

**Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут”**

# **Аналітичні методи органічного синтезу**

**Курс лекцій**

Спеціальність – Хімічна технологія органічних речовин

Київ-2009

УДК

Аналітичні методи органічного синтезу. (О.Г.Юрченко, В.М.Родіонов. – Курс лекцій. – Київ, НТУУ “КПІ”. 2009 р. 47 с.

Викладено основи теорії і практичного застосування якісного і кількісного методів хімічного та інструментальних методів аналізу складу та будови індивідуальних органічних сполук та їх сумішей. Описано фізичні та фізико-хімічні основи, прилади, методики та межі застосування органічного аналізу, в тому числі і для визначення якості хімічних продуктів, контролю технологічних процесів. Рекомендується студентам спеціальності “Хімічна технологія органічних речовин”

## Вступ.

В практичній роботі хіміку-органіку синтетика доводиться зустрічатися з такими чотирма проблемами:

- що синтезувати;
- як синтезувати;
- що утворилося в результаті синтезу;
- чому реакція пішла так, а не інакше?

Першу проблему вирішують потреби практики, синтезувати потрібно речовини, що становлять інтерес з практичного чи теоретичного боку. Вирішувати другу проблему допомагають курси органічної хімії та технології органічного синтезу. Теоретичні основи органічного синтезу, механізми органічних реакцій допомагають вирішувати четверту проблему. Метою даного курсу є спроба допомогти студентам вирішити третю проблему, навчити ремеслу хіміка-органіка стосовно встановлення будови продуктів реакцій органічних сполук.

Коли мова йде про реакцію, що здійснюється в промисловому масштабі, то завдання зводиться до визначення чистоти товарного продукту, його відповідності вимогам технічних умов чи стандартів, процентному вмісту основної речовини, якісному та кількісному визначенню домішок та побічних продуктів реакції. Коли ж речовина одержана вперше чи реакція детально досліджується, то завдання ускладнюється. Постає питання про встановлення будови продуктів реакції. В переважній більшості випадків при проведенні хімічної реакції утворюється суміш речовин, що включає в себе вихідні сполуки, середовище, в якому проводилась реакція, головний продукт реакції та продукти побічних реакцій. Складні суміші, що утворюються в ході реакції, цілком аналізують дуже рідко. Перш ніж досліджувати далі, суміш піддають більш чи менш повному розділенню. Дослідження структури можна проводити лише в тому випадку, коли доведена гомогенність речовини.

Вперше думку про існування певної структури органічних сполук і визначення цього поняття сформулював видатний російських хімік О.М.Бутлеров. Органічна хімія прийшла до структурної теорії багато років тому важким шляхом через численні помилки. Будова структурної теорії виникла на основі вивчення хімічної поведінки органічних сполук. Вивчаючи і співставляючи хімічні ефекти, зміни в складі (ще не в структурі, а в складі!) органічних сполук, хіміки впродовж років, а часто і десятиліть встановлювали структуру органічних сполук. Успіхи органічної хімії і технології сильно вплинули на інші галузі науки і практичної діяльності людини. Швидкий розвиток фізики, біології, радіоелектроніки, машинобудування, сільського господарства, легкої промисловості в значній мірі зобов'язані успіхам органічної хімії і технології. В свою чергу розвиток цих галузей науки і промисловості сприяв прискореному розвитку органічної хімії і технології. Виникнення сучасних методів аналізу і встановлення структури органічних сполук є гарною ілюстрацією взаємного впливу всіх сторін людської діяльності на прискорення темпів технічного прогресу.

Сучасні методи дослідження набагато скоротили терміни проведення науково-дослідних робіт в галузі органічної хімії, а в багатьох випадках дозволили поставити і успішно розв'язати такі проблеми, що були б немислимі без існуючого зараз арсеналу методів. Хоча прилади для більшості сучасних фізичних методів дослідження мають високу вартість, їх застосування в десятки і сотні разів зменшує терміни виконання робіт, а отже економічно доцільно. Тому кількість таких приладів в дослідницьких і цехових лабораторіях і безпосередньо на технологічних лініях невинно зростає. Хіміку-органіку необхідно знати можливості і галузі застосування сучасних методів дослідження незалежно від того, де працює хімік – в дослідницькій чи цеховій лабораторії чи на виробництві.

### **Загальна характеристика методів розділення сумішей.**

Методи розділення органічних сполук засновані на тому, що певна властивість двох чи більше сполук виявляється різною. Коротко розглянемо ці властивості.

**Різниця в розчинності.** Якщо дві речовини мають різну розчинність в якому-небудь розчиннику, то розділити їх можна такими способами: 1) при дуже великій різниці в розчинності більш розчинна сполука може бути відмита від менш розчинної (екстракція); 2) якщо розчинність двох сполук близька при кімнатній температурі, але дуже відрізняється при підвищеній, то менш розчинна речовина може бути відділена фільтруванням гарячого розчину; 3) якщо розчинності майже однакові при підвищеній температурі, але сильно відрізняються при помірній, то менш розчинна при низькій температурі речовина може бути виділена після розчинення суміші при підвищеній температурі і кристалізації при пониженій. Якщо різниця розчинностей мала, то речовини можна розділити дробною кристалізацією.

**Різниця в пружності пари.** Ця властивість використовується в різного роду перегонках. 1) При дуже великій різниці в пружності пари застосовується відгонка легколеткої сполуки (відгонка розчинника); 2) при середній різниці в пружності пари застосовується фракційна перегонка з дефлегматором; 3) при дуже малій різниці в пружності пари проводять ректифікацію на ефективній колонці.

**Різниця в коефіцієнтах розподілу між двома рідинами, що не змішуються.** Ця відмінність використовується в екстракціях типу рідина-рідина.

**Різниця в коефіцієнтах адсорбції.** В препаративних цілях застосовується для видалення з речовини невеликої кількості смолистих речовин. Процедура полягає в кип'ятінні розчину речовини з активованим вугіллям (інколи з активними глинами чи оксидами), фільтруванні від адсорбенту і відгонки розчинника (інколи кристалізація з цього ж розчинника).

**Гомогенність (індивідуальність) органічної сполуки.** Цей показник набуває надзвичайно великого значення при дослідженні структури сполук, особ-

ливо природного походження. Перекристалізація до досягнення постійної температури плавлення і незмінність її при перекристалізації з різних розчинників – найпростіший метод характеристики чистоти кристалічних речовин, хоча в деяких випадках тільки цього критерію недостатньо, інколи дві речовини утворюють змішані кристали, що плавляться чітко. Тому для певності, що речовина однорідна, необхідно застосовувати щонайменше два різних методи очистки, наприклад, кристалізацію та хроматографію. Практично намагаються досягти двох постійних показників, наприклад, температури плавлення та оптичного обертяння, для рідин – температури кипіння та показника заломлення світла. А взагалі визначають стільки фізичних констант речовини скільки можуть і добиваються їх постійного значення в ході очисток, застосовуючи не тільки фізичні методи очистки, але і хімічні, наприклад, виділення альдегідів через їх бісульфідні похідні, карбонових кислот – через солі і т. д.

**Встановлення ідентичності органічних сполук.** Найпростішим способом встановлення структури органічної сполуки є порівняння її властивостей з властивостями сполуки, структура якої напевне відома, при цьому бажано порівнювати як найбільшу кількість параметрів. Для кристалічних речовин інформативним є порівняння температур плавлення. Якщо дві речовини плавляться при одній і тій же температурі, але їх суміш плавиться на 10-20<sup>0</sup> нижче то ці речовини мають різну будову. Проте якщо і суміш плавиться при тій же температурі, то це ще не є абсолютним критерієм ідентичності. Найбільш повним критерієм ідентичності двох сполук є повне співпадання всіх доступних для вимірювання їх фізичних констант. Проте на практиці досить надійним критерієм ідентичності є співпадання до найменших деталей ІЧ спектрів, виміряних в однакових умовах.

### **Хімічні методи аналізу.**

Незважаючи на те, що фізико-хімічні методи дослідження складу та будови органічних сполук широко застосовуються в сучасній органічній хімії, чисто хімічні методи не тільки не втрачають значення, але й збагачуються новими прийомами. Класичні методи аналізу вдосконалюються й виходять на рівень, що задовольняє сучасні вимоги. Таке становище склалось і в елементному і в функціональному аналізі. Разом з тим сучасні інструментальні методи дозволяють одержати результати, що не під силу хімічним. Отже сьогодні інструментальні та хімічні методи взаємно доповнюють одне одних.

Значний час органічному аналізу приділялась недостатня увага в освітніх програмах вищих хіміко-технологічних учбових закладів, в котрих обсяг знань з аналітичної хімії обмежувався якісним і кількісним аналізом неорганічних сполук та фізико-хімічними методами дослідження в основному теж неорганічних сполук. Разом з тим фахівцеві з технології органічних речовин, що має справу головним чином з органічними речовинами, випадає працювати як на виробництві так і в науково-дослідних установах, отже знання методів органіч-

ного аналізу йому конче потрібні. Аналітична хімія органічних речовин, зважаючи на величезну кількість органічних сполук і значну різноманітність їх хімічних властивостей, являє собою величезну галузь хімії. Охопити її в короткому курсі неможливо, тому в даному курсі лекцій викладаються лише деякі систематичні підходи до органічного аналізу, що ілюструються нечисленними прикладами. Рекомендована література допоможе слухачам повніше заглибитись в предмет та в аналіз конкретних класів речовин.

Хімічні методи аналізу можна розділити на п'ять груп:

- визначення фізико-хімічних констант речовини;
- якісний елементний аналіз;
- якісний функціональний аналіз;
- кількісний елементний аналіз;
- кількісний функціональний аналіз.

Принципова відмінність органічного аналізу від неорганічного полягає в тому, що неорганічний аналіз побудований на реакціях між йонами, що відбуваються з великою швидкістю і йдуть як правило до кінця, тоді як органічний аналіз часто використовує реакції між недисоційованими молекулами, що відбуваються з невеликою швидкістю і часто на доходять до кінця.

Було зроблено багато спроб виробити загальні правила систематичного аналізу органічних сполук для встановлення складу і будови невідомої раніше органічної речовини, на взірець того, як це зроблено для групового і елементного аналізу неорганічних сполук. Проте фундаментальна різниця в природі органічних та неорганічних сполук і надзвичайно зросла кількість описаних в світовій літературі речовин органічної природи не дозволили створити таку універсальну систему. Фактично зараз можна користуватися лише загальними рекомендаціями, що пропонують такі етапи вивчення нової органічної речовини:

- попередні проби;
- визначення фізико-хімічних констант;
- елементний склад сполуки (якісний і кількісний);
- визначення функціональних груп (якісне і кількісне) хімічними і спектральними методами;
- одержання та дослідження похідних;
- визначення характеру вуглецевого каркасу молекули;
- зустрічний синтез.

Інколи для встановлення будови чи для ідентифікації речовини досить пройти лише два чи три з цих етапів.

### **Попередні проби.**

Деякі відомості про речовину можна одержати по її зовнішньому вигляду. В першу чергу це стосується кристалічної форми, кольору твердих речовин і в'язкості рідин. Щоправда для органічних речовин характерне явище ізоморфізму, коли різні речовини мають однакову чи схожу форму кристалів, а також

поліморфізму, коли одна речовина може утворювати кристали різної форми, наприклад, при кристалізації з різних розчинників. Тому треба мати неабиякий досвід, щоб по зовнішньому вигляду скласти уявлення про сполуку.

На відміну від неорганічних органічні сполуки часто мають характерний запах. Деякі характерні запахи та типи сполук, що їм відповідають, наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Запах	Сполуки
Ефірний	Етилацетат, етанол, ацетон, амілацетат
Мигдалю	Нітробензол, бензальдегід, бензонітрил
Камфорний	Камфора, тимол, евгенол, адамантан
Квітковий	Метилантранілат, терпинолен
Ванільний	4-гідрокси-3-алкокси-бензальдегіди
Часнику	Диметилсульфід
Нудотний	Індол, скатол

Запах рідин посилюється при нагріванні, а запах твердих речовин стає інтенсивнішим при подрібненні і розтиранні.

Відомі сполуки і групи сполук, що мають характерний смак (наприклад, моно- та дисахариди), проте **пробувати будь-які хімічні сполуки на смак не рекомендується, бо деякі з них смертельно отруйні навіть у незначних концентраціях**. Токсичність речовин, що застосовуються у практиці (лікарські препарати, добрива, полімери та добавки до них, пальне, мастила та добавки до них та ін.) визначаються в дослідях на тваринах і характеризуються величиною ЛД<sub>50</sub> – доза препарату, що викликає загибель 50% піддослідних тварин (в мг на кілограм живої ваги).

Слід зауважити, що сенсорні проби дають лише обмежену, до того ж суб'єктивну інформацію і навіть для досвідчених хіміків стають лише відправною точкою в дослідженнях.

Певну інформацію про речовину дає вивчення її розчинності в воді, діетиловому етері, 5% водному розчині соляної кислоти та 5% водному розчині гідроксиду натрію. У воді розчиняються низькомолекулярні полярні сполуки, часто вони розчиняються і в етері. В етері розчиняються неполярні або малополярні сполуки, при цьому вони не розчиняються в воді. В 5% соляній кислоті та етері розчиняються сполуки основного характеру, наприклад, аміни. В 5% розчині гідроксиду натрію і в етері розчиняються сполуки кислотного характеру, такі як карбонові кислоти чи феноли. Нерозчинні у вказаних розчинниках речовини часто являють собою високомолекулярні сполуки.

### Визначення фізичних констант.

Ідентифікацію органічної речовини, як правило, починають з визначення фізичних констант. **Фізичними константами називаються числові значення фізичних властивостей сполуки** (температура плавлення, температура кипіння, показник заломлення світла, розчинність у різних розчинниках, кут обертання площини поляризації світла, діелектрична проникність, в'язкість тощо). Визначення фізичних констант і співставлення їх з літературними відомостями застосовують при ідентифікації речовини, а також для визначення чистоти речовини.

### Визначення температури плавлення.

Температура плавлення речовини – це температура, при якій тверда та рідка фаза (розплав) знаходяться в рівновазі. Теоретично температура плавлення та температура застигання повинні співпадати, але на практиці через можливе переохолодження розплаву температура застигання може бути нижчою за температуру плавлення. Точно рівноважну температуру визначити складно, тому на практиці визначають температуру, що знаходиться поблизу рівноважної.

Найбільш поширений метод визначення температури плавлення – в капілярі. Тонкостінний капіляр внутрішнім діаметром приблизно 1 мм готують витягуванням із промитої трубки діаметром 0,8-1,0 см і його відрізок довжиною 5-7 см заплавляють з одного кінця. Опускаючи відкритий кінець капіляру в розтерті кристали речовини, наповнюють капіляр на 3-5 мм його довжини і ущільнюють шар речовини, дозволяючи капіляру вільно падати всередині скляної трубки на скляну поверхню закритим кінцем донизу. Підготований таким чином капіляр прикріплюють до термометра так, щоб шар речовини знаходився посередині кульки термометра, і опускають в нагрівальну баню. Баня може бути повітряною чи рідинною, заповненою висококиплячою прозорою рідиною (концентрована сірчана кислота, парафін, розплав низькоплавких солей). При визначенні температури плавлення невідомої речовини нагрівання ведуть зі швидкістю 5-10<sup>0</sup> на хвилину, аж поки кристали в капілярі не перетворяться на рідину. Відмічають температуру, при якій це відбулося, і повторюють дослід, але нагрівання поблизу температури плавлення ведуть зі швидкістю 0,5-1,0<sup>0</sup>С на хвилину. Визначена таким способом температура відрізняється від рівноважної не більше, ніж на 0,5<sup>0</sup>С.

Для того, щоб бути впевненим, що термометр показує правильну температуру, його калібрують, визначаючи температури плавлення стандартних чистих речовин з відомими температурами плавлення. Нижче наведені деякі з них:



Таблиця 2.

Речовина	Темп. плавлення, °С	Речовина	Темп. плавлення, °С
Бензофенон	48,1	Янтарна кислота	182,7
Ацетанлід	113,4-114,2	4-нітробензойна кислотата	240-241
Карбамід	133,1-133,4	Антрахінон	285-286

Найменшу кількість речовини потрібно для визначення температури плавлення за допомогою нагрівального столика (Кофлера чи Боетіуса). При цьому процес плавлення кількох мікрокристалів відбувається на покрівному склі і розглядається за допомогою мікроскопа. За температуру плавлення приймають температуру, при якій зникає кристал в краплі розплаву. Спостерігаючи за процесом плавлення за допомогою мікроскопа, можна помітити зміну кристалічної форми деяких речовин (наприклад, барбітуратів), наявність двох температур плавлення ( кристалогідрату і безводної речовини).

