

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие



**Иваново
2018**

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

**МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Учебное пособие

Иваново

2018

УДК 543.63(07)

Авторы: С.А. Знойко, Т.В. Тихомирова, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников

Методы анализа продуктов органического синтеза: учеб. пособие
[С.А. Знойко и др.]; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2018. –
151 с.

В первой части пособия рассмотрены теоретические основы методов элементного и функционального анализа органических соединений и их развитие. Во второй части – лабораторном практикуме приведены лабораторные работы по элементному и функциональному анализу органических соединений, что позволяет студентам закрепить знания, полученные при изучении дисциплины.

Учебное пособие предназначено в помощь студентам, изучающим курс «Методы анализа продуктов органического синтеза» и обучающимся по направлению «Химическая технология», профилю «Технология органического и нефтехимического синтеза», магистрантам, специализирующимся в этой области», а также может быть полезно инженерно-техническим работникам, занимающимся синтезом и анализом органических соединений.

Табл. 3. Рис. 8. Библиогр.: 20 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор М.Б. Березин (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН); кандидат химических наук, технический директор И.Ю. Николаев (ООО «Бета-Силикон»).

© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-
технологический университет, 2018

ВВЕДЕНИЕ

При получении новых и уже известных соединений исследователь должен уметь проверять их индивидуальность путём сравнения их физических констант с аналогичными константами известных веществ. К таким константам относятся температуры плавления и кипения, плотность, показатель преломления, удельное вращение и др. (определение этих характеристик студент должен освоить ранее при выполнении лабораторных работ по общей и неорганической, органической химии и химии нефти).

Следует отметить, что анализ органических веществ (ОВ) во многом отличается от анализа неорганических, поскольку свойства органического соединения (ОС) зависят не только от его элементного (химического) состава, но и от строения ОС, например, наличия и положения функциональных групп, принадлежности к определённом гомотогическому ряду, структуры углеродного скелета.

Для химика важно научиться относить вещество к определённому классу ОС, устанавливать его химическое строение. Для этого с помощью качественных реакций и количественных методов исследования осуществляют элементный и функциональный анализ, т.е. определяют, какие химические элементы и структурные фрагменты входят в состав полученного соединения. Изучение дисциплины «Методы анализа продуктов органического синтеза» направлено на освоение и развитие ряда практических навыков, позволяющих осуществить качественный и количественный анализ органических соединений.

При этом установление структуры углеродного скелета и местоположения имеющихся заместителей в современных лабораториях осуществляют с использованием инструментальных (или физико-химических) методов анализа, среди которых колебательная (ИК), электронная (ЭСП) спектроскопия,

спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), хромато-масс-спектрометрия, и пр., которые студенты осваивают при изучении дисциплин «Органическая химия», «Физико-химические методы анализа» и «Физико-химические методы анализа продуктов тонкого органического синтеза».

Учебное пособие представляет собой теоретический курс, целью которого является ознакомление студентов с характерными реакциями различных классов органических соединений, позволяющих идентифицировать вновь синтезированные вещества. Кроме того, в рамках данного курса внимание уделено и современному аппаратному оформлению рассматриваемых химических методов анализа.

Учебное пособие содержит и лабораторный практикум. Лабораторные работы связаны с основными положениями, излагаемыми в теоретической части, и способствуют лучшему усвоению пройденного материала.

1. ПРОДУКТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ИХ АНАЛИЗ

Органическая химия – раздел химической науки, изучающий углеводороды – вещества, содержащие углерод и водород, а также различные производные этих соединений, включающие атомы кислорода, азота и галогенов. Такие соединения называют *органическими*.

Некоторые технологии органической химии возникли еще в глубокой древности, например, спиртовое и уксуснокислородное брожение, использование органических красителей индиго и ализарина, процессы дубления кожи и др. В течение долгого времени химики умели лишь выделять и анализировать органические соединения, но не могли получать их искусственно, в результате чего возникло убеждение, что органические соединения могут быть получены только с помощью живых организмов.

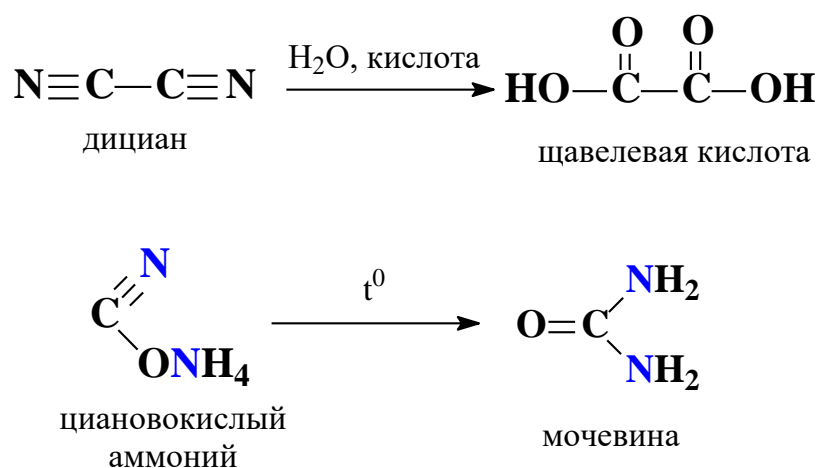
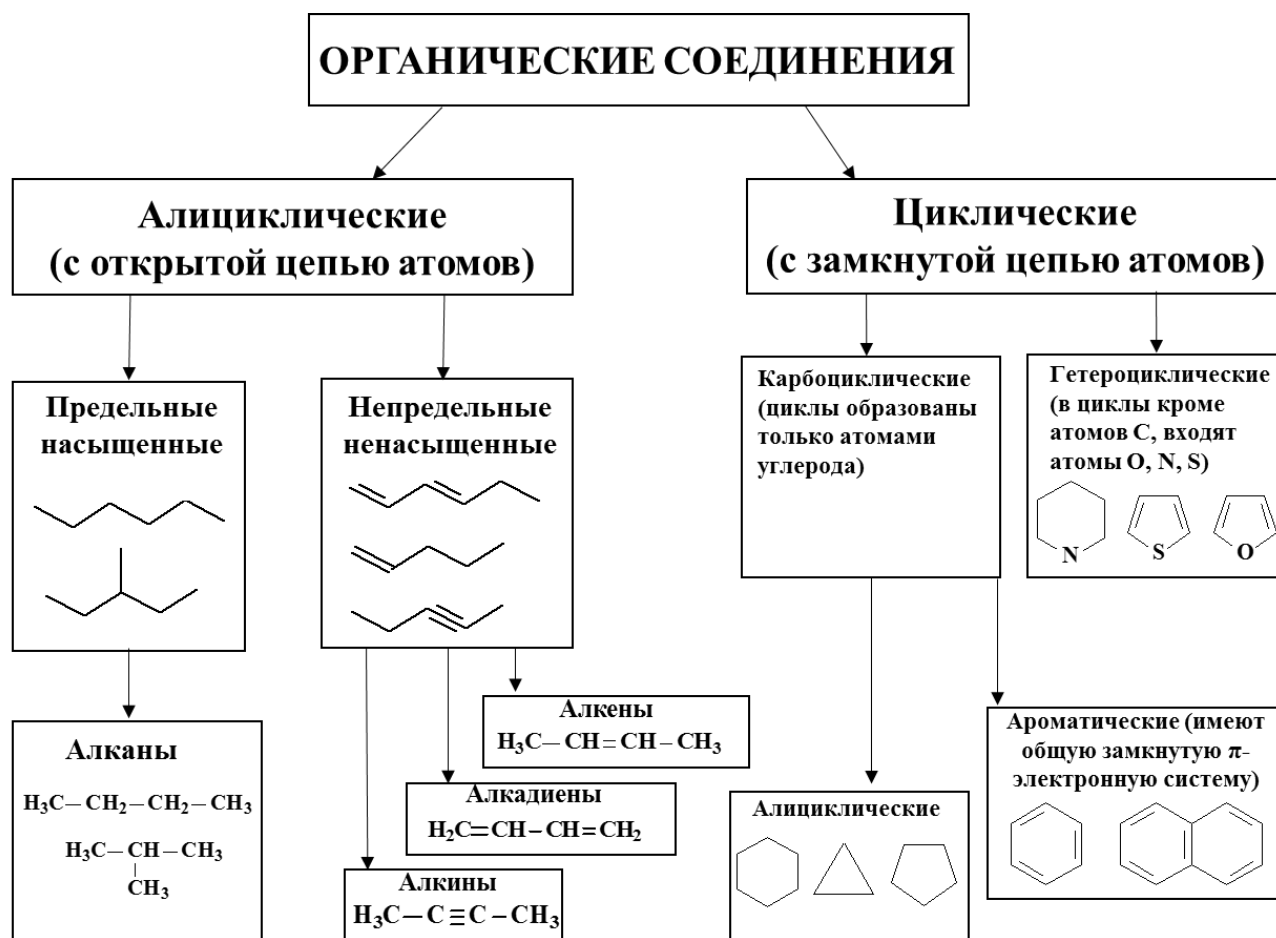


Рис. 1. Первые синтезы органических соединений

Начиная со второй половины XIX века методы органического синтеза стали интенсивно развиваться, что позволило постепенно преодолеть устоявшееся заблуждение. Впервые синтез органических соединений в лаборатории удалось осуществить Ф. Велеру (в период 1824–1828 гг.), при гидролизе дициана он получил щавелевую кислоту, выделяемую до этого из растений, а

при нагревании циановокислого аммония за счет перестройки молекулы получил мочевины – продукт жизнедеятельности живых организмов (рис. 1).

