжевий
Інвертаза	0.5 %-ний розчин цукру	Фелінгова рідина	Цегляно-червоний чи оранжевий
Липаза	0.2 %-на емульсія оливкового масла	Метилловий червоний	Червоний
Бутираза	0.2 %-на водна емульсія етилбутирату	Метилловий червоний	Червоний
Уреаза	0.1 %-ний розчин сечовини	Фенолфталеїн	Рожевий
Тирозиназа	0.5 %-ний розчин тирозину	Фенолфталеїн	Коричневий



## ЛІТЕРАТУРА

1. Бугер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир. 1975.
2. Бельчер Р. Субмикрометоды анализа органических веществ. – М.: Мир. 1968.
3. Критчфилд Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. – М.: Мир. 1965.
4. Мазор Л. Методы органического анализа. – М.: Мир. 1986.
5. З. Марченко. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир. 1971.
6. Уильямс У.Дж. Определение анионов. – Справочное пособие. Пер. с англ. – М.: Химия. 1982.
7. Файгель Ф. Капельный анализ органических веществ. – М.-Л.: Госхимиздат. 1962.
8. Конспект лекцій.