На практиці органічні речовини плавляться в певному інтервалі температур, який тим більший, чим більше домішок є в речовині, отже можна робити якісні висновки про чистоту речовини на підставі визначення температури плавлення. Висновок про тотожність двох речовин на підставі тотожності їх температур плавлення робити передчасно, поки не визначено температуру плавлення добре гомогенізованої суміші цих двох речовин (температура плавлення змішаної проби). Якщо речовини різні, то температура плавлення суміші буде нижчою за температуру плавлення кожної з речовин.

В промисловості часто визначають температуру застигання речовини. Для цього в скляну пробірку з подвійними стінками наливають розплав речовини, вставляють термометр і спостерігають за повільним охолодженням розплаву. Як правило, розплав речовини переохолоджується, але під час кристалізації температура розплаву підвищується, деякий час залишається постійною, аж поки кристалізація не завершиться. Ця температура і вважається температурою застигання речовини.

### **Визначення температур кипіння.**

Температура кипіння – це температура, при якій тиск насиченої пари речовини дорівнює зовнішньому тиску. При нагріванні рідини при атмосферному тиску рідина випаровується з поверхні, а коли тиск насиченої пари досягає атмосферного – випаровування відбувається по всій масі рідини, рідина закипає. Якщо нагрівати рідину при зниженому тиску, тобто у вакуумі, кипіння почнеться при нижчій температурі. Температура кипіння є важливою фізичною константою насамперед речовин, що є рідинами при кімнатній температурі.

Якщо рідина є в достатній кількості, температуру кипіння визначають, проводячи просту перегонку. Щоб визначена температура дійсно дорівнювала

температурі кипіння, потрібно виконати певні умови. Визначають не температуру киплячої рідини (можливий перегрів), а температуру насиченої пари, для чого термометр розташовують так, щоб його кулька була на 0,5 см нижче трубки для відводу пари з перегонної колби, при цьому потрібно слідкувати, щоб з кульки термометра постійно капав конденсат. Це свідчить про те, що пара не перегріта.

Чиста рідина кипить при постійній температурі. Якщо температура кипіння зразка рідини під час перегонки весь час підвищується, то речовина є сумішшю. Для виділення індивідуальної речовини потрібно проводити фракційну перегонку або ректифікацію.

Існує кілька мікрометодів визначення температури кипіння, що дозволяють працювати з кількома десятками міліграмів речовини. Найчастіше застосовують метод Еміха чи Сиволобова.

**Метод Еміха** (Рис. 1). В капілярну трубку довжиною 7-8 см і діаметром біля 1 мм вміщують 10-20 мікролітрів рідини, капіляр прикріплюють до термометра і вміщують в нагрівальну баню як при визначенні температури плавлення, але капіляр повинен виступати над поверхнею рідини в бані на 2 см. Поблизу температури кипіння в рідині виникає бульбашка, що з ростом температури збільшується і витісняє рідину з капіляра. За температуру кипіння проймають температуру бані, при якій крапля рідини, що витісняється з капіляра, досягне рівня рідини в бані.

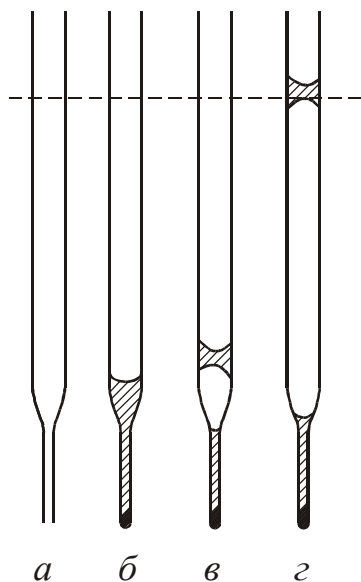


Рис. 1. Капіляри Еміха: а) порожній капіляр; б) заповнений капіляр; в) капіляр з бульбашкою повітря; г) положення меніска при температурі кипіння.

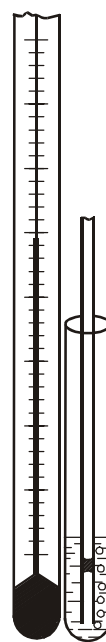


Рис. 2. Прилад Сиволобова.

**Метод Сиволобова** (Рис. 2). В трубку діаметром 2-3 мм та довжиною 7-8 см, заплавлену з одного кінця, вміщують таку кількість рідини, щоб висота стовпа рідини була біля 10 мм. В рідину вміщують тонкий капіляр (діаметром 0,5 мм) довжиною 10 см, перепаяний на відстані 5-6 мм від відкритого кінця цим відкритим кінцем вниз. Трубку прикріплюють до термометра і вміщують в нагрівальну баню як при визначенні температури плавлення. При нагріванні з перепаяного капіляра спочатку повільно виходять бульбашки повітря, а при настанні кипіння – бульбашки пари. Нагрівання припиняють і спостерігають за кінцем капіляра. За температуру кипіння приймають температуру бані при якій рідина починає всмоктуватись в капіляр завдяки конденсації пари в капілярі. Метод дозволяє визначати температуру кипіння і при зниженому тиску.

### Визначення густини речовини.

Абсолютна густина речовини – це маса речовини в одиниці об'єму. Питома вага – це вага речовини в одиниці об'єму. Отже, питома вага дорівнює:

$$\frac{m_0 g}{V} \cdot 10^3 \text{ н/м}^3. \quad (1.1)$$

Відносна густина – це відношення абсолютних густин двох речовин. Відношення маси двох тіл, що мають однаковий об'єм, дорівнює відносній густині одного з них, цим користуються для визначення відносної густини.

$$S = \frac{m}{m_V} \cdot S_{V,t}, \quad (1.2)$$

де  $m$  – маса зразка в об'ємі  $V$ ,  $m_V$  – маса води в об'ємі  $V$ ,  $S_{V,t}$  – густина води при даній температурі.

Як еталонну речовину найчастіше використовують воду при температурі  $4^{\circ}\text{C}$ , при якій значення відносної густини води дорівнює значенню її абсолютної густини. В довідниках значення густини  $d_4^{20}$  означає, що густина речовини приведена для температури  $20^{\circ}\text{C}$  відносно води при температурі  $4^{\circ}\text{C}$ .

### Визначення густини рідини.

Існує два принципи визначення густини рідин: гідростатичний та гравіметричний. Якщо є достатня кількість рідини (200-500 мл), густину можна швидко визначити ареометром, що являє собою скляний поплавок, звужена верхня частина проградуїрована в одиницях густини, при цьому спочатку густину визначають грубо за допомогою ареометра, розрахованого на великий діапазон густини, а потім більш точно за допомогою іншого ареометра, що має вузький діапазон вимірювань. Для цього ареометр опускають в циліндричний посуд з досліджуваною рідиною. В залежності від густини рідини ареометр занурюється більше чи менше. Відрахунок значення густини роблять по меніску рі-

дини. Заміряють також температуру рідини. Інколи термометр вмонтовують в ареометр.

Густину невеликої кількості рідини визначають за допомогою пікнометра, що являє собою мірну колбочку на 1-100 мл з поділкою. Визначення проводять так: зважують з максимальною точністю вимитий, сухий пікнометр, потім заповнюють його дистильованою водою, терmostатують при температурі 20<sup>0</sup>С, доводять рівень води до позначки і знову зважують. Різницю ваги повного і порожнього пікнометра ділять на густину води при температурі 20<sup>0</sup> і одержують об'єм пікнометра. Пікнометр висушують, заповнюють досліджуваною рідиною, терmostатують та зважують. Відношення маси досліджуваної рідини та маси води в об'ємі пікнометра дає відносну густину рідини. Для визначення густини меншої кількості рідини використовують пікнометри, що являють собою товстостінний капіляр з внутрішнім діаметром 0,4 мм, довжиною 2-3 см, кінці якого витягнуті в капіляри діаметром 0,04 мм. За допомогою такого пікнометра можна визначити густину кількох міліграмів рідини. Всі описані вище методи дозволяють визначати густину з точністю 0,001.

**Визначення густини твердих речовин.** Це визначення зручно проводити в пікнометрі. Сухий і чистий пікнометр зважують, заповнюють рідиною, що практично не розчиняє досліджувану тверду речовину, і знову зважують. Пікнометр спорожняють, висушують, вміщають в нього подрібнену досліджувану тверду речовину і знову зважують, а потім заповнюють до позначки тою ж рідиною і знову зважують. Отже, маємо масу рідини в об'ємі пікнометра  $G_1$ , масу твердої речовини  $G_2$  та масу рідини, що знаходиться в пікнометрі разом з твердим зразком  $G_3$ :

$$d_{\text{ТВ}} = d \cdot \frac{G_2}{G_1 - (G_3 - G_2)}, \quad (1.3)$$

де  $G_1 - (G_3 - G_2)$  - це маса рідини, що займає об'єм твердого зразка.

Точність вимірювання дуже залежить від того, чи вдалося позбавитись бульбашок повітря, якщо тверда речовина – дрібний порошок.

### Визначення розчинності.

Для визначення розчинності твердих нелетких сполук готують насичений розчин речовини в вибраному розчиннику, відбирають певний об'єм розчину піпеткою, дають випаруватися розчиннику і зважують сухий залишок. Кількісно розчинність виражають в грамах на 100 мл розчинника. Розчинність газів вказують в об'ємах газу, що розчиняються в одному об'ємі розчинника. Визначення розчинності проводять при певній температурі. Як правило, розчинність твердих речовин при підвищенні температури зростає, а розчинність газів – зменшується.

## Рефрактометрія.

Відношення синусів кутів падіння і заломлення світла, що падає на межу поділу двох середовищ (кути відраховуються від перпендикуляра, опущеного на межу поділу середовищ) називається показником заломлення світла. Абсолютний показник одержують, коли промінь світла падає на речовину з вакууму:

$$n_{абс} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}, \text{ коли } \alpha - \text{ з вакууму.} \quad n_{відн} = \frac{n_{абс}}{n_1},$$

де  $n_1$  – абсолютний показник заломлення світла для повітря, що дорівнює 1,00029. Ним можна знехтувати. Показник заломлення залежить від температури та довжини хвилі світла, тому його визначають при певній температурі (звичайно при 20°C) для світла з довжиною хвилі 589 нм (лінія D в лінійчатому спектрі натрію). Визначають показник заломлення за допомогою рефрактометра. Найбільш поширені рефрактометри Аббе та Пульфріхта. Записується результат вимірювання так (показник заломлення води):

$$n_D^{20} = 1,333$$

Показник заломлення кристалічних речовин можна визначити іммерсійним методом. Він полягає в тому, що кристал речовини вміщують у рідину, показник заломлення якої можна змінювати (змінюючи склад). Коли показники заломлення кристала і рідини стають однаковими, кристал перестає бути видимим. Такою рідиною є рідина Туле, водний розчин  $\text{KHgI}_4$ , що має показник заломлення близько 1,8, який лінійно залежить від концентрації. Отже, визначення показника заломлення світла кристалічної речовини зводиться до визначення показника заломлення світла рідини Туле, в якій кристал стає невидимим, за допомогою рефрактометра.

Показник заломлення світла розплаву можна визначити за допомогою набору скляних порошків, що мають різні, але точно визначені показники заломлення. Визначення проводять на нагрівальному столику Боетіуса. Кілька порошків скла вміщують в краплю розплаву і фокусують на них тубус мікроскопа. Контур скляної частинки світлий (так звані смужки Бекке). При розфокуванні зображення підйомом тубуса мікроскопа смужки Бекке зміщуються в напрямку середовища з більшим показником заломлення, при опусканні – в напрямку середовища з меншим показником заломлення. Так можна визначити більший чи менший показник заломлення у скляного порошка порівняно з розплавом. Підбираючи порошки з різними показниками заломлення, можна встановити досить вузький інтервал, в якому знаходиться показник заломлення розплаву.

Знаючи густину речовини і її показник заломлення, можна вирахувати **молекулярну рефракцію** – характерну рефрактометричну константу речовини, що не залежить або мало залежить від температури, тиску та агрегатного стану та є мірою поляризованості молекули речовини.

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} \text{ см}^3/\text{моль} . \quad (1.4)$$

Молекулярну рефракцію можна також розрахувати за атомними рефракціями (числа Ейзенлора) чи рефракціями зв'язків (числа Фогеля). Відхилення розрахованої  $MR$  від експериментально визначеної свідчить про наявність певних структурних елементів в молекулі речовини. Так, якщо експериментальне значення перевищує розрахункове (екзальтація молекулярної рефракції), то це вказує на наявність супржених зв'язків, а якщо воно менше (депресія молекулярної рефракції) – в молекулі є розгалуження або гетероатоми. Числа Ейзенлора чи Фогеля наводяться в довідниках, хоча метод молекулярної рефракції останнім часом рідко використовується в структурних дослідженнях.

### Поляриметрія.

Речовини, молекули яких хіральні, здатні обертати площину поляризації плоскополяризованого світла. Величина кута обертання є фізичною константою речовини і її визначають за допомогою поляриметра. Найпростіший поляриметр складається з джерела світла, світлофільтра, поляризатора (призма Ніколя), кювети для речовини, аналізатора (зхрещена призма Ніколя). Кут обертання залежить від температури, довжини хвилі світла, розчинника та концентрації розчину. Значення питомого кута обертання площини поляризації записують так:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\alpha}{l \cdot C}, \quad (1.5)$$

де  $\alpha$  - кут, визначений експериментально для розчину концентрацією  $C$  г/100 мл розчину в кюветі довжиною  $l$  дм. Після числового значення кута в дужках вказується розчинник і концентрація. Звичайно визначають кут обертання при довжині хвилі світла 589 нм (лінія  $D$  в спектрі натрію), проте можна встановити і залежність кута обертання від довжини хвилі світла. При цьому одержують дисперсію оптичного обертання, а також спектри кругового дихроїзму, що в багатьох випадках дозволяють встановити абсолютну конфігурацію хіральної молекули.

### Визначення молекулярної маси речовини.

Знання молекулярної маси речовини необхідне для встановлення брутто-формули речовини. Існує багато методів визначення цієї величини: за густиною пари речовини, ебуліоскопія, кріоскопія, мас-спектрометрія. Тут будуть розглянуті методи, що завдяки простоті виконання та апаратурного оформлення можуть бути застосовані в лабораторії органічної хімії.

Метод Берджера-Раства. Загальна формула для визначення молекулярної маси методом кріоскопії:

$$M = \frac{C \cdot \Delta M}{\Delta T}, \quad (1.6)$$

де  $\Delta T$  – пониження температури замерзання розчинника,  $C$  – концентрація розчиненої речовини в г/1000 г розчинника,  $\Delta M$  – молярне пониження температури замерзання розчинника. Для того, щоб з достатньою точністю визначити молекулярну масу, потрібно визначити величину  $\Delta T$  з мінімальною відносною похибкою, а це можна зробити тоді, коли  $\Delta M$  відносно велике. У камфори, що має т. пл.  $178-180^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta M = 40^{\circ}$ , у  $\text{CBr}_4$  т. пл.  $94^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta M = 87^{\circ}$ . Тому визначення  $\Delta T$  можна з достатньою точністю проводити за допомогою звичайного лабораторного термометра. Для цього в тонкостінний капіляр діаметром 3 мм точно зважують 30-40 мг камфори, 10-15 мг досліджуваної речовини, капіляр заплавляють так, щоб внутрішній простір всередині капіляра був мінімальний. Речовину в капілярі розплавляють і старанно перемішують, охолоджують і визначають температуру плавлення цієї суміші. Окремо визначають таким же способом температуру плавлення камфори. Розрахунок проводять за наведеною вище формулою.

Інший метод базується на властивості розчинів різної концентрації, що знаходяться у замкненому просторі, вирівнювати концентрацію завдяки ізотермічній дистиляції розчинника. В три запаяні тонкостінні ампули (Рис. 3) вміщують спочатку відкриту з одного кінця тонкостінну ампулу трохи меншого діаметру по одній в кожен дном вперед, що містять розчин досліджуваної речовини (приблизно  $0,03 M$ ), а потім в кожен відкритим кінцем вперед вміщують тонкостінну ампулу, що містить  $0,01 M$ ,  $0,025 M$  та  $0,05 M$  розчини азобензолу.