Главная особенность органической химии – исключительное разнообразие соединений, которое возникло из-за способности атомов углерода соединяться друг с другом в практически неограниченном количестве, образуя молекулы в виде цепочек и циклов. Еще большее разнообразие достигается за счет включения между атомами углерода атомов кислорода, азота и др. Явление изомерии, благодаря которому молекулы, обладающие одинаковым составом, могут иметь различное строение, дополнительно увеличивает многообразие органических соединений. Сейчас известно свыше 27 миллионов органических соединений, причем их количество ежегодно увеличивается на 200–300 тысяч.



Некоторые разделы органической химии выделились в крупные самостоятельные области, например:

- 1) химия природных веществ;
- 2) химия лекарственных (фармацевтических) препаратов;
- 3) химия красителей;
- 4) химия полимеров;
- 5) химия элементоорганических соединений, которая стала развиваться как самостоятельная дисциплина в середине XX века. Изучает вещества, содержащие связь С-Э, где символ Э – любой элемент (кроме углерода, водорода, кислорода, азота и галогенов);
- 6) биохимия, изучающая синтез и превращения органических веществ, происходящие в живых организмах.

В производстве органических веществ существуют два направления:

- основной органический синтез;
- тонкий органический синтез.

Основным или **тяжелым органическим синтезом** называется совокупность производств органических веществ относительно простого строения, получаемых в очень больших количествах и используемых как в качестве целевых продуктов, так и полупродуктов в других отраслях органической технологии.

Основной органический синтез объединяет производства продуктов, которые составляют основу сырьевой базы остальной промышленной органической химии. В большинстве случаев основной органический синтез отождествляется с нефтехимическим синтезом. Это связано с изменением структуры сырьевого баланса производств органической технологии в последние десятилетия и переориентацией на нефтяное сырье. Продукция основного органического синтеза исчисляется многими сотнями тысяч и миллионами тонн

в год. Это, прежде всего, крупнотоннажные производства, такие, например, как:

- переработка нефти, газа;
- получение моторных топлив, растворителей, теплоносителей, смазочных масел;
- синтез полимеров и синтетических волокон;
- получение разнообразных смол для покрытий, клеев и эмалей.



Тонкий органический синтез объединяет производства органических веществ сложного строения, которые производятся как целевой продукт в относительно небольших количествах. К таким органическим веществам относятся, например:

- красители;
- фото- и кинореактивы;
- фармацевтические препараты и витамины;
- взрывчатые вещества;

- парфюмерные средства и душистые вещества;
- пищевые добавки.

Интенсивное развитие органической химии было бы невозможно без разработки и развития методов анализа органических соединений. Несмотря на широкое применение в анализе органических соединений физических и физико-химических методов, химические методы в настоящее время не только не утратили своего значения, но и продолжают развиваться. Примером этому является элементный анализ – один из старейших количественных методов органической химии. В основе его лежат классические методы, предложенные очень давно, но благодаря развитию, доведенные до уровня инструментальных, удовлетворяющих современным запросам.

Получив органическое соединение, необходимо доказать, что в данном случае выделено именно целевое соединение, то есть провести его идентификацию. Идентификация органических соединений является одной из важных задач химика-синтетика. Анализ органических веществ во многом отличается от анализа неорганических веществ. Свойства органического соединения зависят не только от его элементного состава, но и от наличия и положения функциональных групп. Поэтому в ходе идентификации органических веществ устанавливают не только химический состав, но и строение исследуемого соединения (наличие функциональных и нефункциональных заместителей, принадлежность к определённом гомологическому ряду, структура углеродного скелета).

К методам анализа предъявляются следующие требования:

1. *Правильность* – параметр, характеризующий близость экспериментальных и истинных значений измеряемой величины. Она характеризуется систематической погрешностью, которая зависит от работы прибора, индивидуальных особенностей аналитика, ошибок при расчёте и методических погрешностей.

2. *Воспроизводимость* – параметр, отражающий случайные ошибки измерения и показывающий степень разброса повторных (параллельных) определений. Это мера того, как повторяются результаты при многократном проведении анализа. Воспроизводимость определяет вероятность того, что результаты последующих измерений окажутся в некотором заданном интервале, в центре которого находится среднее значение. Её можно оценить с помощью любого доступного образца, тогда как для оценки правильности метода необходимо располагать стандартными образцами.

3. *Точность анализа* определяется суммой правильности и воспроизводимости.

4. *Предел обнаружения (ПО)* – это минимальная концентрация вещества, которая может быть определена данным методом с какой-то допустимой погрешностью: (моль/дм³; мкг/см³; %).

5. *Чувствительность* – параметр, характеризующий изменение аналитического сигнала, например, оптической плотности или напряжения с изменением концентрации определяемого компонента, т.е. это тангенс угла наклона градуировочного графика.

6. *Избирательность, селективность* – возможность определения какого-то вещества (иона) в присутствии других.

7. *Быстрота.*

8. *Простота.*

9. *Экономичность.*

10. *Локальность.*

11. *Автоматизация.*

12. *Дистанционность.*

В производственных условиях, где анализы носят массовый характер, выбирают наиболее простые и быстрые методы, если они обеспечивают требуемую точность и достаточно низкий предел обнаружения. Выбор метода в

каждом конкретном случае определяется целями и задачами исследования, а также производственными возможностями (наличие химических реактивов и приборов).

Качественный анализ исследуемого соединения позволяет определить, является оно органическим или неорганическим, какие элементы и функциональные группы содержит.

Идентификацию неизвестных веществ проводят в несколько этапов:

1. Характеристика исследуемого вещества по внешнему виду: агрегатное состояние, окраска, запах, форма кристаллов.

2. Прокаливание вещества и наблюдение над свечением пламени. Если вещество горит, то слабосветящееся, почти голубое пламя указывает на кислородосодержащие вещества (спирты, эфиры и так далее), в то время как желтое, светящееся (обычно коптящее) пламя характерно для богатых углеродом насыщенных соединений (ароматические или ацетиленовые углеводороды). Иногда при нагревании остается остаток. Его обычно дают соли органических кислот, оснований, бисульфитные производные и т.д. Если вещество не плавится, то, как правило, оно является неорганическим.

3. Определение физических констант: для твердого вещества температуру плавления ($T_{пл}$), для жидкого – показатель преломления и температуру кипения ($T_{кип}$). Сравнение их со справочными данными.

4. Исследование растворимости. Определяют растворимость вещества в различных растворителях: воде, эфире, 5 % соляной кислоте, концентрированной серной кислоте, 5 % гидроксиде натрия, 5 % бикарбонате натрия.

Пробу растворимости проводят с малыми количествами веществ (0,05-0,1 г твердого вещества или 0,2 мл жидкости) и небольшими объемами растворителя, который прибавляют порциями и каждый раз хорошо взбалтывают. При исследовании растворимости в кислоте или щелочи нельзя применять нагревание, так как это может вызвать гидролиз вещества. При опреде-

лении растворимости в концентрированной серной кислоте следует вначале налить в пробирку 2–3 мл кислоты, а затем вводить вещество и наблюдать за изменением температуры раствора, выделением газа или осадка, изменением окраски.

В воде растворимы низшие спирты (содержащие до трех атомов углерода в молекуле), некоторые фенолы, карбоновые и сульфокислоты, алифатические амины. В водных растворах исследуемых веществ контролируют среду. Кислую реакцию дают растворы карбоновых кислот, а также нитрофенолы, сульфокислоты; щелочную – аминосоединения.