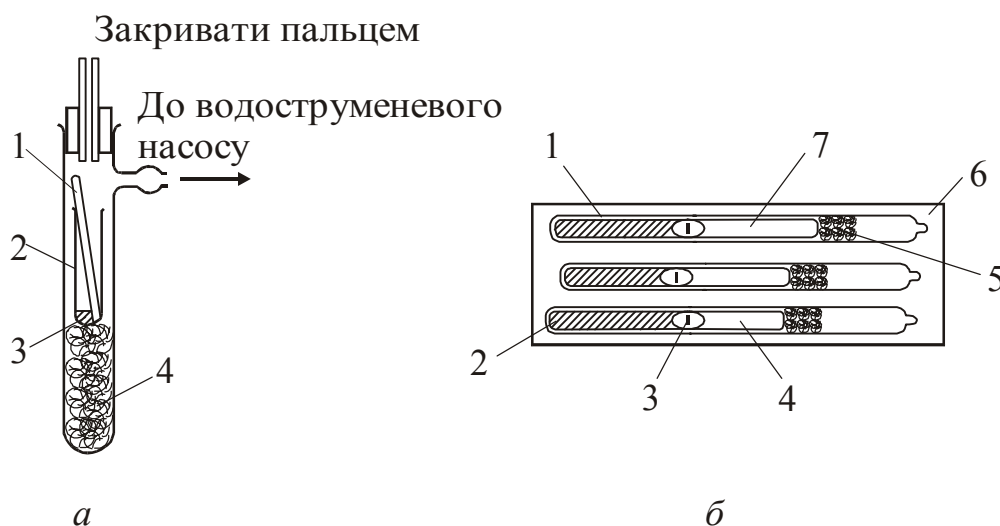


Рис. 3. Визначення молекулярної маси методом ізотермічної дистиляції.  
 а) - введення розчину в капіляр (заплавлений з одного кінця) за допомогою відсмоктування: 1 – капіляр; 2 – пробірка 5x1,25 см; 3 – розчин; 4 – вата.  
 б) - ампули з розчинами, закріплені для спостереження за переміщенням менісків: 1 – ампули довжиною 70 мм і внутрішнім діаметром 3 мм; 2 – розчин азобензолу; 3 – вихідна мітка; 4 – розчин “невідомої” речовини; 5 – корок з скловати; 6 - предметне скло; 7 – капіляр з розчином, внутрішнім діаметром 1,5 мм, який тісно заходить всередину ампули.

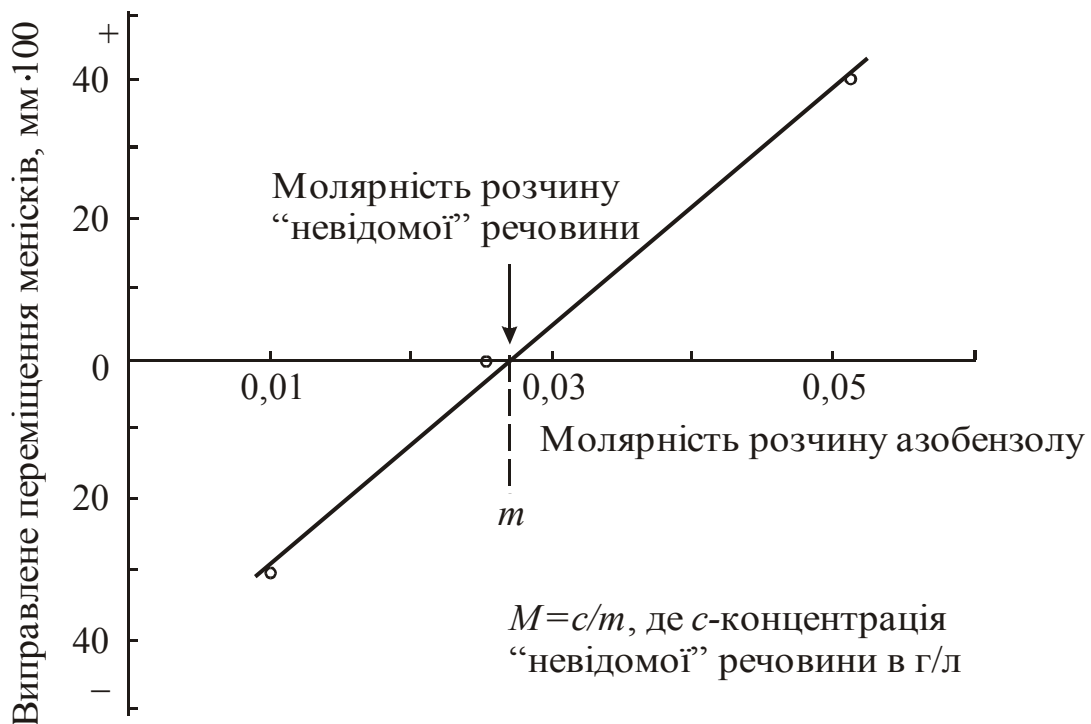


Рис. 4. Графічне визначення молекулярної маси методом ізотермічної дистиляції.

Як розчинник використовують метанол або ацетон. Ампули запаюють, як вказано на рисунку, приклеюють на предметне скло мікроскопа і на кожній ампулі ставлять мітку. За допомогою мікроскопа, що має поділки в полі зору, вимірюють відстань від менісків в кожній ампулі до мітки. Залишають препарати при кімнатній температурі не менш, ніж на 48 годин і вимірювання повторюють.

Знаходять переміщення менісків в кожній з трьох ампул як середнє арифметичне переміщення менісків розчинів зразка та азобензолу і графічно (Рис. 4) знаходять молярність досліджуваного розчину.

### Якісний елементний аналіз.

Якісний елементний аналіз речовини дозволяє, по-перше, встановити чи є ця речовина органічною чи мінеральною, по-друге, встановити, які елементи входять до складу молекули речовини, що важливо для правильного кількісного визначення складу речовини, по-третє, дозволяють віднести досліджувану речовину до певного класу органічних сполук, у всякому разі звузити кількість можливих класів, до яких може належати сполука. Після сенсорних проб, що вже розглядались, проводять:

**Окиснення та спалювання.** Більшість органічних сполук чорніють під дією концентрованої сірчаної кислоти, особливо при нагріванні. При взаємодії

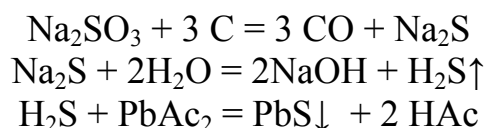


жовтого розчину хромової кислоти  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  з органічною сполукою колір розчину змінюється до зеленого. Значну інформацію про речовину можна одержати при спалюванні її на фаянсовому шпателі в блакитному (окиснювальному) полум'ї газового пальника. При внесенні шпателя з речовиною в полум'я речовина спочатку плавиться, при цьому можна приблизно встановити інтервал температури плавлення. Після цього речовина починає випаровуватись, що дозволяє оцінити її летючість, тобто вирішити чи є речовина полімером чи сполукою з низькою чи середньою молекулярною масою. Сполуки з високим вмістом вуглецю і низьким вмістом водню горять кіптявим полум'ям, як наприклад ароматичні вуглеводні, а насичені вуглеводні горять яскравим полум'ям без кіптяви. Якщо речовина є кристалогідратом, то при нагріванні відбувається спочатку спучування, а потім плавлення і горіння. Полігалогенпохідні горять погано, нітросполуки загоряються із спалахом, при горінні моно- та олігосахаридів відчувається карамельний запах, при горінні поліпептидів – запах горілої шерсті.

Лише у виняткових випадках визначають якісний елементний склад незміненої речовини. Як правило перед якісним та кількісним елементним аналізом проводять мінералізацію речовини методом, що залежить від того, який елемент визначається.

**Якісне визначення вуглецю.** 1) 20-30 мг речовини та 40-30 мг оксиду міді  $\text{CuO}$  в пробірці нагрівають в полум'ї газового пальника, а гази, що виділяються, спрямовують в розчин гідроксиду барію  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Помутніння розчину за рахунок утворення нерозчинного карбонату барію  $\text{BaCO}_3$  свідчить про наявність вуглецю в зразку речовини. 2) До кількох десятків міліграмів  $\text{MoO}_3$  додають мікрокристал досліджуваної речовини, продувають інертним газом і нагрівають. За рахунок відновних властивостей сполук вуглецю жовтий  $\text{MoO}_3$  перетворюється в синій  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ . Так можна відкрити 5 мкг вуглецю. Проте такий же ефект дає і будь-який інший відновник, наприклад, аміак.

**Якісне визначення водню.** Чутливі методи визначення водню засновані на тому, що при нагріванні органічної сполуки кисень і водень, що знаходяться в ній, утворюють воду, яку можна визначити різними способами. Наприклад, при прожарюванні органічної сполуки, що містить водень, з безводним сульфідом натрію утворюється сірководень, який ідентифікують за допомогою фільтрувального паперу, змоченого розчином ацетату свинцю.

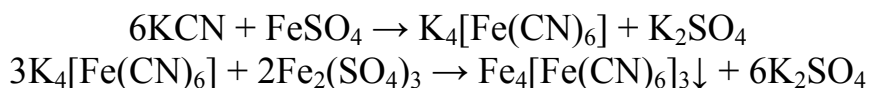


Безбарвний ацетат свинцю з сірководнем утворює сульфід свинцю чорного кольору.

**Якісне визначення кисню.** Мікрометод визначення кисню заснований на властивості безбарвного тіоціанату заліза(III) утворювати комплекси червоного

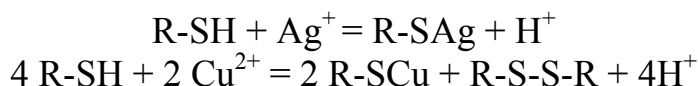
кольору з кисеньвмісними сполуками. Для визначення краплину розчину досліджуваної речовини в розчиннику, молекула якого не містить кисню (хлороформ, бензол), наносять на фільтрувальний папір, просякнутий етерним розчином  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  і висушений. Поява червоного забарвлення свідчить про наявність кисню. За тією ж методикою можна використовувати тетратіоціанокобальтат калію  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ , що в присутності кисеньвмісних сполук утворює сольвати синього кольору.

**Якісне визначення азоту.** Найпоширенішим методом якісного визначення азоту є мінералізація органічної речовини шляхом сплавлення її з металічним калієм чи натрієм, при цьому азот органічної речовини перетворюється в ціанід калію чи натрію. Цей метод зветься “мінералізація по Лоссеню”. При додаванні до нейтралізованого, очищеного та освітленого розчину плаву розчину сульфату заліза (II) (завдяки легкості окиснення киснем повітря він завжди містить сульфат заліза(III)) утворюється синій осад берлінської лазури за рівняннями:



Реальна методика складніша, бо включає стадії розчинення надлишку лужного металу, фільтрування від сажі та продуктів осмолення, нейтралізації до певного рН і т.д.

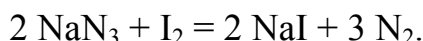
**Якісне визначення сірки.** Існує багато кольорових якісних реакцій, що дозволяють якісно відкривати наявність окремих представників сірковмісних сполук. Наприклад, тіоли реагують з іонами важких металів, утворюючи нерозчинні меркаптиди чи сульфіди.



Розчини тіоспиртів знебарвлюють розчин йоду:



Проте більшість сполук, що містять сірку, перед якісним визначенням сірки потрібно мінералізувати. Мінералізацію проводять або методом відновлення (наприклад, при сплавленні з лужними металами з утворенням сульфід-йонів) або окиснення (наприклад, пероксидом натрію з утворенням сульфат-йонів). Реакція визначення сульфат-йонів у вигляді сульфату барію недостатньо чутлива для використання в мікроаналітичних цілях. Визначити сульфід-йон можна набагато легше. Однією з найбільш чутливих реакцій на сульфід-йон є йод-азидна реакція.

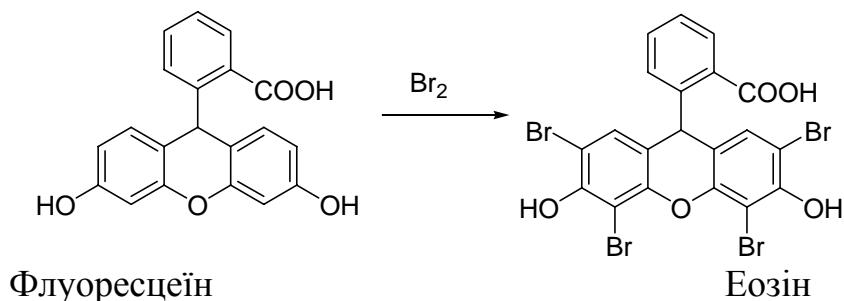


У водному розчині азид натрію з йодом реагує так повільно, що практично ця реакція не відбувається і виділення азоту непомітне. Додавання кількох десятих часток мікрограма сульфід-йону каталізує реакцію і виділення азоту стає помітним.

**Якісне визначення галогенів.** Наявність атомів галогенів в молекулі органічної сполуки можна визначати як з попередньою мінералізацією речовини так і без неї. Однією з найчутливіших проб на галогени є проба Бейльштейна. Вона полягає в тому, що на прожарений в окиснювальному полум'ї газового пальника мідний дріт наносять мікрокількість органічної сполуки і дріт вносять в полум'я пальника. Поява блакитно-зеленого забарвлення полум'я свідчить про наявність хлору, бромову чи йоду в сполуці. Флуориди не дають позитивної проби Бейльштейна. Реакція полягає в утворенні летючих галогенідів міді при взаємодії оксиду міді, що є на поверхні дроту, з галогеном, що є у складі органічної речовини, які і обумовлюють забарвлення полум'я. Часто реакція буває занадто чутливою і показує наявність галогену навіть тоді, коли він присутній як забруднююча домішка.

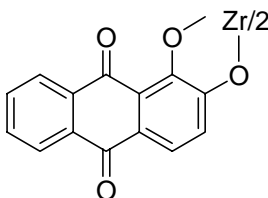
Ряд методів заснований на переводі галогену в йонну форму. Після мінералізації за Лоссенем в розчині, що утворюється після обробки плаву, галоген можна визначити реакцією з нітратом срібла. Хлориди при цьому утворюють осад білого кольору, броміди – блідо-жовтого, а йодиди – жовто-оранжевого. Галогеніди срібла можна розрізнити за їх здатністю розчинятися в водному розчині  $\text{NH}_4\text{OH}$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , хлорид срібла розчиняється швидко, а бромід та йодид – повільно. Клас галогенорганічних сполук, до яких належить досліджувана речовина, може бути встановлений за відношенням її до гідролізу.

Для визначення окремих галогенів застосовуються і специфічні методики. Наприклад, в розчині, що утворюється після мінералізації за Лоссенем бромідів, бромід-аніон окиснюють хромовою кислотою до  $\text{Br}_2$ , після цього розчин в колбі накривають фільтрувальним папером, змоченим жовтим розчином флуоресцеїну, і нагрівають. Пара бромову взаємодіє з жовтим флуоресцеїном, утворюючи еозин червоного кольору.



При відкритті йоду в розчині після мінералізації йодид-аніон окиснюють до  $\text{I}_2$  і добавляють розчин крохмалю. Поява синього забарвлення свідчить про наявність йоду в речовині.

Флуорвмісні органічні сполуки за своїми властивостями відрізняються від інших галогенорганічних сполук. Вони більш стабільні термічно і менш реакційноздатні. Тому мінералізацію їх проводять відновними методами, сплавляючи з металічним калієм. Через те, що для повної мінералізації суміш доводиться нагрівати до червоного розжарювання, мінералізацію проводять в металевій бомбі. Чутливою реакцією на флуорид-аніон є взаємодія алізаринового комплексу цирконію (червоного кольору) з флуорид-аніоном, в результаті якої колір комплексу змінюється на жовтий.



Алізариновий комплекс цирконію

**Якісне визначення фосфору.** Методи визначення фосфору добре розроблені в зв'язку з необхідністю контролювати вміст пестицидів, що часто є фосфорорганічними сполуками (ФОС), в продуктах харчування та об'єктах навколишнього середовища. Поряд з специфічними реакціями на окремі представники фосфорорганічних речовин розроблено і загальні методи визначення фосфору. Мінералізацію ФОС, як правило, проводять нагріванням зразка з надлишком оксиду кальцію в платиновому тиглі до яскраво-червоного розжарювання. Плав розкладають азотною кислотою. На фільтрувальному папері проводять реакцію між краплею розчину розплаву та бензидіном в присутності молібдату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  та азотної кислоти. Після нейтралізації азотної кислоти аміаком з'являється коричнева пляма, інтенсивність якої пропорційна вмісту фосфору у зразку.