В эфире растворимо большинство органических веществ: малой растворимостью в эфире обладают углеводы, amino- и сульфокислоты, некоторые многоосновные ароматические кислоты, а также некоторые амиды, производные мочевины и многоатомные спирты.

В соляной кислоте и других минеральных кислотах растворяются с образованием солей амины и другие соединения основного характера.

В концентрированной серной кислоте растворяются слабоосновные ароматические амины, содержащие электроноакцепторные группы в ароматическом кольце. Растворение часто сопровождается разогреванием вследствие протекания химической реакции (спирты, эфиры).

В щелочах растворяются вещества кислого характера (карбоновые кислоты, сульфокислоты, фенолы и др.).

В 5 % растворе гидрокарбоната натрия растворяются только карбоновые кислоты и фенолы, имеющие сильные электроноакцепторные заместители в бензольном кольце.

5. Установление качественного элементного состава вещества:

- а. определение углерода и водорода;
- б. определение гетероэлементов (N, O, S, галогенов и др.);
- в. определение металлов.

В основе **качественного химического анализа** лежат *аналитические реакции*, которые осуществляют с помощью аналитических реактивов (реагентов).

Аналитической реакцией (АР) называется химический процесс получения нового соединения, когда происходят видимые или доступные для регистрации изменения: появляется окраска, выпадает осадок, выделяется газообразный продукт, образуются кристаллы характерной формы.

Аналитические реакции бывают двух видов.

1. *Реакции разделения* (отделения) служат для практически полного отделения одних веществ (ионов) от других, то есть когда концентрация оставшегося в растворе отделяемого вещества не превышает 10^{-6} моль/л.

2. *Реакции обнаружения* (открытия), которые сопровождаются внешним эффектом (образование осадка, изменение окраски, выделение газообразных продуктов). Служат для доказательства наличия в растворе молекул веществ, ионов, функциональных групп в составе органических соединений и т.д.

Основные характеристики АР:

- селективность – это качество, характеризующее возможность надежного качественного или количественного определения в присутствии других компонентов, составляющих анализируемую систему;
- чувствительность или предел обнаружения (ПО).

Для проведения химического анализа необходимо, чтобы вещество или его составные части обладали определенными химическими, физическими и физико-химическими свойствами, позволяющими обнаружить, измерить количество и установить структуру этого вещества. **Аналитический сигнал** –

свойство вещества, зависящее от его природы и содержания в пробе, характеризующее качественный и количественный состав анализируемого вещества.

Качественным аналитическим сигналом при этом является наглядный внешний эффект реакции – изменение окраски раствора, образование или растворение осадка, выделение газообразного продукта.

При количественных определениях в качестве аналитического сигнала используют объем выделившегося газообразного продукта, массу образовавшегося осадка и объем раствора реагента с точно известной концентрацией, затраченный на взаимодействие с определяемым веществом. В количественном анализе способы измерения содержания того или иного вещества всегда являются *физическими*. Например, в титрометрическом анализе измеряют объемы газов или растворов, в гравиметрическом анализе – массу вещества.

В основе **количественного химического анализа** также лежат два последовательных процесса:

- 1) разложение вещества (окисление, восстановление, термолиз);
- 2) выделение вещества и определение его количества (например, ацидиметрическое определение аммиака после разложения азотсодержащего соединения).

В зависимости от природы органического вещества и определяемого элемента могут быть использованы различные способы деструкции:

- 1) разложение кислотами (H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4), смесями кислот и пероксидом водорода (метод Кьельдаля);
- 2) сожжение в атмосфере кислорода (например, метод Шенигера);
- 3) сожжение в токе кислорода;
- 4) сплавление в тигле или микробомбе (микроавтоклаве) с KOH , Na_2O_2 , Na_2CO_3 , KNO_3 и т.д.;
- 5) сжигание в восстановительной атмосфере.

Элементный анализ органических соединений остаётся необходимой стадией их идентификации, несмотря на широкое применение современных физико-химических методов исследования органических соединений. Определение элементного состава органического вещества, как правило, связано с его разрушением (термолиз, окисление).

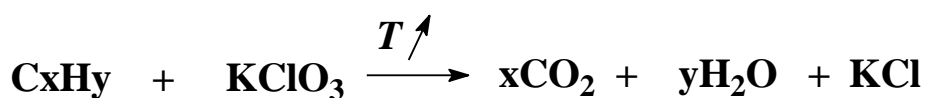
Углерод определяют в виде CO_2 , водород — в виде H_2O , азот — измерением объема N_2 или определением NH_3 или KCN (в зависимости от вида расщепления), галогены – в виде галогенид-ионов, серу — в виде сульфат- или сульфид-ионов, фосфор – в виде фосфат-иона и т.д.

1.1. ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

1.1.1. Определение углерода и водорода

Первые количественные анализы органических соединений на содержание углерода и водорода – основных элементов органического вещества – были выполнены в XIX веке французскими учеными *Гей-Люссаком* (1778–1850 гг.) и *Тенаром* (1777–1857 гг.).

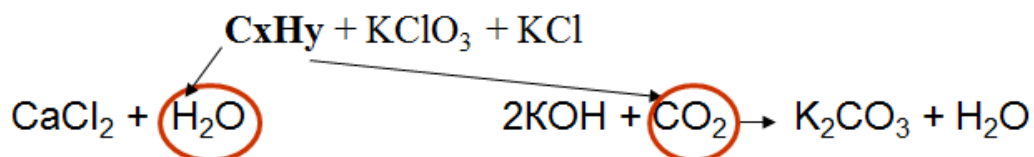
Окисление вещества осуществляли, смешивая навеску исследуемого вещества с хлоратом калия.



По количеству выделившихся при нагревании газов, зная количество хлората калия, взятое для анализа, рассчитывали содержание углерода и водорода. Метод был трудоемким, неточным и оказался непригоден для веществ, содержащих азот.

Более точных результатов достиг *Берцелиус* (1779–1848 гг.), впервые разработавший весовой метод определения углерода и водорода. После раз-

ложения вещества с KClO_3 и KCl в горизонтальной трубке образующуюся H_2O улавливали в трубке с CaCl_2 , а CO_2 – в сосуде с твердым KOH .



Либих (1803–1873 гг.) значительно усовершенствовал метод определения этих элементов, он стал использовать в качестве оксиды и катализатора оксид меди, обеспечивавший полное превращение углерода и водорода органического вещества в CO_2 и H_2O . Окислительные свойства CuO были установлены ещё в 1815 году Гей-Люссаком, показавшим, что оксид меди при повышенной температуре хорошо окисляет органические вещества и в противоположность KClO_3 не теряет O_2 , а металлическая медь – восстанавливает оксиды азота.

Либих сконструировал аппарат (рис. 2) для определения C и H , который применялся несколько десятилетий, поскольку он позволил сократить продолжительность анализа и упростить методику. Трубка для сжигания была длиной 1 м, диаметром 20–30 мм, наполовину заполненная CuO . Продукты сжигания поглощались в сосудах с CaCl_2 и гранулированным KOH . Определению мешали N , S , Hal . Навески были не менее 0,2–1 г.

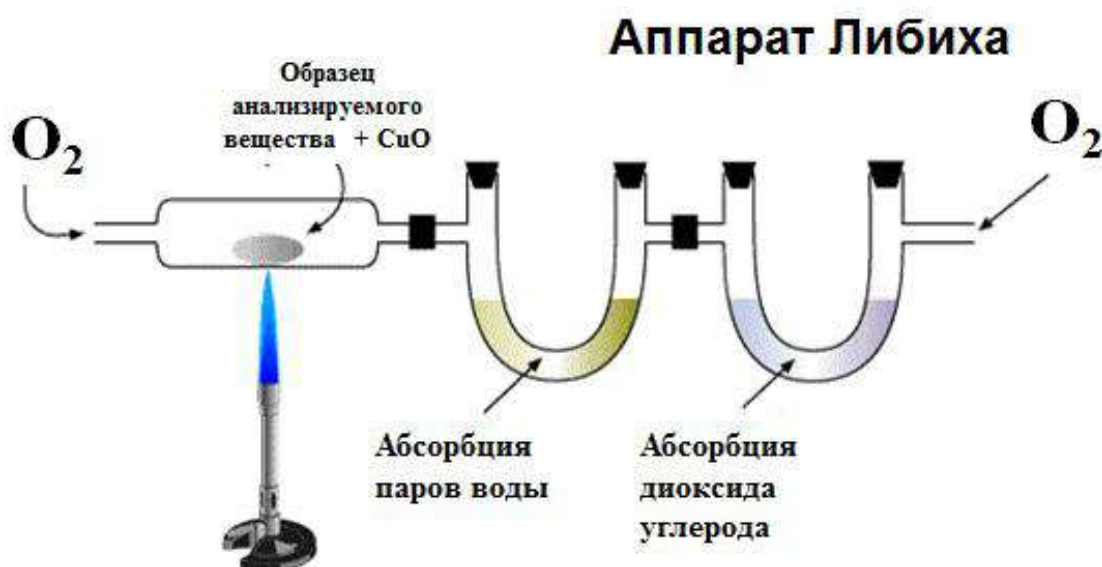


Рис. 2. Аппарат Либиха

Деништедт проводил сжигание образца в трубке в атмосфере кислорода в присутствии Pt-катализатора без постоянного наполнения трубки. В этом случае можно было регулировать ток кислорода и создавать его избыток. Кроме того, здесь можно одновременно определять С, Н и S или Hal, что неосуществимо в методе Либиха.