**Якісне визначення металів.** Якщо сполука розчинна в воді або розкладається під дією кислот або лугів, то метали визначають в розчині методами неорганічного аналізу. Часто для мінералізації речовину потрібно спалити або окиснити іншим способом. Тоді метали визначають в золі від спалювання тими ж методами. Треба лише пам'ятати, що лужні та лужно-земельні метали знаходяться в золі в вигляді карбонатів, такі метали як Al, Be, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn утворюють оксиди, а благородні метали (Au, Ag, Pt, Pd), а часто і ртуть Hg, знаходяться у вигляді вільних металів.

### Кількісний елементний аналіз.

Елементний склад органічної речовини – одна з тих характеристик сполуки, що застосовуються в органічній хімії більш як півтора століття, проте не втратила свого значення й зараз. Елементний склад разом з молекулярною масою необхідні для встановлення бруто-формули сполуки. Для вперше одержаних сполук визначення елементного складу є обов'язковим для підтвердження

правильності приписаної структури. Інколи елементний склад використовують для визначення чистоти речовини. Зараз рідко виконують повний елементний аналіз речовини, тобто визначення вмісту кожного із елементів, що входять до її складу. Звичайно обмежуються визначенням вуглецю і водню та деяких гетероелементів. Для азотвмісних сполук часто обмежуються визначенням азоту, для фосфорвмісних – фосфору, і на цьому характеристику елементного складу вважають закінченою.

Сучасний кількісний елементний аналіз включає ряд стандартних методик кількісного визначення певних елементів, перевірених на сотнях і тисячах речовин. Головних вимог до стандартної методики три:

- універсальність. Методика повинна дозволяти визначення кількості певного елемента в речовинах, що відносяться до різних класів речовин, присутність інших елементів не повинна заважати аналізу;
- мінімальний розмір проби. Це особливо важливо для природних речовин, виділення яких з природних об'єктів пов'язане з великими затратами праці та коштів. Останнім часом і синтетичні препарати синтезуються в мінімальних кількостях для економії часу, реагентів та коштів;
- можливість визначати зразу кілька елементів з однієї проби.

Серед стандартних методів елементного аналізу зустрічаються гравіметричні, волюмометричні та інструментальні.

Важливою операцією в кількісному аналізі є зважування. Величина зразка для аналізу знаходиться в межах від 0,5-1,0 мг до кількох десятків міліграмів. Тому вимоги до вагів та умов зважування дуже суворі. Для зважування використовуються мікро- чи напівмікроваги, часто електронні, з максимальним навантаженням від 1,0 до 20 г. Вони встановлюються на вібростійкій основі в приміщенні з постійною температурою та вологістю повітря. Порожній контейнер для зразка врівноважується на шальках вагів не гирями, а тим же матеріалом, з якого виготовлено контейнер, вага зразка визначається за шкалою вагів, а не врівноважується гирями. Вживаються спеціальні заходи проти статичних зарядів, що можуть накопичуватись, та різниці температур предмета, що зважується.

Головний принцип, покладений в основу кількісного елементного аналізу, є мінералізація органічної сполуки. Аналітичною формою вуглецю, що визначається кількісно, є  $\text{CO}_2$ , водню –  $\text{H}_2\text{O}$ , азоту –  $\text{N}_2$  (інколи  $\text{NH}_3$ ), сірки -  $\text{SO}_2$ , фосфору – фосфати, галогенів – галогенід-йони.

**Спільне визначення вуглецю та водню.** Вперше спроби визначати вуглець та водень робив ще Лавуазьє, але лише Лібіху (1837 р.) вдалося розробити метод, що наближався до вимог, викладених вище. Недоліком його було те, що для аналізу потрібно було біля 1 г речовини. Мікрометод визначення С та Н було розроблено Преглем (1920 р.). Для аналізу достатньо було 5 мг речовини. Метод Прегля базується на спалюванні речовини та продуктів її піролізу в кисні в кварцевій трубці, що обігрівається електричними кільцевими обігрівачами.

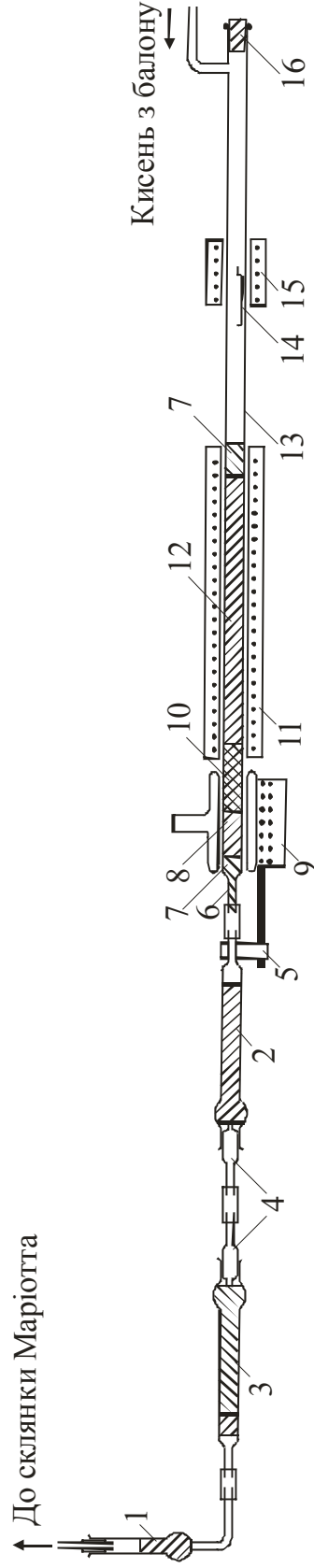


Рис. 5. Прилад для визначення вмісту вуглецю та водню.

1-хлорид кальцію; 2-ангідрон; 3-аскарит(коричневий); 4-шліфи герметизовані; 5-нагрівальний стержень; 6-срібний дріт; 7-срібна вага; 8-пероксид свинцю; 9-нагрівач; 10-спечене срібло; 11-піч для спалювання; 12-оксид міді з хроматом свинцю; 13-трубка для спалювання; 14- платиновий човник для зразка; 15-пересувна піч; 16-гумовий корок.

Очищений від органічних сполук і осушений кисень подається в кварцеву трубку під тиском 4 см водяного стовпа з швидкістю 25 мл/хв. Схема приладу Прегля наведена на Рис. 5.

Починаючи із звуженого кінця трубки в неї послідовно вміщують: 1) срібний дріт для попередження конденсації води, що утворюється при спалюванні зразка; 2) нанесеним на азбест  $PbO_2$ , що нагрівається до температури  $200^0$ , для розкладання та зв'язування оксидів азоту, що утворюються при спалюванні; 3) срібну сітку для зв'язування галогенів; 4) універсальний окиснювач складу  $CuO - Pb(CrO_4)_2$ , що нагрівається до температури  $550^0$ , для окиснення продуктів піролізу та зв'язування сірки у вигляді  $PbSO_4$ ; 5) срібна вата, що нагрівається до температури  $200-400^0$ , для зв'язування галогенів та галогеноводнів. Точно зважений зразок речовини в платиновому чи кварцевому човнику вміщується в трубку і поступово нагрівається до температури  $500^0$ . Газ, що виходить із звуженого кінця трубки, містить лише кисень, азот, воду і вуглекислий газ. Решта продуктів горіння, що утворюються при наявності гетероатомів в молекулі досліджуваної речовини, поглинаються речовинами, вміщеними в трубку для спалювання. Цей газ послідовно проходить через два ретельно зважені поглиначі. Перший з них заповнений гранульованим безводним перхлоратом магнію (“ангідрон”) і поглинає кількісно водяну пару, що утворилася при згорянні зразка. Другий заповнений гранульованим азбестом, що просякнутий КОН і висушений (“аскарит”), цей поглинач зв'язує  $CO_2$ , що утворився при спалюванні. Зважуванням поглиначів після закінчення спалювання та витіснення продуктів згорання у поглиначі визначають кількість утворених води та вуглекислоти, звідки вираховують вміст вуглецю і водню.

**Визначення азоту.** Найбільш поширеними є два методи кількісного визначення азоту в органічних сполуках. Метод Кьельдаля, що більше пристосований для визначення амінного азоту, полягає в окисненні органічної сполуки нагріванням з концентрованою сірчаною кислотою до температури понад  $350^0$ . При цьому вуглець окиснюється до  $CO_2$ , водень до  $H_2O$ , сірка до  $SO_2$ , галогени – до вільних галогенів чи галогеноводнів. Азот перетворюється в  $NH_4HSO_4$ . Всі продукти окиснення за винятком бісульфіту амонію відганяються під час окиснення. Після охолодження реакційної маси її нейтралізують лугом і відганяють аміак водяною парою. Відігнаний аміак збирають в приймач або поглинають стандартним розчином борної кислоти. Одержаний розчин титрують стандартним розчином луку чи кислоти в присутності відповідного індикатора.

Більш універсальним є метод Дюма. За цим методом зразок органічної речовини окиснюють дрібногранульованим оксидом міді в атмосфері чистого діоксиду вуглецю при температурі  $550-650^0$ . Азот при цьому перетворюється в молекулярний азот, проте частина його перетворюється в оксиди азоту. Продукти згорання пропускаються через нагріту мідну вату, де оксиди азоту відновлюються до азоту, і витісняються діоксидом вуглецю в азотометр, заповнений концентрованим розчином КОН. В азотометрі поглинаються і діоксид вуглецю

і всі продукти згоряння за винятком азоту, що збирається у мірній частині азотометра. Схема приладу для визначення азоту за Дюма наведена на Рис. 6.

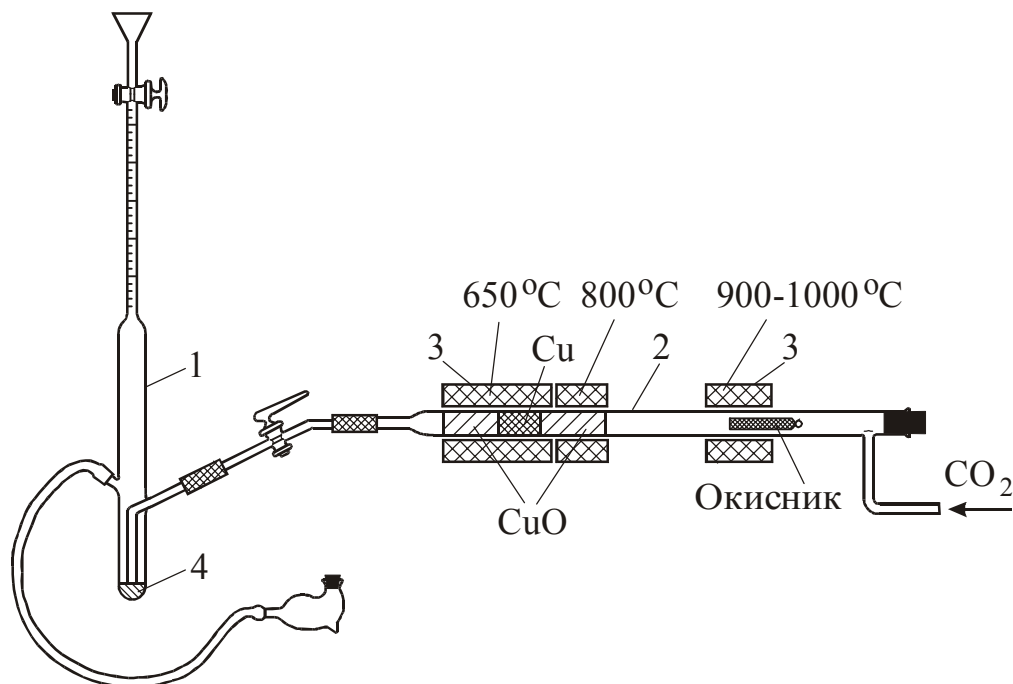


Рис. 6. Прилад для кількісного визначення азоту: 1 – азотометр; 2 – трубка для спалювання; 3 – електричні печі; 4 – ртуть.

Сучасні прилади, засновані на інших принципах детектування, дозволяють визначати вуглець, водень та азот в одній пробі. Схема приладу для такого аналізу наведена на Рис. 7.

В піч 1 вносять зразок в платиновому чи кварцевому човникові, зразок покривають шаром перманганату срібла, що є сильним окиснювачем, і пропускають гелій, до якого додають кисень. Піч нагрівають до температури  $900^{\circ}$ , продукти піролізу та горіння доокиснюються на каталітичному заповнювачі, що складається з платини та оксиду міді. В печі 2, заповненій срібною та мідною ватою, при температурі  $650^{\circ}$  відбувається зв'язування надлишку кисню, відновлення оксидів азоту та поглинання галогенів та продуктів горіння сірки. Суміш газів, що накопичується в камері змішування, складається тільки з гелію, водяної пари, діоксиду вуглецю та азоту. За допомогою дозатора ця суміш подається у вимірювальний блок. Спочатку газ проходить через одне плече катарометра 5, потім через поглинач 8, заповнений ангідроном і через друге плече катарометра 5. Склад газової суміші, що проходить через перше та друге плече катарометра 5, відрізняється відсутністю водяної пари, отже його сигнал пропорційний вмісту води. Так само суміш газів проходить катарометр 6 з проміжним поглинанням діоксиду вуглецю в поглиначі 9, заповненому аскаритом, при цьому вимірюється вміст діоксиду вуглецю. Нарешті газ, що складається тільки з гелію та азоту, проходить через перше плече катарометра 7, сигнал якого по-



рівнюється з сигналом другого плеча, через яке проходить чистий гелій, так вимірюється вміст азоту. Аналогові сигнали катарометрів перетворюються в цифрові і використовуються для розрахунку складу зразка.

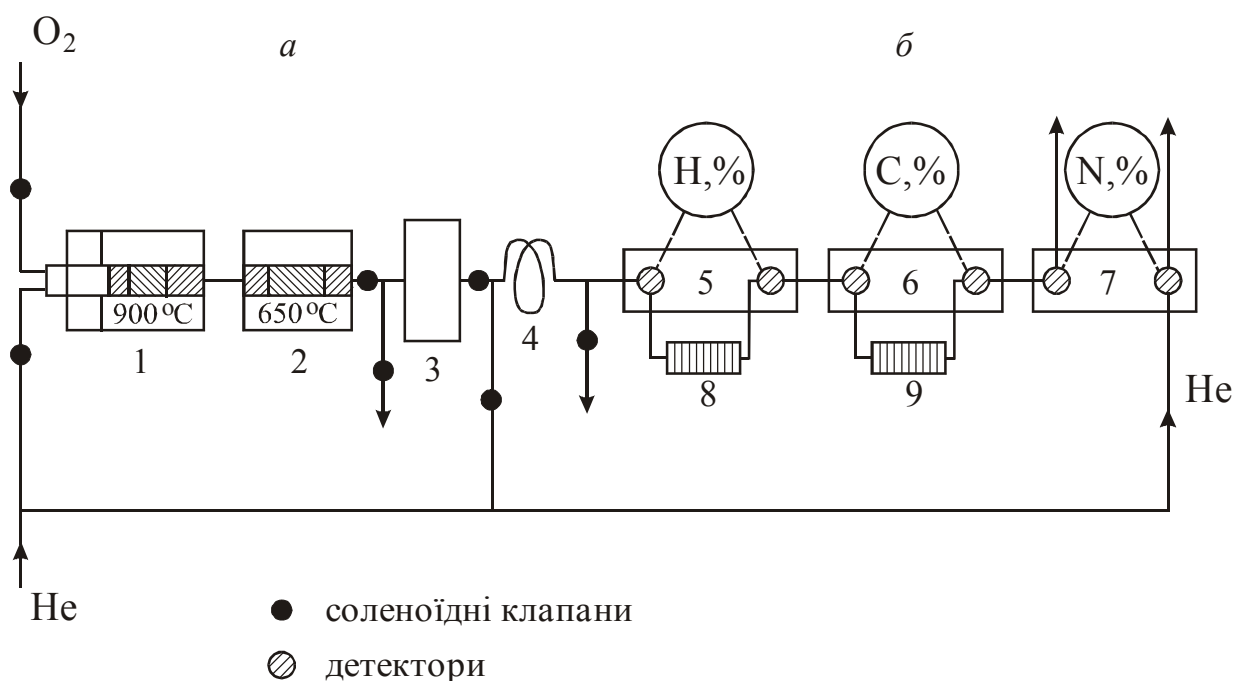


Рис. 7. Схема С,Н,N-аналізатора з детектором по теплопровідності.