Используемые для анализа большие навески часто были препятствием для определения С и Н. С этим затруднением встретился австрийский профессор **Фриц Прегль** (1869–1930 гг.), который работал с природными веществами, где используются малые количества вещества – миллиграммы или доли миллиграммов. Для работы с такими навесками были необходимы соответствующие весы.

По просьбе **Прегля** в Германии были разработаны и изготовлены **Кульманом** микровесы, позволяющие проводить взвешивание с точностью до $\pm 0,001$ мг и максимальной нагрузкой 20 г. **Прегль** сконструировал установку и разработал **микрометод определения С и Н**, где навески вещества составляли менее 10 мг, позже 5–6 мг, и абсолютная погрешность определения $\pm 0,3$ %.

Переход от макроанализа Либиха к микроанализу, осуществленному **Преглем**, можно охарактеризовать двумя показателями: масса вещества для анализа была уменьшена в 50–100 раз, а количество окисляющих агентов и размеры аппаратуры – в 10 раз.

В 1923 году работа Прегля была удостоена Нобелевской премии.

Установка **Прегля** включала:

- 1) источник газа (использование газообразного кислорода);
- 2) кварцевую трубку для сжигания, заполненную серебряной проволокой, PbO (дожиг и связывание азота), универсальной окислительной средой (CuO – PbCrO₄);
- 3) поглотительные трубки.

Первые поглотительные трубки для поглощения воды заполняли хлоридом кальция или пентоксидом фосфора и присоединяли к концу трубки для сжигания. Затем вместо этих поглотителей стали использовать исключительно перхлорат магния (ангидрон). Вторая поглотительная трубка для поглощения CO_2 , присоединенная к первой, наполнялась нанесенным на асбест гидроксидом натрия (аскаритом);

4) сосуд Мариотта (для создания слабого вакуума).

В 1950 году **Федосеев и Павленко** предложили для определения углерода и водорода в органических веществах (в макроварианте) применять катализатор Cr_2O_3 . В его присутствии при увеличенной скорости кислорода от 50 мл/мин в начале анализа и 250–300 мл/мин во время сжигания образца при 700–800 °С органические вещества состава C, H, O, N, Hal полностью окислялись за 10–15 минут с количественным образованием CO_2 и H_2O . Время анализа было сокращено в 8–10 раз по сравнению с *методом Прегля*.

Интенсивное развитие элементоорганической химии вызвало необходимость определять углерод и водород в присутствии таких элементов, как бор, фтор, кремний, мышьяк, фосфор и многие металлы, а также определять и сами гетероэлементы в органической молекуле.

Поэтому были предложены новые оксиды и катализаторы, обладающие способностью не только окислять вещества, но и абсорбировать мешающие продукты.

Например:

- для улавливания оксидов азота предложены MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, нанесенные на силикагель;
- Ag, Ag/WO_3 , Ag_2WO_4 , $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, MgO позволяют связывать галогены, оксиды серы;
- при сжигании веществ, содержащих P, Si, B, металлы, образец засыпают WO_3 , с которым такие элементы образуют нелетучие соединения.

Кроме того, была создана серия методов одновременного определения углерода, водорода и одного или нескольких гетероэлементов. В их основу положен метод «пустой трубки» (сжигание веществ в трубке без окислительно-каталитических наполнений), предложенной *Белчером* и *Спунером*, и в наиболее совершенной форме разработанный школой *М.О. Коршун* в нашей стране. В методе «пустой трубки» радикально изменены условия окисления вещества, разработанные *Преглем*. Сжигание происходит только за счет газообразного кислорода, из сферы сжигания удалены окислители и катализаторы, в 10 раз увеличена скорость подачи кислорода и на несколько сот градусов повышена температура зоны окисления. Однако этого еще недостаточно для создания надежных условий быстрого количественного окисления разнообразных веществ, испаряемых в зону окисления, и *Коршун* и *Климова* предложили сочетать большие скорости кислорода предварительным термическим разложением навески при недостатке кислорода в небольшом контейнере, помещенном в зону разложения трубки для сжигания. Реакционноспособные газообразные продукты пиролиза на выходе из контейнера почти полностью окисляются избытком нагретого газообразного кислорода. Такой метод определения углерода и водорода был назван «пиролитическим сжиганием».

Новый метод оказался практически универсальным и значительно более простым и быстрым, чем сжигание по *Преглю*. Он получил широкое распространение в нашей стране, где был организован промышленный выпуск комплектов аппаратуры, и привлек внимание зарубежных аналитиков (до недавнего времени в нашем университете существовала лаборатория микроанализа, в которой на такой установке определяли количественный анализ С, Н, N и S).

Пиролитическое сжигание в пустой трубке не было единственным направлением развития элементного анализа. Но именно этот метод позволил

аналитикам выйти из жестких рамок, установленных *Преглем*. Принцип пиролитического сожжения утвердился как надежный способ количественного окисления органического вещества и как источник обширных возможностей одновременного определения углерода, водорода и многих гетероэлементов. Открылась возможность свободно маневрировать реагентами различного назначения, помещая их внутри или вне трубки для сожжения или добавляя их к навеске, и таким образом варьировать условия химического, каталитического или термического воздействия на ход разложения и окисления вещества. Метод особенно удобен для анализа элементоорганических соединений, так как дает возможность избежать помех от присутствия в сфере сожжения гетероэлементов или продуктов их окисления, удерживать нелетучие и летучие неорганические соединения гетероэлементов в простых сосудах, находящихся в пустой трубке для сожжения, и затем определять их одновременно с углеродом и водородом.

В противоположность окислительному разложению соединений состава C, H, O, N, Hal, S, приводящему к получению только газообразных продуктов, для окисления элементоорганических соединений характерно образование наряду с газами твердых нелетучих или легкоконденсируемых продуктов окисления гетероэлементов. В процессе разложения вещества возникают активные частицы, способные реагировать друг с другом, с газообразными и твердыми реагентами, находящимися в зоне разложения, вступать во взаимодействие с материалом аппаратуры. Все эти реакции в сильной мере зависят от конкретных условий в зоне разложения и, следовательно, в какой-то степени могут направляться аналитиком в желаемую сторону. Основными типами соединений, в виде которых выделяются гетероэлементы, являются оксиды и соли; реже элемент выделяется в свободном состоянии. Часто образуются расплавы, твердые растворы или молекулярные соединения оксидов гетероэлементов, присутствующих в зоне разложения. Валентное состояние гете-

роэлемента после сожжения может быть различным в зависимости от его реакционной способности и конкретных условий разложения.

«Пиролитическое сожжение», предложенное *М.О. Коршун*, имело следующие особенности:

- из сферы сожжения удалены оксиды и катализаторы;
- увеличена в 10 раз (до 30–40 мл/мин.) скорость пропускания кислорода;
- повышена температура зоны окисления (до 900–950 °С);
- предварительное термическое разложение навески (а не испарение из лодочки) при недостатке O_2 в небольшом кварцевом контейнере (стаканчике), находящемся в зоне разложения трубки для сожжения.

Достоинствами данного способа являлись:

- простота;
- быстрота;
- универсальность;
- удобство для анализа элементоорганических соединений, так как стало возможным избежать помех от присутствия в сфере сожжения гетероэлементов или продуктов их окисления, удерживать нелетучие и летучие неорганические соединения гетероэлементов в простых сосудах, находящихся в пустой трубке для сожжения (кварцевые гильзы) и затем определять их одновременно с С и Н, проводить разложение только в кислороде или в присутствии реагентов, которые способствуют деструкции и окислению вещества или задерживают те или другие элементы.