а) блок спалювання; б) вимірювальний блок

1-трубчата піч для спалювання; 2-трубчата піч для поглинання небажаних продуктів згоряння; 3-камера для змішування газів; 4-дозатор проби газів; 5-детектор для визначення водню; 6- детектор для визначення вуглецю; 7- детектор для визначення азоту; 8- поглинач з ангідроном; 9 – поглинач з аскаритом.

**Кількісне визначення галогенів.** У всіх методах аналізу кількісному визначенню підлягає тільки галогенід-аніон, тому перед кількісним визначенням речовину потрібно мінералізувати. Існує принаймні три методи переведення ковалентно зв'язаного галогену в іонну форму:

- гідроліз чи дегалогенування речовин в водних розчинах чи органічних розчинниках з використанням хімічних реакцій;
- обробка зразка окисниками чи відновниками часто при підвищеній температурі;
- спалювання зразка в окиснювальній атмосфері.

Деякі галогенорганічні сполуки дисоціюють або гідролізуються в водних чи водно-етанольних розчинах інколи при нагріванні з утворенням галогенід-йонів. До таких речовин відносяться четвертинні амонієві основи, галогеноводневі солі амінів, що дисоціюють у розчині, галогенангідриди і деякі галогеналкіли, що гідролізуються лугами у водно-етанольному розчині; зв'язок вуглець-галоген руйнується при дії борогідриду натрію в лужному середовищі або ніке-

лю Ренея в присутності лугу. Утворені такими способами галогенід-аніони титруються нітратом срібла.

Досить поширений метод мінералізації галогенорганічних сполук за Лосенем сплавленням з металічним калієм чи натрієм. В одержаному плаві після його обробки галогенід-йони визначають аргентометрично.

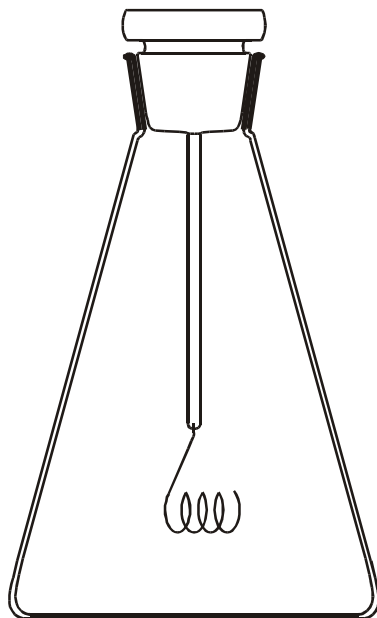


Рис. 8. Колба для кількісного визначення галогенів

Найпростішим методом кількісного визначення галогенів є метод Шонігера, що полягає в спалюванні зразка речовини в колбі, заповненій киснем. (Рис. 8). Для спалювання використовується товстостінна колба на 500 мл. Зразок вагою 5-7 мг вміщують в пакетик з фільтрувального паперу і закріплюють в платиновій сітці або спіралі, що впаяна в скляну паличку, пропущену крізь гумову пробку так, щоб при закриванні колби цією пробкою спіраль знаходилась на відстані 2-3 см від дна колби. Колбу заповнюють киснем з балона, наливають на дно поглинаючий розчин (приблизно 20 мл), паперовий пакетик підпалюють і швидко вставляють в колбу, закриваючи її пробкою. Після згоряння зразка газу, що утворилися, поглинають розчином, що є в колбі, і в цьому розчині визначають галоген. Якщо зразок являє собою рідину, то його попередньо вміщують в поліетиленовий чи скляний капіляр.

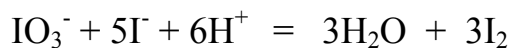
При згорянні хлоридів хлор утворює хлороводень, флуор флуоридів – флуороводень, бром при спалюванні бромідів в основному утворює бромоводень, а частково бром та бромат-йони, йод при спалюванні йодидів утворює в основному  $I_2$ , а при поглинанні його утворюються гіпойодит- та йодат-іони. Поглинаючий розчин для хлоридів та бромідів складається з 10 мл води, 2 мл 2н розчину КОН та трьох крапель 30%  $H_2O_2$ ; для йодидів – 10 мл води та 1 мл 2н КОН; для фторидів – 15-20 мл води.

В поглинаючому розчині броміди та хлориди визначають зворотнім титруванням за Фольгардом: галогенід-йони осаджують надлишком нітрату срібла, а надлишок іонів срібла відтитровують тіоціанатом калію в присутності  $Fe^{3+}$ . Після точки еквівалентності утворюється червоний осад  $Fe(SCN)_3$ . Розчин після спалювання йодидів спочатку відновлюють дією гідразину:

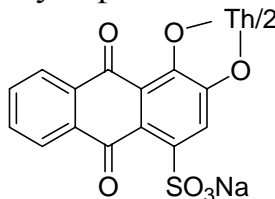


Йодид можна визначити за Фольгардом. Для підвищення чутливості методу  $I_2$  можна окиснити до  $IO_3^-$ , котрий надлишком йодиду переводиться в  $I_2$  за реакціями:





Таким чином чутливість реакції зростає в шість разів. Флуорид-йони кількісно визначають титруванням нітратом торію в присутності алізаринсульфонату натрію як індикатора. Оскільки константа стабільності комплексу  $\text{Th}^{4+} + 6\text{F}^- = [\text{ThF}_6]^{2-}$  більша, ніж алізарин-сульфонатного комплексу торію, то при титруванні до досягнення точки еквівалентності поки є надлишок флуорид-йонів, утворюється безбарвний торій-флуоридний комплекс, а після точки еквівалентності – червоний алізаринсульфонатний комплекс:



**Кількісне визначення сірки.** В органічних сполуках сірка має валентність 2 ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{R-SH}$ ,  $\text{R-S-R}$ ,  $\text{R-SS-R}$ ), 4 ( $\text{R}_2\text{S=O}$ ,  $\text{R-SO}_2\text{H}$ ), 6 ( $\text{R}_2\text{SO}_2$ ,  $\text{R-SO}_3\text{H}$ ). Існує два методи мінералізації сполук сірки:

- окиснювальний розклад, при якому сірка утворює оксиди  $\text{SO}_2$  та  $\text{SO}_3$ , що перетворюються в сірчану кислоту чи сульфати. Окиснення сірковмісних органічних сполук проходить швидко і кількісно, проте методів кількісного визначення мікрокількостей сульфатів не існує;
- відновлювальний розклад, при якому сірка утворює сірководень чи сульфід. Відновлення сірковмісних сполук проходить із складнощами, проте існують прості, чутливі та точні методи кількісного визначення сульфідів.

Простим і надійним є метод спалювання за Шонігером в колбі, заповненій киснем. Поглинаючий розчин містить 2-3 краплі пероксиду водню в 20 мл води. Титрують стандартним розчином перхлорату барію в присутності комплексоутворюючого індикатора, наприклад, алізаринсульфонату натрію.

**Кількісне визначення фосфору.** Було розроблено багато методів кількісного визначення фосфору, проте одним із найуживаніших є метод спалювання в колбі, заповненій киснем по Шонігеру. Оскільки платина може реагувати із сполуками, що утворюються при спалюванні фосфорорганічних сполук, спіраль, в якій закріплюється зразок, виготовляють з кварцу. Поглинаючий розчин складається з 0,4 н розчину сірчаної кислоти з додаванням персульфату калію або суміші водних розчинів азотної та хлорної кислот. Для кількісного визначення фосфору користуються спектрофотометричним методом, визначаючи оптичну густину розчину фосфорванадомолібденового комплексу  $12\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , що утворюється при обробці поглинаючого розчину молібдатом амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  та ванадатом амонію  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , при 430 нм. Одночасно готують шкалу із стандартного розчину однозаміщеного ортофосфату калію, з якою порівнюють одержане значення оптичної густини.

## Якісний груповий функціональний аналіз.

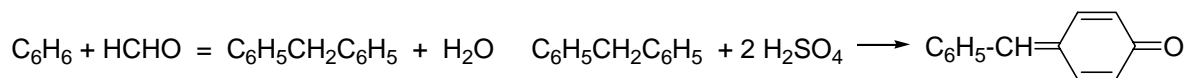
Якісний функціональний аналіз – це встановлення будови органічної сполуки за її хімічними властивостями, що встановлюються за реакціями функціональних груп, що супроводжуються видимими ефектами – зміною кольору, випадінням осаду, виділенням газу. Ця індикація може застосовуватись і в інструментальних методах аналізу (виявлення в тонкошаровій хроматографії, використання нінгідринної реакції в амінокислотних аналізаторах тощо). Реакції, що лежать в основі якісного функціонального аналізу, це звичайні препаративні реакції, що відбуваються повільно, часто вони рівноважні, як правило, дозволяють досліджувати біля 1 мг речовини. Їх чутливість залежить від будови всієї молекули. В окремих випадках можлива модифікація функціональної групи, що приводить до збільшення чутливості, наприклад ароматичні аміни діазотуванням можна перетворити в діазосполуки, що при сполученні з фенолами утворюють азобарвники з інтенсивним забарвленням.

В функціональному аналізі термін “функціональна група” має ширше значення ніж в органічній хімії і включає також кратні зв’язки та ароматичні кільця. В цьому курсі будуть розглянуті такі об’єкти аналізу:

- Аліфатичні вуглеводні.
- Ароматичні вуглеводні.
- Ненасичені сполуки.
- Гідроксилвмісні сполуки.
- Карбонільні сполуки.
- Органічні сполуки азоту.
- Галогенвмісні сполуки.
- Органічні сполуки сірки.
- Органічні пероксиди.

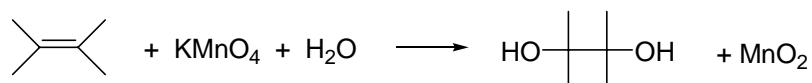
**Аліфатичні вуглеводні.** Специфічних для аліфатичних вуглеводнів реакцій не існує. Їх ідентифікують за фізичними властивостями, газо-рідинною хроматографією чи за мас-спектрами.

**Ароматичні вуглеводні.** 1) При змішуванні рідких чи твердих ароматичних вуглеводнів з 20% олеумом відбувається їх розчинення без особливої зміни кольору на відміну від аліфатичних, що в цих умовах чорніють. 2) Ароматичні вуглеводні з хлороформом в присутності хлориду алюмінію дають забарвлену сполуку, колір якої залежить від будови вуглеводню. 3) Бензол та його прості похідні окиснюються сірчаною кислотою, що містить формальдегід, утворюючи забарвлений продукт, що має хіноїдну структуру:

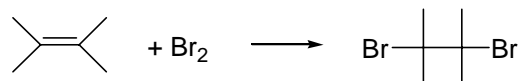


**Ненасичені сполуки.** 1) Перманганат калію в нейтральному чи лужному середовищі окиснює ненасичені сполуки, при цьому розчин знебарвлюється і

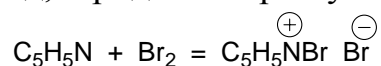
випадає чорний осад діоксиду мангану. Реакція відбувається також і з іншими відновниками.



2) Бром в  $\text{CCl}_4$  приєднується до ненасичених сполук, при цьому відбувається знебарвлення бром, але бромоводень не виділяється. Якщо спостерігається виділення бромоводню, то це свідчить, що відбувається реакція заміщення, а не приєднання.



Деякі сполуки основного характеру можуть приєднувати бром без виділення бромоводню, наприклад, піридин так реагує з бромом:



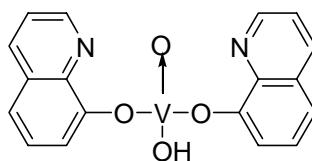
3) Наявність алільної групи  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  можна виявити дією розчину флороглуцину в соляній кислоті, при цьому з'являється червоне забарвлення. Ні вінільна група  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , ні пропенільна група  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  такого ефекту не дають.

4) Ненасичені сполуки з тетранітрометаном утворюють  $\pi$ -комплекси жовтого кольору.

5) Кінцеву етинільну групу можна виявити дією аміачного розчину ацетату міді (реактив Фелінга), при цьому випадає осад відповідного ацетиленіду міді, звичайно червоно-коричневого кольору. Звичайно, реакція годиться тільки для сполук з кінцевим потрійним зв'язком.

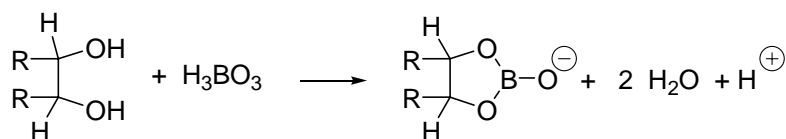
**Гідроксилемісні сполуки.** Загальним методом виявлення гідроксильних груп в аліфатичних спиртах є реакція з діазосульфаниловою кислотою  $\text{N} \equiv \text{N}^+ - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^-$ , що дає червоне забарвлення. З фенолами та амінами теж відбувається реакція утворення забарвлених азобарвників, але азобарвники в етері розчиняються, а червоне забарвлення від аліфатичних спиртів в етер не переходить.

Специфічною реакцією на первинні спирти є утворення забарвлених сольватів оксинату ванадію. В розчинниках, що не змішуються з водою, оксинат ванадію має сіро-зелений колір, а в присутності первинних спиртів – яскраво-червоний.

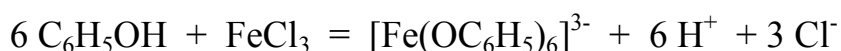


Оксинат ванадію

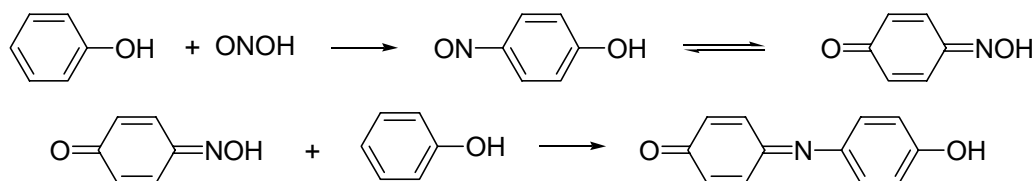
Досить специфічною є також дія діазосульфаноївої кислоти на азобензол. При цьому виникає червоне забарвлення, інтенсивність якого набагато більша в присутності первинних спиртів, ніж вторинних чи третинних. Проба Лукаса (дія на водорозчинний спирт соляною кислотою в присутності хлориду цинку) дозволяє відрізнити первинні спирти від вторинних та третинних. Хлорпохідне, що при цьому утворюється, обумовлює помутніння водного розчину. Найлегше, уже при кімнатній температурі, реагують третинні спирти, при нагріванні реагують вторинні, а первинні або зовсім не реагують або помутніння виникає лише через значний час. Багатоатомні спирти легко реагують з борною кислотою, утворюючи боратний комплекс, а розчин, що спочатку був нейтральним чи навіть лужним, стає кислим, що можна виявити за допомогою індикаторного паперу:



Феноли легко знебарвлюють розчин бром у  $\text{CCl}_4$ , але на відміну від олефінів при цьому виділяється бромоводень, який легко виявити за допомогою індикаторного паперу. Характерною реакцією на феноли є їх взаємодія з хлорним залізом:



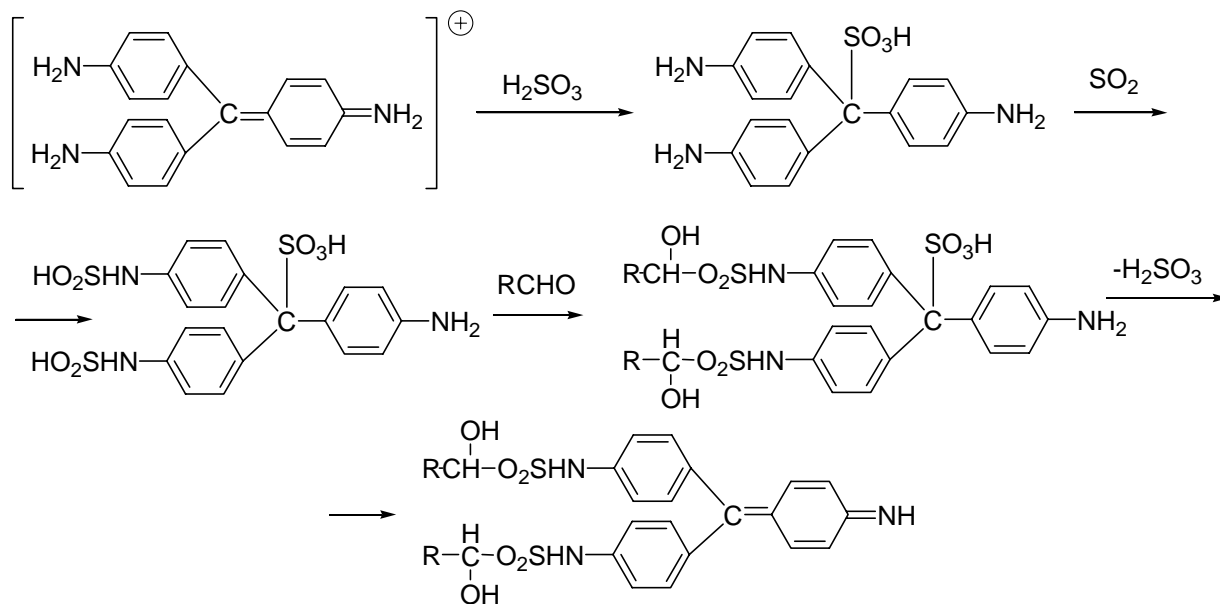
Комплексний аніон має забарвлення від червоного до синьо-зеленого в залежності від структури фенолу. Дуже чутливою на феноли є реакція з азотистою кислотою в сірчаній кислоті (реакція Лібермана), при якій утворюються забарвлені індофеноли:



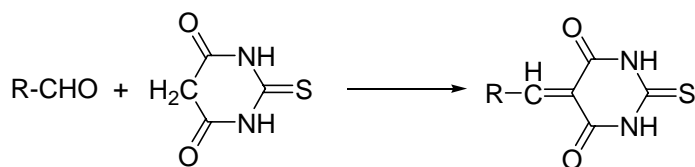
В реакцію вступають також етери фенолів та тіофен, а *n*-заміщені феноли інертні. Реакція дуже чутлива і дозволяє виявити 1 – 10 мкг фенолу.

**Альдегіди.** Для альдегідів характерними є реакції з реактивами Фелінга та Толенса. Вони засновані на відновних властивостях альдегідів. При реакції з реактивом Фелінга (аміачний розчин ацетату міді)  $\text{Cu}^{2+}$  відновлюється до  $\text{Cu}^{1+}$ , утворюючи закис міді  $\text{Cu}_2\text{O}$  червоного кольору, а альдегід окиснюється до карбонової кислоти. З реактивом Толенса (аміачний розчин гідроксиду срібла) утворюється металеве срібло (реакція срібного дзеркала). Чутливою є також реакція з фуксиносірчистою кислотою. Біло-рожевий розчин трифенілметаново-

го барвника фуксину знебарвлюється при додаванні до його розчину сірчистої кислоти. При додаванні альдегіду відновлюється набагато інтенсивніше забарвлення:

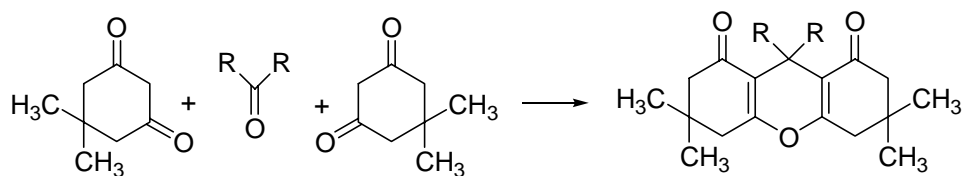


Продукт взаємодії з фуксиносірчистою кислотою має фіолетово-синє забарвлення. Чутливість реакції складає для формальдегіду – 1 мкг, для оцтового – 5 мкг, для коричневого – 10 мкг, для бензальдегіду – 30 мкг, для саліцилового – 100 мкг. 2,4-діоксибензальдегід, 4-аміно- та 4-диметиламінобензальдегід в цю реакцію не вступають.  $\alpha, \beta$ -Ненасичені та ароматичні альдегіди можна виявити за допомогою реакції з тіобарбітуровою кислотою в середовищі ортофосфорної кислоти. В результаті реакції утворюється осад жовтого кольору:

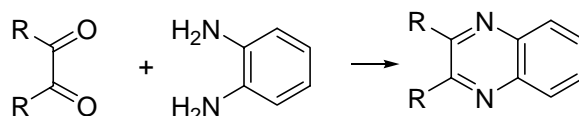


Чутливість – 5-10 мкг альдегіду. Характерною також є реакція альдегідів з 2,4-дінітрофенілгідразином, при цьому колір відповідного гідразону залежить від структури альдегіду. 2,4-дінітрофенілгідразони насичених альдегідів жовтого кольору, якщо ж альдегідна група супряжена з подвійним зв'язком чи ароматичним ядром, то колір осаду від оранжевого до червоного.

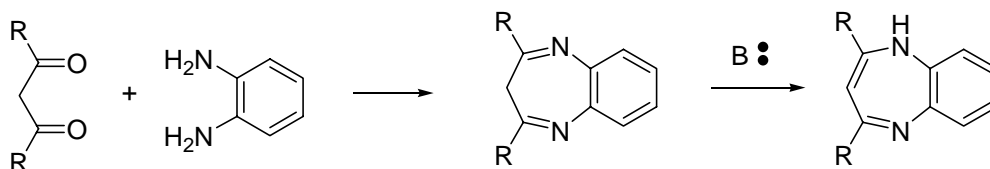
**Кетони.** При негативній реакції з фуксиносірчистою кислотою реакція з гідроксиламіном чи фенілгідразином свідчить про наявність кетонної функції. Особливо чутливою реакцією на кетони є реакція з дімедоном. Реакція проходить кількісно, утворюються кристалічні осадки з чіткими температурами плавлення, через це дімедонові похідні кетонів часто використовують для характеристики кетонів:



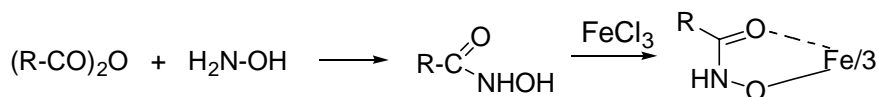
$\alpha$ -Дікетони можна відкрити реакцією з *o*-фенілендіаміном:



При цьому утворюються хіноксаліни, що є кислотно-основними індикаторами, в лужному середовищі дають фіолетове забарвлення.  $\beta$ -Дікетони з *o*-фенілендіаміном утворюють гептазони, що в лужному середовищі дають синє забарвлення:



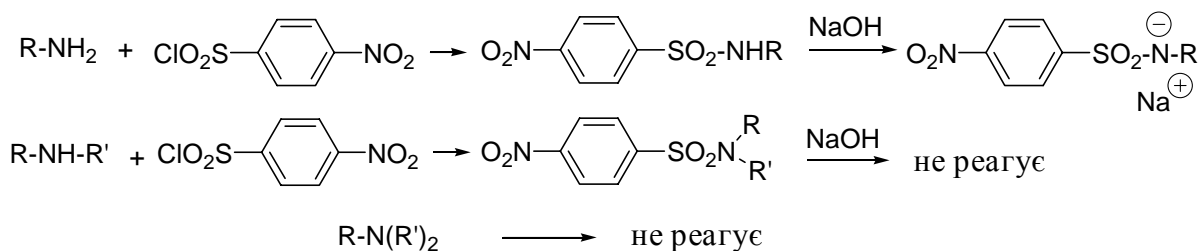
**Естери, ангідриди, галогенангідриди** карбонових кислот можна виявити, перевівши їх в гідроксамові кислоти дією гідроксиламіну, які при дії хлорного заліза утворюють забарвлені в червоний чи фіолетовий колір внутрішньокмплексні солі:



**Азотемісні сполуки.** Аналітична класифікація азотвмісних сполук заснована на природі атомів (водень, кисень чи другий атом азоту), що зв'язані з атомом азоту, який стоїть біля атому вуглецю. Гетероциклічні сполуки з атомом азоту утворюють окрему групу.

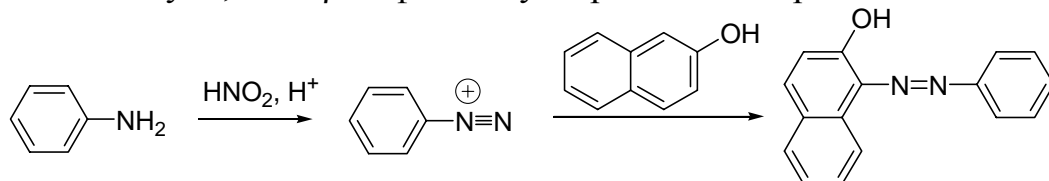
**Аміни.** Вже згадувалась проба на розчинність. Якщо речовина розчиняється в етері та 5% соляній кислоті, то це свідчить про основний характер сполуки. Проба Гінсберга дозволяє розрізнити первинні, вторинні та третинні аліфатичні та ароматичні аміни. При дії 4-нітробензолсульфохлориду первинні та вторинні аміни ацилюються, при цьому ацильований первинний амін розчиняється в концентрованому лузі, а вторинний не розчиняється:



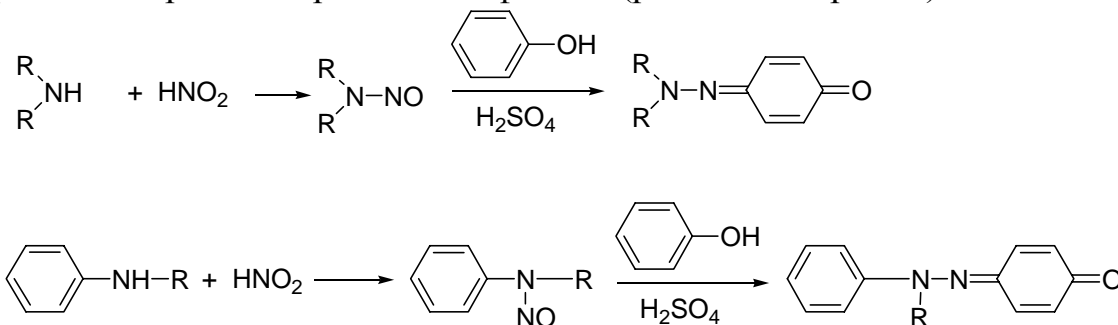


Відрізнити аліфатичні аміни від ароматичних можна по їх відношенню до азотистої кислоти:

Первинні ароматичні аміни з азотистою кислотою утворюють діазосполуки, що з  $\beta$ -нафтолом утворюють азобарвники:

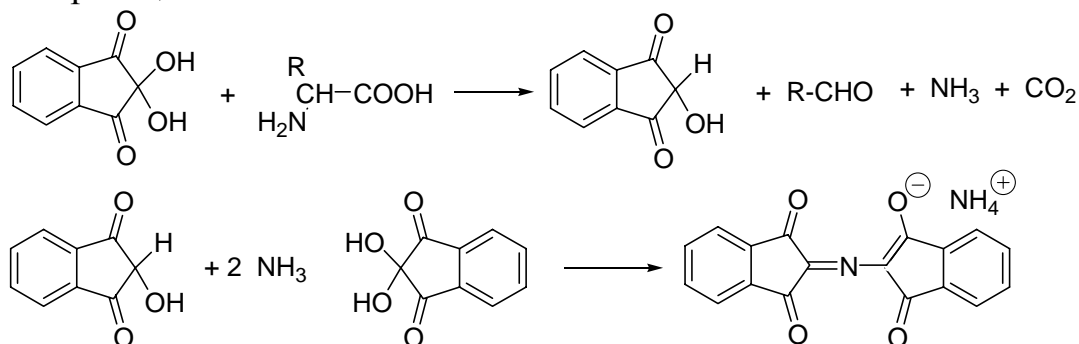


Вторинні ароматичні аміни з азотистою кислотою утворюють N-нітрозосполуки, третинні – C-нітрозосполуки. Первинні аліфатичні аміни з азотистою кислотою утворюють нестійкі діазосполуки, що розкладаються з виділенням азоту, вторинні – нітрозаміни, а третинні не реагують. Ароматичні та аліфатичні нітрозаміни реагують з фенолом в концентрованій сірчаній кислоті, утворюючи яскраво забарвлені індофеноли (реакція Лібермана):



C-нітрозосполуки при розчиненні утворюють розчини яскраво-зеленого кольору.

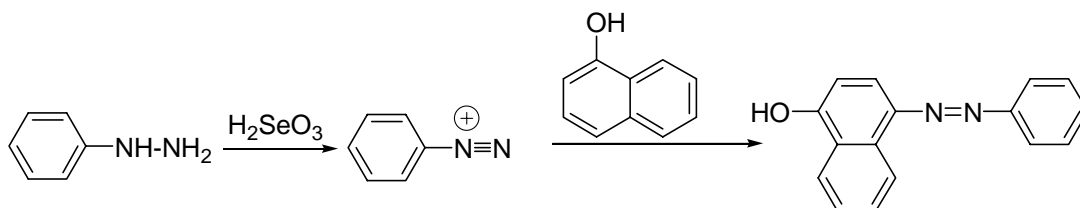
**Амінокислоти.** Для амінокислот характерною є реакція з нінгідрином. В результаті реакції



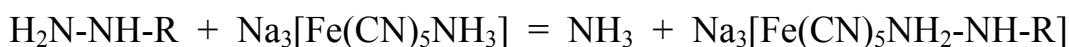
утворюється синьо-фіолетовий біс-1,3-дікетонденіл. Нінгідрин реагує також з  $\beta$ -амінокислотами, первинними та вторинними амінами, ця реакція використовується і в кількісному аналізі амінокислот.

**Алкілбарбітурові кислоти** з селенистою кислотою дають яскраве смарагдово-зелене забарвлення. Реакція дозволяє виявляти мікрограмові кількості барбітуратів і застосовується в криміналістиці.

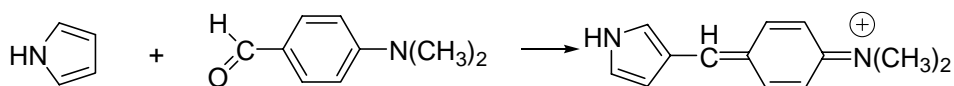
**Гідразини.** Ароматичні гідразини з селенистою кислотою утворюють ароматичні діазосполуки, що можуть бути виявлені реакцією сполучення з  $\alpha$ -нафтолом, при цьому утворюється червоно-фіолетовий азобарвник:



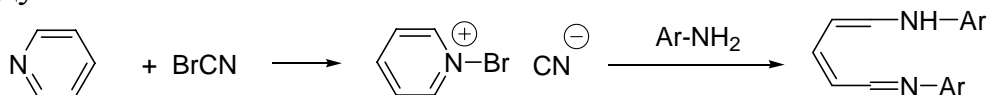
Аліфатичні та ароматичні гідразини, що містять незаміщену аміногрупу, реагують з пентаціаноаміноферратом натрію з виділенням аміаку та утворенням розчинного комплексу червоного чи фіолетового кольору:



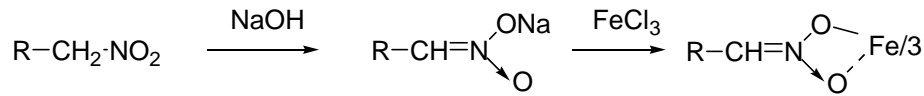
**Азотисті гетероцикли.** Існує безліч специфічних реакцій на окремі типи гетероциклів. Наприклад, індол забарвлює соснову скалку, змочену сірчаною кислотою, в червоний колір. Пірол реагує з 4-діметиламінобензальдегідом утворює червоно-фіолетовий барвник:



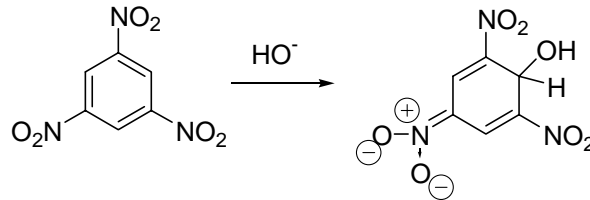
Піридин з бромціаном утворює четвертинну сіль, що з ароматичними амінами розщеплюється, утворюючи яскраво-червоний діаніл глутаконового діальдегіду:



**Нітросполуки.** Первинні та вторинні аліфатичні нітросполуки можна виявити за їх реакцією з лугом та хлорним залізом. При розчиненні в лугах аліфатичні нітросполуки утворюють солі нітролових кислот, що з хлорним залізом дають червоно-коричневі внутрішньокмплексні солі:



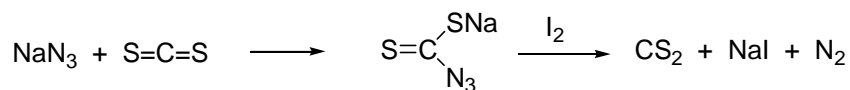
Нітросполуки можна визначити по тому, що вони згоряють зі спалахом. Крім того ароматичні полінітросполуки з лугами утворюють комплекси Мейзенгеймера, що мають колір від червоного до синього:



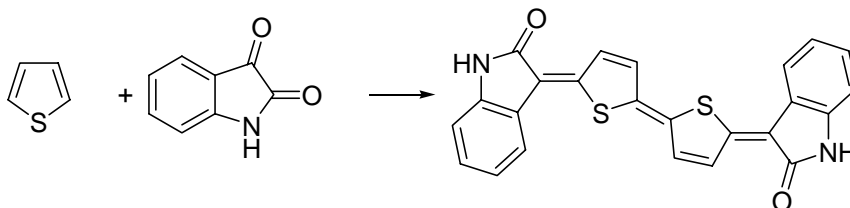
**Сірковмісні сполуки.** За допомогою якісних реакцій можна визначити валентний стан сірки в органічній сполуці. Для цього зразок речовини сплавляють з лугом (KOH чи NaOH) і підкисляють. Тіоли, сульфіді та дисульфіді утворюють сірководень, що може бути відкритий за допомогою ацетату свинцю. Сульфонати та сульфінати утворюють сірчистий газ, котрий можна виявити за його запахом:



Більшість органічних сполук сірки, що містять кратний зв'язок вуглець-сірка, як і тіоли, каталізують йод-азидну реакцію і можуть бути виявлені за цією ознакою. Наприклад, сірковуглець так реагує з азидом натрію та йодом:



За допомогою цієї реакції можна виявити 0,0003 мкг тіооцтової кислоти, 0,005 мкг тіосечовини. Існує безліч специфічних реакцій на окремі сполуки, що містять сірку, а також на сірковмісні гетероцикли. Наприклад, тіофен можна відкрити в бензолі чутливою реакцією з ізатином в присутності сірчаної кислоти (чутливість – 0,2 мкг), при цьому утворюється барвник інтенсивно-синього кольору.