При окислительном разложении соединений состава **С, Н, N, Hal, S**, возможны следующие варианты продуктов разложения:

- при разложении ОВ, содержащих только С, Н, N, Hal, S образуются *только газообразные продукты*;

- при разложении **металлорганических соединений**, наряду с газами, происходит образование твердых нелетучих или легко конденсируемых продуктов окисления гетероэлементов;

- основными соединениями гетероэлементов после сжигания вещества являются **оксиды** или **соли** и реже – **металл** в свободном состоянии.

С гравиметрическим окончанием анализа при сжигании в пустой трубке разработаны многочисленные варианты одновременного определения нескольких элементов в одной пробе C, H, S; C, H, P; C, H, Al; C, H, Fe; C, H, Cd; C, H, Ni; C, H, Cr.

Наиболее простым и доступным методом разделения конечных продуктов стала газовая хроматография.

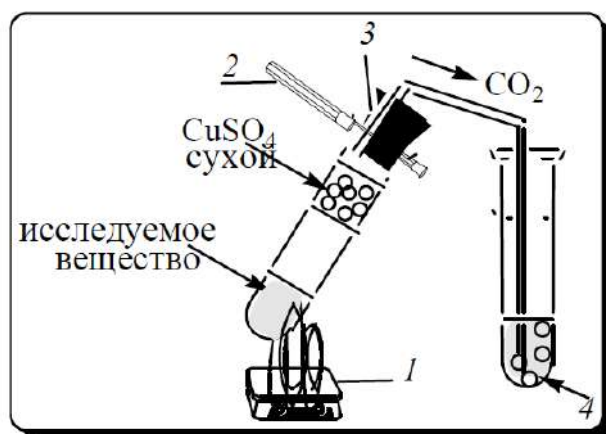


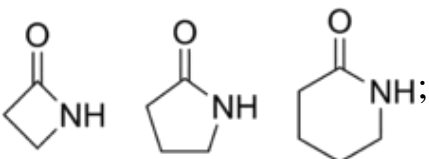
Рис. 3. Открытие углерода и водорода: 1 – сухое горючее; 2 – держатель; 3 – резиновая пробка; 4 – известковая вода

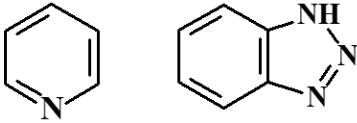
Для быстрого определения нахождения в составе вещества углерода или водорода может служить установка, изображенная на рис. 3. При этом 0,2–0,3 г исследуемого вещества смешивают в сухой пробирке с 1–2 г порошка окиси меди (или помещают между двумя ватными тампонами сухой сульфат меди). Пробирку плотно закрывают пробкой с газоотводной трубкой, укрепляют на штативе и конец трубки вводят в пробирку с известковой водой близко к поверхности жидкости (рис. 3). Смесь нагревают сначала осторожно, затем сильнее. Появление капель на холодных стенках пробирки (или приоб-

речение голубой окраски сульфатом меди) и помутнение известковой воды свидетельствуют об образовании углекислого газа и воды. Следовательно, исследуемое вещество содержит углерод и водород.

1.1.2. Определение азота

Азот – один из важнейших элементов органического вещества, который присутствует во многих природных объектах, биологически активных веществах. Азот в органических соединениях существует в виде различных функциональных групп:

алкиламино-	$-\text{NAlk}, -\text{N(Alk)}_2, -\text{N(Alk)}_3^+;$
амино-	$-\text{NH}_2;$
азидо	$\begin{array}{c} \text{..} \quad + \quad \text{..} \\ -\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ a \quad b \quad c \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{..} \quad + \\ -\text{N}-\text{N}\equiv\text{N}: \\ \text{..} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{..} \quad + \\ -\text{N}-\text{N}=\text{N}: \\ \text{..} \quad \text{..} \end{array};$
циано	$-\text{C}\equiv\text{N};$
изоциано	$-\text{N}=\text{C};$
азо-	$-\text{N}=\text{N}-;$
азокси-	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{N}=\text{N})\text{---} \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array};$
диазо-	$-(\text{N}\equiv\text{N})^+;$
гидразо-	$-\text{NH}-\text{NH}-;$
карбамидная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} \quad \text{мочевина};$
лактаманная	
карбимидная	$-\text{CO}=\text{NH};$
гидразинная	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2;$

гидразидная	$R_nC-HN-NH_2$;
семикарбазидная	$ \begin{array}{c} O \\ \\ H_2N-C-NH_2 \\ \\ H \end{array} $;
изоцианатная	$-N=C=O$;
нитро-	$-NO_2$;
нитрозо-	$-NO$;
N-оксидная	$-N \rightarrow O$;
гетероциклическая	 ;
катион аммония	$-NH_4^+$

При полном разрушении органического вещества азот может выделяться в виде: аммиака, оксидов азота, дициана или элементарного азота.

Образование этих веществ зависит от способа разрушения азотсодержащих веществ и от характера связи азота в молекуле. Применяются различные способы разрушения азотсодержащих веществ:

- восстановительные,
- окислительные.

Для **количественного** определения азота в органических соединениях известны три метода, основанных на разных принципах:

- 1). Сожжение вещества с оксидом меди (**метод Дюма**);
- 2). Разложение органического вещества при кипячении в концентрированной серной кислоте в присутствии катализаторов и окислителей с образованием аммиака (**метод Кьельдаля**);
- 3). Восстановительный метод гидрирования с образованием аммиака (**метод Тер-Мейлена**).

Метод Дюма (предложен в 1830 году)

Метод основан на определении азота окислительным разложением в инертной атмосфере при высокой температуре за счёт кислорода окислителя. Применяется сжигание вещества, смешанного с оксидом меди, при температуре 550–600 °С в атмосфере диоксида углерода. *Дюма* поместил в трубку металлическую медь как средство, восстанавливающее оксиды азота до элементного азота, который собирали в азотомере и определяли волюметрически.

Метод, предложенный *Дюма* в 1830 году, имеет множество модификаций. Наиболее важное изменение при дальнейшем развитии метода состоит в том, что сжигание образца проводят не только с помощью оксида меди, но и при добавлении некоторого количества кислорода в диоксид углерода, используемый как газ-носитель. Ранее диоксид углерода в *методе Дюма* получали при взаимодействии мрамора с соляной кислотой. В настоящее время применяют исключительно сухой лед после соответствующей очистки.

Вышеуказанный метод имеет следующие **достоинства**:

- высокая производительность – возможность проведения анализов в режиме нон-стоп;
- экономия времени – требуется всего несколько минут на анализ;
- умеренные расходы на выполнение анализа;
- не требует постоянного контроля – полная автоматизация;
- «сухая» химия – не используются жидкие реагенты;
- экологичность – производится меньшее количество выбросов.

Основной недостаток: разложение азотсодержащих веществ под действием тепла происходит очень разнообразно. Наиболее просто происходит превращение в элементную форму азота аминсоединений.

Присутствие одного или нескольких атомов азота в цикле (производные пиридина, бензтриазолов и т.п.) уже обуславливает более высокую температуру сожжения, чем это возможно при окислении оксидом меди в контейнере при 900 °С. То же относится и к нитрилам, образующим при неполном окислении термостойкие цианиды меди, полинитросоединениям, для которых возможно неполное восстановление оксидов азота, и ко многим другим соединениям, для которых наблюдается систематическое занижение содержания азота.

При разложении, кроме элементного азота, могут образовываться различные соединения азота с кислородом, водородом и даже углеродом. Сожжение в атмосфере диоксида углерода только за счет твердых окислителей провести количественно достаточно трудно.

Обычно возникающие ошибки связаны со свойствами анализируемого соединения и характером его термического распада, со способом сожжения. При сожжении азотсодержащего вещества происходит два процесса: термическое разложение вещества и окисление, как самого вещества, так и продуктов его распада. Если сожжение прошло количественно, в газах горения в конечном итоге не должно присутствовать соединений, не окислившихся полностью.

При сожжении некоторых азотсодержащих веществ появляется реальная возможность недоокисления углеводородов или нитрильной группы. В результате могут образовываться такие продукты пиролиза, как аммиак, дициан, цианистый водород, закись, оксид или диоксид азота, свободный азот, оксид углерода и метан или другие летучие углеводороды. При полном окислении в газах горения присутствуют лишь азот, оксид или диоксид азота, диоксид углерода.

Полнота окисления, в первую очередь, связана со структурой и физическими свойствами анализируемых соединений, то есть количество образу-

щихся оксидов азота при сжигании зависит от того, в каком функциональном состоянии присутствует азот в веществе.

Вещества, в которых азот связан с кислородом (нитросоединения, эфиры азотной и азотистой кислот, нитрозосоединения и др.), дают большое количество оксидов азота; гетероциклические – образуют небольшие количества оксидов; вещества, в которых азот связан с водородом (амины, имины, гидразины и др.), горят практически без образования оксидов азота.

На количество образующихся оксидов азота существенно влияют летучесть и температура кипения вещества. Чем выше летучесть, тем больше может образовываться оксидов, при этом в процессе сжигания в меньшей степени осуществляется пиролиз и в большей степени происходит непосредственное окисление на поверхности твердого окислителя. Неполное окисление углерода вещества может приводить как к заниженным, так и завышенным результатам по азоту.

Соединения, содержащие несколько метильных групп, длинные углеводородные цепи или легко отщепляющиеся карбонильные группы, могут разлагаться с выделением метана, монооксида углерода или других низкомолекулярных соединений, непоглощаемых щелочью, что обуславливает завышение результатов. Поэтому метод постоянно совершенствовался, в первую очередь, на этапе разложения пробы.

В 1910–1912 годах *Прегль* сумел превратить определение азота по Дюма в разряд микроаналитических процедур, что сделало этот метод легко выполнимым аналитическим процессом. Затем произошел переход в рамках классического варианта определения азота по *Дюма-Преглю* к сжиганию в присутствии окислителя и газообразного кислорода, то есть сжигание образца проводилось не только с помощью оксида меди, но и при добавлении некоторого количества кислорода в диоксид углерода, используемый как газ-носитель. Непрореагировавший кислород поглощался в поглотительном слое,

содержащем металлическую медь. Добавление кислорода значительно улучшало процесс деструкции вещества.

Для получения азота в единой измеряемой форме, т.е. в виде элементарного азота, образующиеся при сожжении оксиды азота восстанавливают восстановленной металлической медью при температуре 550 °С (или выше, до 700–800 °С), избыток O_2 удаляют также восстановленной медью. Оксид меди можно заменить более эффективными катализаторами окисления, например, оксидами кобальта (II, III), смесью перманганата калия с оксидом меди, оксидом никеля, оксидом магния и диоксидом церия, оксидом свинца.

Считают, что на сегодняшний день лучшего восстановителя, чем металлическая медь не предложено, хотя работы в этом направлении проводились. Например, вместо металлической меди использовался металлический никель (никель Ренея), который давал наилучшие результаты при более высокой температуре, однако воспламенялся на воздухе.

Необходимость ручного метода *Дюма-Прегля* в модификации **О.М. Кориун** (пиролитическое сожжение) обусловлена постоянным наличием веществ, анализ которых на автоматических анализаторах невозможен. На этой основе оказалось возможным разработать условия анализа соединения с различным типом связи азота в молекуле, разнообразными физическими свойствами и элементным составом.

В дальнейшем работы исследователей по определению азота были направлены на замену способа волюметрического окончания анализа и автоматизацию метода. Они необходимы в аналитической лаборатории широкого профиля при анализе нестойких, легколетучих и гигроскопичных соединений, а также как независимый метод проверки результатов, полученных другими методами.

Внешний вид автоматического анализатора по методу Дюма



Дозатор автоматического прибора для определения азота по методу Дюма



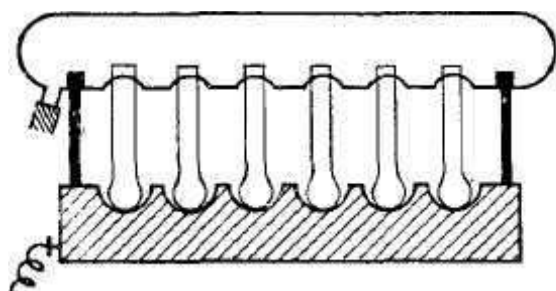
Рис. 4. Автоматический анализатор азота по методу Дюма

Преимущества использования автоматических анализаторов Дюма (рис. 4):

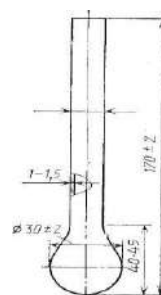
- 1) быстрая автоматическая обработка:
 - анализ занимает от 4 до 6 минут на образец;
 - высокая скорость обработки образцов благодаря быстрому автоподатчику;
 - автоматический ночной режим с обработкой до 120 образцов;
 - непрерывная работа благодаря стабильным условиям, не меняющимся на протяжении месяцев;
- 2) экономичность;
- 3) безопасность и удобство

Метод Кьельдаля (предложен в 1883 г.)

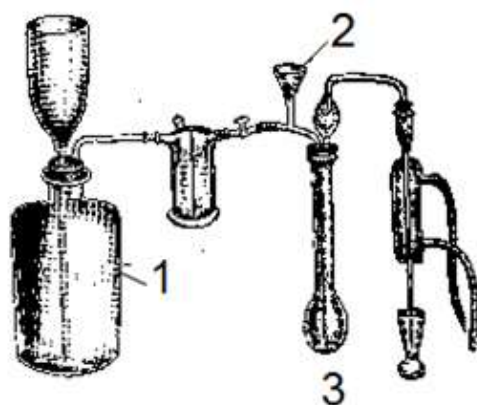
Печь для колб Кьельдаля



Микроколба Кьельдаля



Аппарат для отгонки аммиака



- 1 – газометр;
- 2 – воронка для щелочи;
- 3 – колба Кьельдаля

Рис. 5. Оборудование для определения азота по методу Кьельдаля

Этот метод основан на полном разложении органического вещества при кипячении в концентрированной серной кислоте в присутствии катализаторов (например, ртуть) и окислителей (сульфат меди). Образующийся в результате этого сульфат аммония при добавлении щелочи образует аммиак, который водяным паром отгоняется и определяется ацидиметрически при оттитровании избытка стандартного раствора кислоты, которой поглощают аммиак, или йодометрически – при поглощении аммиака йодатом калия в присутствии серной кислоты.

Углерод окисляется до окиси и двуокиси углерода, **водород** – превращается в воду, **азот** – в аммиак, который остается в растворе в виде сульфата аммония, и извлекается из реакционной смеси прибавлением избытка щелочи

и последующей отгонкой. Выделяющийся аммиак улавливают определенным количеством титрованной кислоты.

В качестве разлагающего агента целесообразно применять не только концентрированную серную кислоту, но и ее смеси с азотной, хлорной кислотой или пероксидом водорода. Применение таких смесей позволяет осуществлять окисление органического вещества при более низкой температуре.

Метод Кьельдаля не требует сложной аппаратуры. При микроопределении используют длинногорлые колбы грушевидной формы объемом не более 50 мл (рис. 5). В колбы помещают вещество, избыток серной кислоты, катализатор – CuSO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 и т.д., окислители для сокращения времени разложения, например, H_2O_2 и нагревают до температуры не ниже 380°C (лучше 400°C). Время разложения (от 15 минут до 3-х часов) зависит от природы вещества. Разложение образца считают законченным после исчезновения в растворе первоначально образующихся частичек угля. Затем с водяным паром отгоняют аммиак, который можно определить различными способами.

Область применения: Метод Кьельдаля хорошо подходит для аминов, амидов, нитрилов. Такие N-содержащие соединения, как нитрозо-, нитро-, азо-, гидразо- и другие, не образуют количественно $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Вместо него частично, а иногда и полностью образуются HNO_3 , оксиды азота, элементный азот, которые могут улетучиваться из нагретого до 340°C раствора H_2SO_4 . Такие вещества разрушают смесью серной и фосфорной кислот в присутствии селена и глюкозы (в случае нитро- и азопроизводных). При этом их предварительно восстанавливают (например, действием фенол-серной кислоты, цинковой пыли или хлористого олова). Кроме того, при анализе вышеуказанных азотсодержащих веществ этим методом нужны более эффективные катализаторы.

Метод Кьельдаля считается арбитражным для химического определения азота (ГОСТ 23327-98)

Метод Кьельдаля применим для определения как больших, так и очень малых количеств азота. Соответственно различают: *макрометод* (навеска вещества содержит более 14 мг N); *полумикрометод* (количество N находится между 1,4–14 мг); *микрометод*. В этом случае будет разница в методике в зависимости от количества N: при сравнительно больших количествах можно будет употреблять ацидометрическое титрование и $n/100$ растворы; при количествах, приближающихся к 0,14 мг, преимущество представляет йодометрия и $n/200$ растворы.