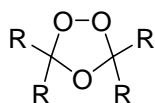


**Галогенопохідні.** Крім якісних реакцій, що дозволяють виявити наявність галогену в речовині, існують реакції, що допомагають встановити характер зв'язку галогену з рештою молекули. Показовою є реакція гідролізу в різних умовах, яку можна візуалізувати за допомогою нітрату срібла. У водно-спиртовому розчині нітрату срібла при кімнатній температурі швидко реагують R-COCl, R-CHCl-OR, R<sub>3</sub>CCl, R-CHBr-CH<sub>2</sub>Br, AlkI, бензилгалогеніди та алілгалогеніди. При нагріванні розчину швидко реагують RCH<sub>2</sub>Cl, R<sub>2</sub>CHCl, R<sub>2</sub>CHBr, 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, Ar-CCl<sub>3</sub>, Ar-CHCl<sub>2</sub>, CHBr<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>CH-CHBr<sub>2</sub>, α-галогенестери. Не реагують навіть при нагріванні Ar-X, R-CH=CH-X, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>COOH, Ar-CO-CH<sub>2</sub>Cl, ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-X. Корисним реагентом для розпізнавання галогеноорганічних сполук є розчин йодиду натрію в ацетоні. Йодид-аніон є сильним нуклеофілом і витісняє хлор чи бром в результаті нуклеофільного заміщення. На відміну від йодиду натрію хлорид чи бромід натрію в ацетоні нерозчинні і утворюють осад, тому, спостерігаючи за утворенням осаду, можна якісно визначити швидкість реакції і одержати певну інформацію про будову речовини.

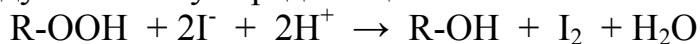
**Органічні пероксиди.** В роботі хіміка-органіка пероксиди зустрічаються частіше, ніж здається на перший погляд. Значна кількість розчинників, що застосовуються як середовище для проведення реакцій ( діетиловий етер, діоксан, тетрагідрофуран та ін.) чи як елюенти в хроматографії, під дією кисню повітря окиснюються, утворюючи гідропероксиди. При перегонці такого розчинника гідропероксиди концентруються в перегінній колбі і в кінці перегонки можуть вибухнути. Тому необхідно контролювати такі розчинники на наявність гідропероксидів.

Органічні пероксиди можна розділити на кілька типів:

- гідропероксиди R-OOH;
- діалкілпероксиди R-OO-R';
- надкислоти R-CO-OOH;
- естери надкислот R-CO-OOR';
- діацилпероксиди R-CO-OO-CO-R'
- озоніди

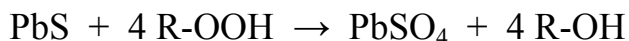


За реакційною здатністю пероксиди можна розташувати в ряд: надкислоти > гідропероксиди > озоніди > естери надкислот > діацилпероксиди > діалкілпероксиди. Нижче наводяться кілька простих якісних реакцій, що дозволяють виявляти пероксиди різної природи. Всі вони засновані на окиснювальних властивостях пероксидів. Всі пероксиди (з різною швидкістю) здатні окиснювати йодид-аніон до йоду в кислому середовищі:

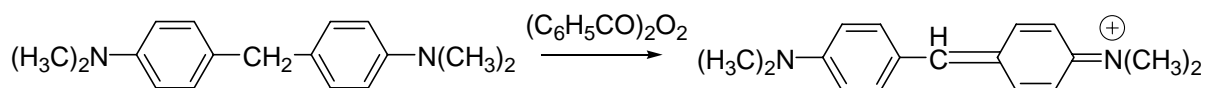


Виділення йоду виявляється за допомогою крохмалю. Інший метод полягає в тому, що краплину розчину, що містить пероксиди, наносять на фільтрувальний папір, який попередньо змочили розчином ацетату свинцю, обробили

сірководнем та висушили. Чорний осад сульфїду свинцю, що утворився на фільтрувальному папері, під дією пероксиду окиснюється до сульфату білого кольору:



Поява білої чи сіруватої плями на чорному фоні свідчить про наявність пероксиду. Діацил-перокси, наприклад, пероксид бензоїлу, можна виявити за допомогою 4-діметиламіно-дифенілметану в бензольному чи етерному розчині:



Утворюється діфенілметановий барвник синього кольору, що дозволяє виявити менш ніж 3 мкг бензоїлпероксиду.

### Кількісний груповий функціональний аналіз.

Якісне визначення функціональних груп є лише першим кроком до встановлення структури органічної сполуки. Наступний крок – кількісне визначення. При аналізі товарного зразка відомої речовини визначають вміст основної речовини в товарному продукті за вмістом характерної для неї функціональної групи. При дослідженні речовини з невідомою структурою визначають кількість відповідних функціональних груп в молекулі, наприклад, подвійних зв'язків чи карбонільних груп. Нижче наведено приклади деяких з таких кількісних методів.

**Ароматичні вуглеводні.** Вміст ароматичних вуглеводнів в суміші з іншими речовинами в сучасних умовах визначають найчастіше фізичними чи фізико-хімічними інструментальними методами – рідинною чи газо-рідинною хроматографією, ультрафіолетовою спектроскопією, спектроскопією ЯМР, проте є і хімічні методи. Один з цих методів – титрування розчину зразка в метиленхлориді тетраціанетиленом. При цьому утворюється забарвлений  $\pi$ -комплекс, точку еквівалентності визначають спектрофотометрично. Реакція ароматичних вуглеводнів з формальдегідом в сірчаній кислоті, що приводить до утворення забарвленого продукту конденсації, теж використовується для кількісного визначення ароматичних вуглеводнів, при цьому оптична густина барвника, що утворився із зразка з точно відомою масою, порівнюється із шкалою, створеною для зразків з відомим вмістом цього вуглеводню.

**Визначення кількості подвійних зв'язків.** Розроблено кілька методів визначення кількості подвійних зв'язків в молекулі органічної сполуки. Всі вони засновані на здатності ненасичених сполук приєднувати галогени (або псевдогалогени) та водень.

Для кількісного визначення подвійних зв'язків застосовують каталітичне гідрування при атмосферному тиску в розчині. Як розчинник використовують льодяну оцтову кислоту або 95% етанол. Каталізатором служить каталізатор

Адамса ( $\text{PtO}_2$ , що при взаємодії з воднем відновлюється до дрібнодисперсної платини). Величина зразка, що необхідний для аналізу, залежить від приладу, в якому проводиться гідрування. Кількість водню, що поглинається, вимірюють або волюмометричним методом або манометричним. В методі мікрогідрування використовують прилад Варбурга, що звичайно застосовується в біології для вивчення газообміну біологічних об'єктів (Рис. 9). Гідрування відбувається в колбочці з додатковим відростком для вміщення каталізатора, вимірювання кількості водню, що поглинається, проводять за допомогою диференційного манометра по зміні тиску водню в приладі. У відросток 1 поміщають кілька міліграмів каталізатора, а в колбу 2 – зразок речовини, що досліджується, та 10 мл розчинника. Колбу заповнюють воднем, переносять каталізатор з відростка 1 у колбу 2 і проводять гідрування, аж поки тиск у колбі перестане змінюватися. Заміряють зміну тиску в колбі  $\Delta P$  (мм рт. ст.), об'єм водню  $V_H$ , що поглинувся, визначають за формулою:

$$V_H = \frac{(V_0 - 10) \cdot \Delta P}{760}, \quad (1.7)$$

де  $V_0$  - внутрішній об'єм колби 1 і відростка 2, а кількість подвійних зв'язків за формулою:

$$n = \frac{V_H \cdot M}{22,4 \cdot 1000 \cdot g}, \quad (1.8)$$

де  $g$  – вага зразка в мг,  $M$  – молекулярна маса речовини.

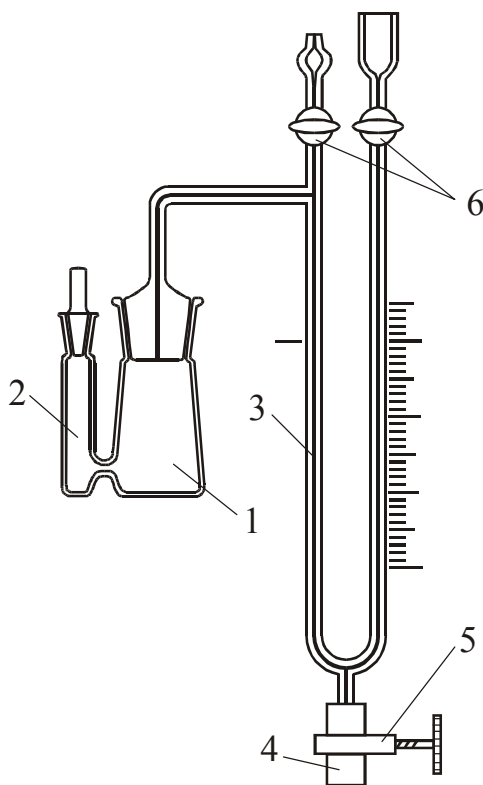


Рис. 9. Прилад Варбурга для мікрогідрування.

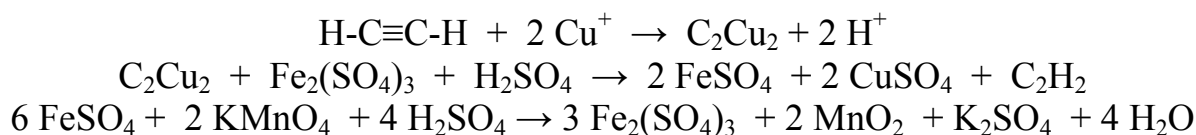
1 - колба для мікрогідрування;  
2 - відросток для каталізатора;  
3 - капілярний диференційний манометр; 4 - гумовий резервуар; 5 - гвинтовий затискач; 6 - крани.

Кількість подвійних зв'язків можна визначити за так званими йодним або родановим числом. Йодне число – це кількість грамів йоду, що приєднується до подвійних зв'язків 100 грамів речовини або кількість йоду, еквівалентна кількості бромю, що приєднався до подвійних зв'язків тієї ж кількості речовини. До зразка досліджуваної речовини в  $\text{CCl}_4$  додають титрований розчин бромю в тому ж розчиннику в кількості, що приблизно вдвічі перевищує теоретично необхідну, суміш витримують в темряві до 60 хвилин, після чого додають надлишок йодиду калію і визначають кількість виділеного йоду титруванням тіосульфатом натрію. Таким чином визначають кількість йоду, що еквівалентна надлишку бромю, отже, знаючи кількість бромю, що введена в реакцію, можна вирахувати кількість бромю, що приєдналась до подвійних зв'язків. Знаючи молекулярну масу речовини, не важко вирахувати кількість подвійних зв'язків. Аналогічно визначають роданове число. Родан  $(\text{CNS})_2$  – це псевдогалоген, що може приєднуватись до подвійного зв'язку вуглець – вуглець, але на відміну від бромю не може вступати в реакції заміщення водню. Як і бром, родан витісняє йод з розчину йодиду калію. Методика проведення аналізу аналогічна. До розчину зразка в безводній оцтовій кислоті додають надлишок титрованого розчину родану в тому ж розчиннику, залишають в темряві на 24 години, потім додають розчин йодиду калію і титрують йод, що виділився, тіосульфатом натрію в присутності крохмалю.

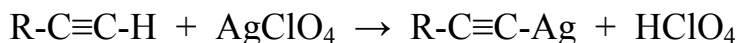
Йодне та роданове число часто визначають для характеристики товарних продуктів, що містять подвійні зв'язки, наприклад для характеристики ступеню ненасиченості рослинних олій, вмісту олефінів в нафтових дистилатах.

Існують і інші методи визначення кількості подвійних зв'язків, наприклад, епоксидуванням надбензойною чи мононадфталевою кислотою (при цьому надлишок надкислоти визначають йодометрично), приєднанням ацетату ртуті, озонуванням.

Похідні ацетилену з кінцевим потрійним зв'язком, можна кількісно визначити реагентом Ілосвая (водний розчин  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  з додаванням  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  та  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). За допомогою цього реагенту ацетилен перетворюється в ацетиленід міді, який відфільтровують, промивають та розчиняють в розчині  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Одержаний зелений розчин титрують перманганатом калію. Хімічні процеси, що відбуваються при цьому, відображені рівняннями:



Кількісно кінцевий потрійний зв'язок можна визначити також реакцією з перхлоратом срібла:



Хлорну кислоту титрують трис(гідроксиметил)метиламіном.

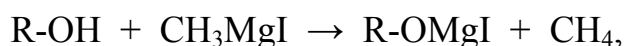
**Кількісне визначення активного водню.** Активними називаються атоми водню, що здатні заміщуватись на атоми металу. Ці атоми здатні реагувати з лужними металами, реактивом Грін'єра чи гідридами металів з виділенням газу. В наступній таблиці наведені найважливіші групи і сполуки, що містять активні атоми водню.

Таблиця 3.

Група чи сполука	Максимальне число активних атомів водню	Група чи сполука	Максимальне число активних атомів водню
Спиртовий гідроксил	1	Меркаптани	1
Фенольний гідроксил	1	Карбонові кислоти	1
Первинні аміни	2	Сульфокислоти	1
Вторинні аміни	1	Первинні сульфаміди	2
Первинні аміді	2	Вторинні сульфаміди	1
Вторинні аміді	1	Вода	2

Деякі інші класи органічних сполук теж реагують з реактивами Грін'єра (альдегіди, кетони, естери, нітрили, алкілгалогеніди та галогенангідриди), проте газоподібні речовини при цьому не виділяються. Визначення кількості активних атомів водню проводять за методом Церевітінова в приладі, що зображений на Рис. 10.

Розчин метилмагнійїодиду готують із магнію та метилїодиду в середовищі висококиплячого етеру, наприклад, дибутилового етеру чи анізолу. Зразок досліджуваної речовини розчиняють в піридині і вміщують в більший відросток реакційної колби. В менший вміщують надлишок реактиву Грін'єра. Бюретка в цей час заповнена повністю ртуттю, зрівнювальна склянка знаходиться на рівні трьохходового крана. Кран переключають на реакційну колбу і змішують два розчини, нахилиючи реакційну колбу. Після завершення реакції вимірюють об'єм метану, що виділився при реакції:



і розраховують кількість активних атомів водню. Останнім часом замість реактиву Грін'єра використовують алюмогідрид літію, в цьому випадку реакція відбувається за рівнянням:





В обох випадках виділяється 1 моль газу на 1 активний водень.

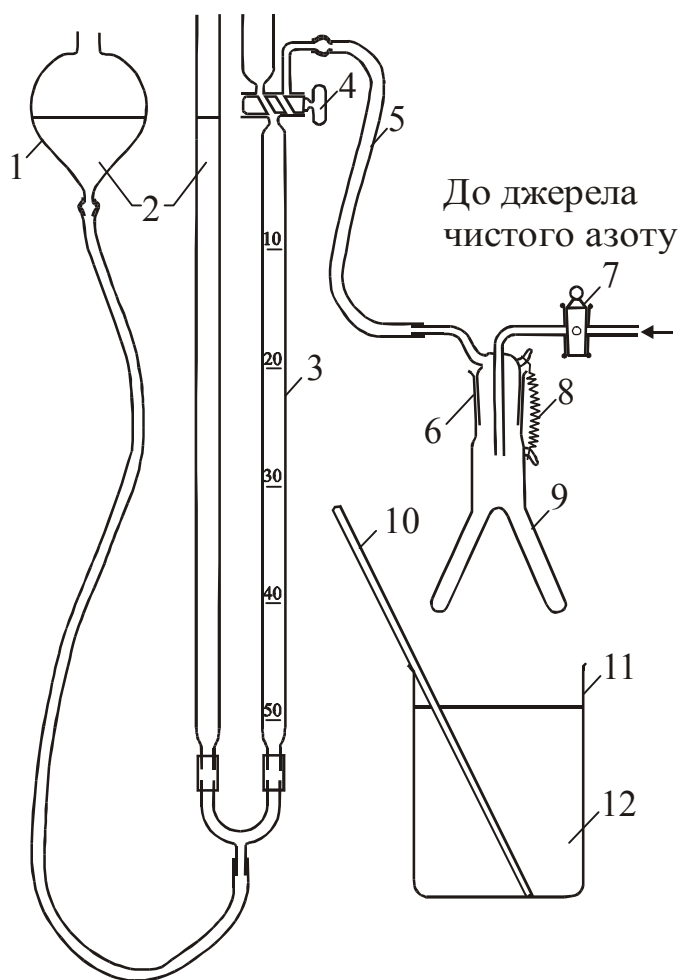
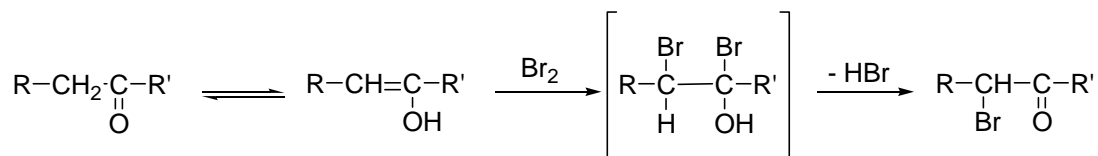


Рис. 10. Прилад для визначення активного водню.

1-груша; 2-дибутилфталат; 3-бюретка ємністю 50 мл; 4-кран; 5-вакуумний каучук; 6-шліфи №34; 7-кран; 8-пружина; 9-реактор; 10-термометр на 100°; 11-стакан ємністю 1,5 л; 12- вода кімнатної температури.

Активний водень є також в енольній формі карбонільних сполук. Відносну кількість енольної форми можна визначити шляхом титрування розчину карбонільної сполуки бромом при температурі 0°С до появи бурого кольору бром, що не зникає на протязі 15-20 секунд.



**Кількісне визначення карбонільних груп.** Кількісне визначення карбонільних груп проводять як ваговим так і об'ємним методами. При реакції альдегідів чи кетонів з дімедоном утворюються кристалічні речовини з кількісним виходом, що майже нерозчинні в реакційному середовищі. Аналіз виконують так: до охолодженого водного розчину карбонільної сполуки при рН 4,6 додають надлишок гарячого 10% розчину дімедону, нагрівають до кипіння і залишають для кристалізації на 1 годину. Осад фільтрують, промивають, висушують і зважують. Вміст карбонільної сполуки вираховують за формулою:

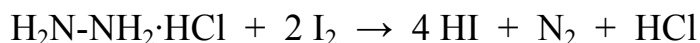
$$A = \frac{M_{k.c.} \times b \times 100}{M_{dd} \times g}, \quad (1.9)$$

де  $A$  – процентний вміст карбонільної сполуки в суміші,  $b$  – вага осаду,  $g$  – вага зразка,  $M_{k.c.}$  та  $M_{dd}$  – відповідно молекулярна маса карбонільної сполуки та дімедонового похідного.

Прикладом об'ємного методу може бути визначення альдегідів за допомогою гідрозину методом зворотного титрування:



До розчину зразка в спирті додають надлишок титрованого розчину хлоргідрату гідрозину, утворений осад відфільтровують, а в фільтраті йодометрично визначають надлишок гідрозину за реакцією:



**Визначення С-метильних груп.** Визначення кількості метильних груп, розташованих біля атома вуглецю (С-метильних груп) – важлива інформація, необхідна для встановлення будови органічної сполуки. Методика встановлення кількості С-метильних груп заснована на тому, що зв'язок між метильною групою та сусіднім вуглецевим атомом настільки міцний, що не розщеплюється під дією навіть сильних окиснювачів. Продуктом реакції окиснення речовини, що містить С-метильну групу, виявляється оцтова кислота, що теж не окиснюється сильними окиснювачами. Методика полягає в тому, що зразок речовини нагрівають із зворотним холодильником з хромовою сумішшю (суміш хромової та концентрованої сірчаної кислоти) при температурі  $135^{\circ}$ . Реакцію з легкокиплячими речовинами проводять в запаяній трубці. Після закінчення реакції надлишок хромової кислоти відновлюють гідрозином до появи зеленого забарвлення, а оцтову кислоту, що утворилася, відганяють із розведеного водою розчину продуктів реакції. Відігану кислоту титрують лугом. Не всі, однак, сполуки однаково добре утворюють оцтову кислоту. Наведена нижче таблиця показує вихід оцтової кислоти від теоретичного при окисненні різних сполук.

Таблиця 4.

Речовина	Вихід, %	Речовина	Вихід, %	Речовина	Вихід, %
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> R	85	R <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CR <sub>3</sub>	40
CH <sub>3</sub> COOR	100	R-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CHR	90	Ацетофенон	10
CH <sub>3</sub> CH=CHR	85	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCOR	95-100	м-Ксилол	12
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	100	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH(OH)R	95	2-гідрокси-1,3- диметилбензол	70

**Визначення алкоксильних груп.** Визначення кількості алкоксигруп, особливо метоксильних та етоксильних, важливо для встановлення будови природних продуктів. Досить простий метод був запропонований Цейзелем. (Рис. 11) Він полягає в нагріванні до кипіння зразка речовини в концентрованій йодоводневій кислоті (127<sup>0</sup>).

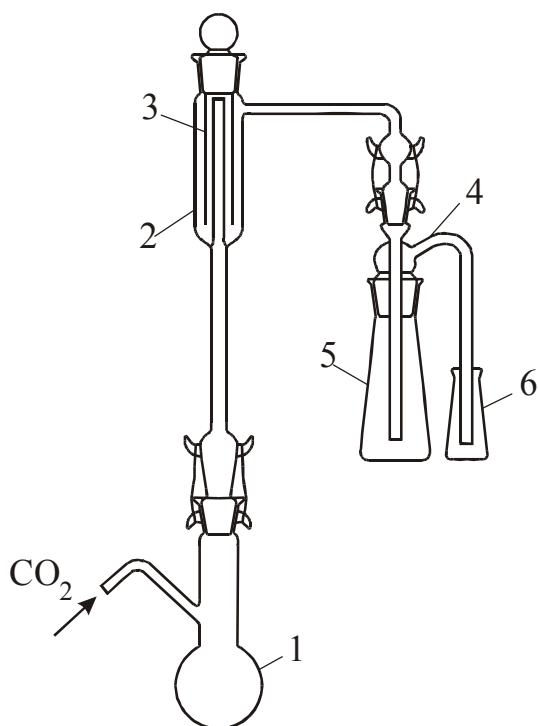
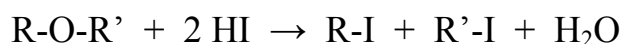
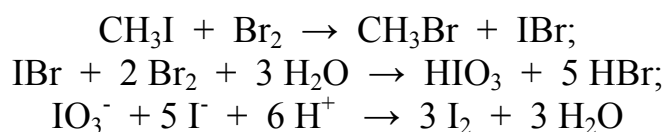


Рис. 11. Прилад для визначення алкоксильних груп.

1 - колба; 2 - промивна ємність;  
3 - внутрішня трубка; 4 - форштос;  
5,6 - приймачі.

З двох йодпохідних найбільш летючими є метилйодид (т. кип. 42,2<sup>0</sup>) та етилйодид (т. кип. 72,3<sup>0</sup>), вони струменем вуглекислого газу чи іншого інертного газу видуваються з реакційної колби і поглинаються розчином нітрату срібла. Через те, що йодиди легко вступають в реакцію нуклеофільного заміщення, зразу ж утворюється осад йодиду срібла, що після промивки та висушування зважується. Об'ємний метод полягає в тому, що алкілйодид поглинається роз-

чином бром. При цьому бром витісняє йод із алкілгалогеніду та окиснює бромистий йод до йодату, що після видалення надлишку бром у йодидом перетворюється в йод і відтитровується тіосульфатом натрію.

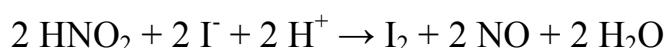


**Визначення органічних пероксидів.** Найпростішим та найбільш поширеним методом визначення пероксидів є йодометричний метод. Пероксиди окиснюють йодид-аніон в кислому середовищі з утворенням йоду, який титрують тіосульфатом натрію. Оскільки реакційна здатність органічних пероксидів дуже відрізняється, то єдиної методики для всіх типів пероксидів не існує, для кожного з них потрібні різні умови, проте йодометричний метод в різних варіантах можна застосовувати для всіх пероксидів.

**Кількісне визначення амінів.** Основність амінів коливається в широких межах ( $pK = 2 \dots 12$ ), тому методи кількісного визначення амінів дуже різноманітні. Сильноосновні аміни (етил-, діетил-, триетиламіни, піперидин, морфолін) титрують у водних розчинах 0,02 – 0,1 н. HCl в присутності метилового червоного. Аміни середньої основності титрують в середовищі оцтової кислоти хлорною кислотою в присутності кристалічного фіолетового. Методи, засновані на ацилюванні амінів, полягають в дії надлишку оцтового ангідриду на амін, а оцтова кислота, що при цьому утворюється, визначається титруванням.



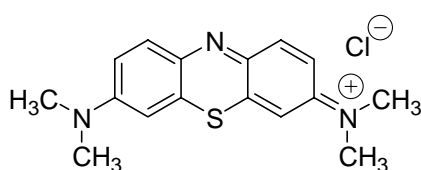
Відомі також методи визначення первинних аліфатичних амінів, засновані на вимірюванні об'єму азоту, що виділяється при дії азотистої кислоти. Первинні ароматичні аміни кількісно визначаються також при дії азотистої кислоти, при цьому використовується зовнішній індикатор – йодкрохмальний папірець (фільтрувальний папір, просякнутий розчином йодиду калію та крохмалю і висушений). Титрування ведуть, додаючи порціями титрований розчин нітрит-у натрію до підкисленого розчину аміну, періодично відбираючи краплину розчину і наносячи її на йодкрохмальний папірець. При появі надлишку азотистої кислоти папірець синіє від йоду, що виділяється:



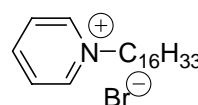
**Кількісне визначення карбонових кислот.** Карбонові кислоти, що не містять в  $\alpha$ -положенні електроноакцепторних груп – слабкі кислоти. Якщо  $pK_a$  кислоти менше 5-6, то таку кислоту можна кількісно визначити титруванням лугом в присутності фенолфталеїну з чітким переходом забарвлення в точці еквівалентності. Нерозчинні в воді кислоти або титрують в водно-етанольному розчині або розчиняють в надлишку титрованого розчину лугу і титруванням

кислотою визначають цей надлишок. Кислоти з  $pK_a$  більшим, ніж 5-6 титрують тетрабутиламонійгідроксидом в неводному розчині, наприклад, в піридині або диметилформаміді.

**Визначення поверхнево-активних сульфатів та сульфонатів.** Органічні сульфати і сульфонати натрію з кількістю вуглецевих атомів в молекулі більше 8 є широко вживаними детергентами, а отже і поширеними забруднювачами природних вод в річках та озерах. Ступінь забруднення можна визначити, визначивши концентрацію їх в воді. Метод аналізу заснований на тому, що сполука  $R-OSO_3Na$  чи  $R-SO_3Na$  розчинна в воді, проте, якщо катіон натрію замінити на органічний катіон, то сполука в воді не розчиняється, але розчиняється в хлороформі.



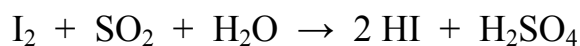
Метиленовий блакитний



Цетилпіридинійбромід

Аналіз полягає в тому, що до 10 мл розчину ПАР додають 20 мл розчину метиленового блакитного та 25 мл хлороформу, при цьому, після старанного перемішування все забарвлення переходить в хлороформний шар. Цю суміш титрують розчином цетилпіридинійброміду до вирівнювання забарвлення водного та хлороформного шарів. Цетилпіридиній витісняє з блакитної солі, що складається з безбарвного аніона ПАР та забарвленого катіона метиленового блакитного, катіон метиленового блакитного, утворюючи безбарвну розчинну в хлороформі сіль, що складається з безбарвного аніона ПАР та безбарвного катіона цетилпіридинію. Метиленовий блакитний переходить у водну фазу.

**Визначення вмісту води в органічних речовинах.** Значна кількість органічних реакцій відбуваються без доступу вологи, “в сухих умовах”. Це означає, що ні реагенти, ні розчинники не повинні містити вологу, отже потрібно якісно виявляти та кількісно визначати воду в органічних речовинах. Якісно визначити вологу в органічних розчинниках можна за допомогою деяких неорганічних солей, що утворюють забарвлені кристалогідрати, наприклад, сульфат міді, хлориди кобальту та нікелю тощо. Деякі речовини, реагуючи з водою, утворюють добре видимі осади. Зручним реагентом є етилат алюмінію в етилацетаті, що слідами води гідролізується в розчиннику, що досліджується, утворюючи білий об’ємний осад гідроксиду алюмінію. В спиртах легко виявити воду, додаючи спочатку трохи металічного натрію, а потім диетилоксалат, що утворює осад оксалату натрію. Кількісно в розчинниках та розчинах воду визначають реагентом Фішера, що являє собою розчин 84,7 г йоду та 66 г діоксиду сірки в 269 мл сухого піридину та 667 мл сухого метанолу. Цим розчином титрують розчинник, що містить воду.



Точку еквівалентності знаходять або за появою стійкого забарвлення йоду (в прозорих безбарвних розчинах) або амперометрично. За допомогою реактиву Фішера можна визначати вміст вологи і в газах. Для цього певний об'єм газу пропускають через охолоджений до  $-80^\circ\text{C}$  сухий метанол, в якому кількість сконденсованої вологи визначають титруванням.

Нарешті, корисним буде порівняти відносну ефективність осушуючих речовин, що застосовуються для висушування газів та рідин (таблиця 5).

Таблиця 5.

Кількість вологи в газі над осушуючими речовинами.

Осушувач	Кількість води, мг/л, $25^\circ\text{C}$	Осушувач	Кількість води, мг/л, $25^\circ\text{C}$
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,00002	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 95%	0,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,003	Силікагель	0,006
$\text{MgClO}_4$ безводний	0,002	Охолодження до $0^\circ$	4,7
КОН плавлений	0,002	Охолодження до $-21^\circ$	0,045
NaOH плавлений	0,16	Охолодження до $-72^\circ$	0,016
CaO	0,2	Охолодження до $-194^\circ$	$1,6 \times 10^{-23}$
$\text{CaCl}_2$ плавлений	0,36		

## Рекомендована література.

1. Л.Мазор. Методы органического анализа. Москва. «Мир». 1986 г., 584 с.
2. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. Москва. Госхимиздат. 1963 г., 1032 с.
3. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. Под ред. А.Вайсбергера. Москва. «Мир». 1967 г.
4. Р.Линстед, Д.Элвидж, М.Волли, Д.Вилкинсон. Современные методы исследования в органической химии. Москва. Издатинлит. 1959 г., 310 с.