Рис. 6. Современная установка для проведения анализа по методу Кьельдаля

Использование автоматических устройств позволяет не только значительно ускорить сам анализ, но и повысить воспроизводимость получаемых результатов.

В первую очередь современные приборы Кьельдаля предназначены для замены стеклянных приборов, собираемых персоналом лабораторий самостоятельно.

Обычно в состав современной автоматической установки для определения азота по методу Кьельдаля (рис. 6) входит:

- дигестор (печь для минерализации пробы);
- скруббер для утилизации паров кислоты, выделяющихся при минерализации проб;

- водоструйный насос;
- полуавтоматические или автоматические аппараты Кьельдаля, в которые помещают на соответствующее место колбу Кьельдаля с минерализованной пробой;
- полуавтоматический или автоматический титратор.

Недостатки метода Кьельдаля:

- многостадийность – анализ состоит из отдельных стадий;
- затраты времени – анализ может длиться часами;
- «мокрая» химия – используются жидкие реагенты;
- дорогостоящая утилизация отходов – остатки необходимо разлагать;
- требует частичного контроля – автоматизирован не полностью.

Преимущества:

- невысокая цена и несложность оборудования;
- международный официальный метод.

Восстановительный метод гидрирования Тер-Мейлена

Метод предложен в 1940 году. Органическое вещество подвергают пиролизу в токе H_2 , образующиеся продукты пропускают через слой никель-магниевого катализатора при температуре 350 °С, в результате чего азот переводится в аммиак, который далее, после поглощения, определяется титрованием или другим способом. Достоинство этого метода состоит в простом аппаратном оформлении и скорости анализа. Однако этот метод не нашел широкого использования на практике.

Качественное определение азота реакцией Лассеня

Для качественного определения азота часто применяют так называемую «*пробу Лассеня*». Органическое вещество сплавляют с металлическим натри-

ем или калием и переводят при этом соответствующие элементы в водорас-
творимые соединения NaCN или KCN.

**Сплавление с натрием (калием) необходимо проводить в закрытом
вытяжном шкафу в защитных очках.**

Помещают в жаростойкую пробирку 15–20 мг вещества. Закрепляют
пробирку с веществом в штативе и вносят в нее предварительно очищенный
от пленки кусочек металлического натрия величиной с горошину. Осторожно
нагревают пробирку в пламени (рис. 7, а). Натрий плавится и реагирует с ве-
ществом (со вспышкой).

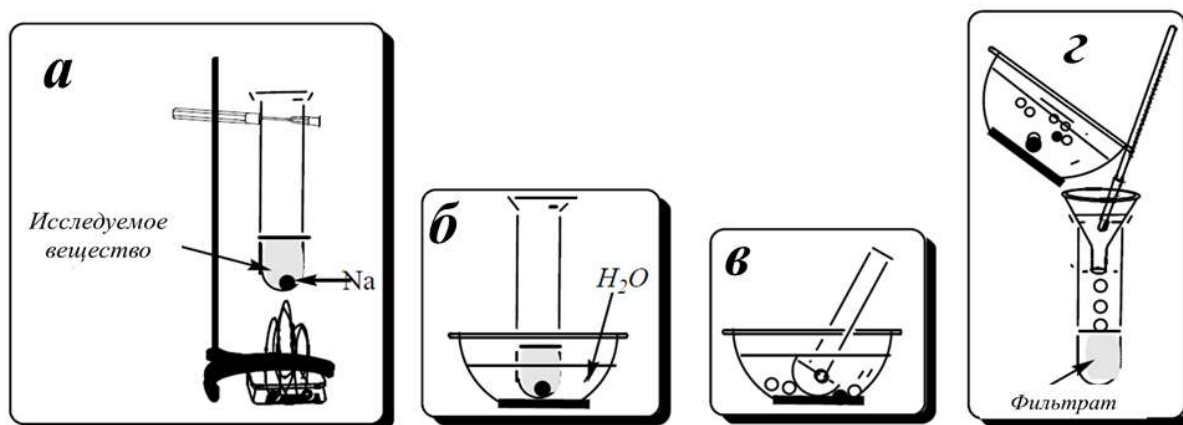
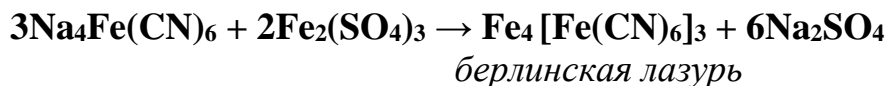
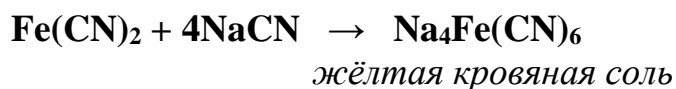
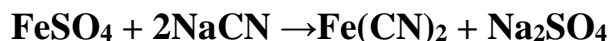


Рис. 7. Сплавление с металлическим натрием: *а* – нагревание исследуемого
вещества с натрием; *б* – пробирка, помещённая в фарфоровую ступку;
в – растирание плава пестиком; *г* – фильтрование содержимого ступки

Нагревают ещё некоторое время до появления темно-красного каления
(или сильного обугливания) и раскалённую пробирку опускают в фарфоро-
вую ступку с 5–7 мл дистиллированной воды (рис. 7, б). Пробирка растрески-
вается, её разбивают, плав растирают пестиком (рис. 7, в), и водный раствор
натриевых солей отфильтровывают (рис. 7, г).

Открытие азота. Нагревают 2–3 мл фильтрата до кипения с несколь-
кими кристаллами сульфата двухвалентного железа (если вещество содержит
серу, то иногда образуется черный осадок сернистого железа). Затем раствор
охлаждают под струей холодной воды и по каплям добавляют разбавленную
(1:1) соляную кислоту до кислой реакции. При наличии в веществе азота вы-

падает синий (в некоторых случаях зеленовато-синий) осадок берлинской лазури.



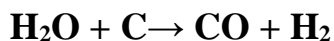
Этот метод непригоден для анализа diaзосоединений и легколетучих веществ.

1.1.3. Определение кислорода

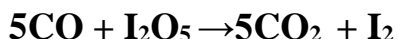
Почти с самого начала развития элементного анализа химики делали попытки разработать метод прямого определения кислорода в органических соединениях. Впервые этот метод был разработан *Тер-Мейленом* в 1922 году. В результате гидрогенизации кислород, содержащийся в органическом веществе, образует воду, которую можно определить объемным или гравиметрическим методами. Однако этот метод каталитической гидрогенизации не нашел широкого применения из-за многочисленных недостатков. Реакция гидрогенизации не всегда приводит к количественному превращению кислорода органического вещества в воду, она не надежна в случае веществ, содержащих галоген.

В 1933 году *Шютце* опубликовал работу о полумикроопределении кислорода в неорганических и органических объектах, а в 1940 году *Унтерцаухер* разработал микрометод определения кислорода в органических веществах.

Метод прямого определения кислорода Шютце-Унтерцаухера основан на восстановительном разложении вещества при высокой температуре над угольным контактом в инертной атмосфере (азот, аргон). При этом кислород количественно переходит в монооксид углерода:



Далее CO окисляют до CO₂, который определяют гравиметрически:



Существенный вклад в развитие и усовершенствование этого метода определения кислорода был сделан *О.М. Коршун* и ее учениками. Если в методе Шютце и Унтерцаухера разложение вещества производится на угольном контакте после испарения вещества, то **Коршун и Бондаревская** предложили предварительный пиролиз вещества проводить в кварцевом контейнере и установили, что эта техника обеспечивает превращение кислорода в монооксид углерода, воду и диоксид углерода. В первоначальном варианте определения кислорода образующийся монооксид углерода окисляли I₂O₅ до двуокиси углерода, который определяли гравиметрически. Позже для окисления монооксида углерода были применены CuO, Co₃O₄.

Были разработаны многочисленные методы определения кислорода в ОВ, содержащих различные гетероатомы.

1. Определение кислорода в *серосодержащих* органических соединениях представляет особую задачу, так как при пиролизе соединений серы в инертной атмосфере могут образовываться H₂S, CS₂, COS, которые способны окисляться I₂O₅ до CO и SO₂ и исказить результаты анализа. При анализе на кислород серосодержащих соединений необходимо перед анализом удалить серосодержащие продукты разложения.

В настоящее время предложено несколько способов этой процедуры:

а) удерживание побочных продуктов металлами (металлическим цинком при повышенной температуре, металлической медью при 900 °С, двумя слоями металлического никеля при температуре 600 °С и 400 °С);

б) поглощение аскаритом после превращения всех продуктов в сероводород;

в) вымораживание в ловушке, охлаждаемой жидким азотом;

г) поглощение гидратами оксидов щелочных металлов в спиртовом растворе и с первичными и вторичными аминами;

д) абсорбция углем БАУ, помещенным в поглотительный патрон.

2. Определение кислорода в *металлорганических соединениях*.

Так, при сжигании ртутьсодержащих веществ пары ртути улавливают на выходе из трубки посеребренной пемзой или пористым серебром и получают удовлетворительные результаты при определении кислорода.

Разработаны условия пиролиза металлорганических соединений, в которых к навеске вещества при сжигании прибавляют смесь AgCl , NH_4Cl и гексаметиленetetрамин. Такие добавки дают возможность определять кислород в веществах, содержащих многие металлы.

3. Определение кислорода в *фосфорсодержащих соединениях*.

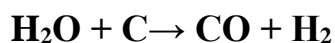
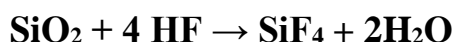
В данном случае необходимы добавки при проведении пиролиза, так как могут образовываться стойкие оксиды фосфора, что занижает результат. Для улучшения пиролиза в наполнение трубки добавляют измельченный вольфрам и газообразный водород во время сжигания навески или восстановленный никель и смесь никеля с AgCl .

4. Определение кислорода в *галогенсодержащих соединениях* (F, Cl, Br, I).

а) для пиролиза галогенсодержащих веществ (*Cl, Br, I*) добавляют, например, углеводород, как источник водорода для образования HNaI , пары HCl в газ-носитель, водород, а удаление мешающих продуктов производят поглощением серебром или аскаритом;

б) определение кислорода во *фторорганических* соединениях представляет непростую задачу вследствие того, что образующиеся при разложе-

нии фторсодержащие продукты могут реагировать с материалом аппаратуры, в результате чего завышаются результаты анализа на кислород:



Для разложения вещества применяют платиновую, никелевую или стеклоуглеродную, а иногда и обычную кварцевую трубку, а фторсодержащие продукты удаляют аскаритом (если это HF, Mg₃N₂, MgO, Mg, BaCl₂, Ni, синтетическим активированным углем).

1.1.4. Определение серы

При определении серы вначале необходимо перевести ее в ионное состояние. Для этого вещество **окисляют**, в результате чего образуются оксиды серы, диоксид, триоксид, из которых можно получить серную кислоту или сульфат-ионы. При **восстановительном разложении** образуется сероводород или сульфид-ионы. Ионы SO₄²⁻ и S²⁻ определяют методами, известными в аналитической химии. В микроанализе наиболее простым является метод поглощения образующихся при сжигании в токе кислорода оксидов серы металлическим серебром, находящимся в трубке для сжигания.

Содержание серы рассчитывают затем по привесу серебра методом экспресс-гравиметрии. В основе метода лежит пиролитическое сжигание вещества в пустой трубке в пределах кварцевого контейнера с навеской, омываемого током кислорода.

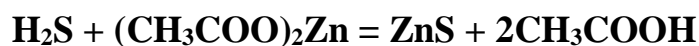
Основное условие экспресс-гравиметрии: образование в результате окислительного разложения определённой *аналитической формы* гетероэлемента.

Аналитическая форма – **соединение гетероэлемента**, образующееся в результате сжигания, по массе которого определяют содержание элемента в анализируемом веществе.

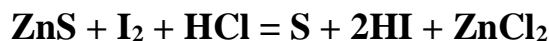
Взвешиваемая форма обуславливает **привес** поглотительного аппарата, контейнера или гильзы. **Взвешиваемая форма может не совпадать с аналитической.**

Например, при определении серы поглощением её оксидов металлическим серебром серебро окисляется до Ag_2O , а сера – до SO_3 . При этом *аналитической формой* является **соединение** – Ag_2SO_4 , но **привес** определяется массой группы SO_4 , которая и называется *взвешиваемой формой*.

Серу, содержащуюся в органических соединениях, можно перевести в сероводород при пиролизе в токе водорода при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием платины в качестве катализатора.



Сероводород определяют йодометрически после поглощения ацетатом цинка и образования сульфида цинка:



Окислительное разложение серосодержащих соединений в колбе (колбе Шенигера), наполненной кислородом, приводит к образованию сульфат-ионов.

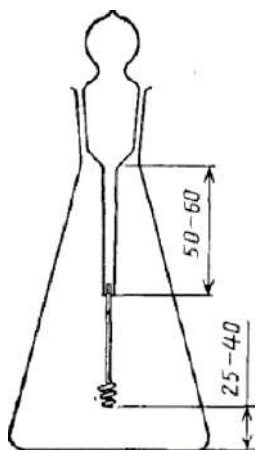


Рис. 8. Колба для сжигания по методу Шёнигера

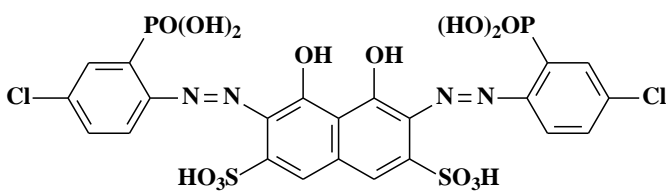
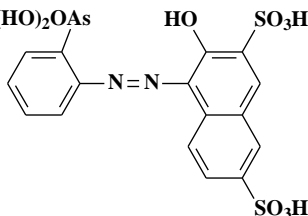
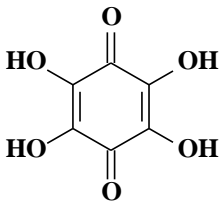
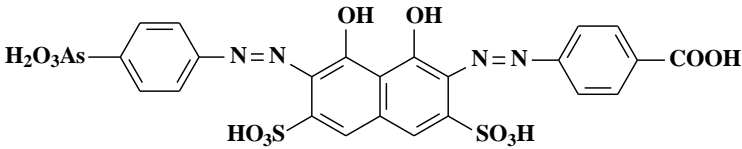
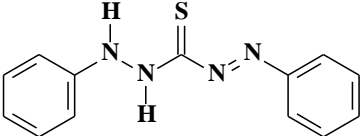
Колба Шенигера (рис. 8) представляет собой коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 500-750 мл с пришлифованной пробкой, в центре которой находится стеклянный отросток с впаянной платиновой проволокой, свернутой в виде спирали, с помощью которой закрепляют образец исследуемого вещества.

Лучший и чаще всего используемый метод определения сульфат-ионов – это титрование ионами бария (хлорид, нитрат, ацетат, перхлорат) в присутствии специальных индикаторов, которые позволяют четко определять конечную точку титрования в растворах, примерно наполовину состоящих из органического растворителя (этанол, изопропанол, ацетон, 1,4 – диоксан). В

качестве таких индикаторов исследовались различные соединения: торон, тетраоксихинон, карбоксиарсеназо, дитизон, диметилсульфоназо, ортаниловый А, нитхромазо, хлорсульфоназо III (табл. 1). Особенно эффективным оказался индикатор хлорфосфоназо III, так как он позволяет определять серу в присутствии многих катионов металлов и анионов и имеет наиболее четкий переход окраски.

Таблица 1

Структурные формулы индикаторов

Структурная формула	Название
	<p>ХЛОРФОСФОНАЗО III (3,6-бис-[4-хлор-2-фосфонобензолазо]-4,5-дигидрокси-нафталин-2,7-дисульфокислота)</p>
	<p>ТОРОН I { 4-[(2-арсонофенил)азо]-3-гидрокси-2,7-нафталиндисульфокислота }</p>
	<p>ТЕТРАОКСИХИНОН</p>
	<p>КАРБОКСИАРСЕНАЗО 2-фенилкарбоновая кислота (1-азо-2')-1,8'-дигидрокси-нафталин-3',6'-дисульфокислота-(7'-азо-1'')-2''-фениларсоновая кислота</p>
	<p>ДИТИЗОН</p>

Определение массовой доли серы в органических соединениях методом барийметрического титрования

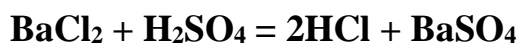
Метод основан на сжигании вещества в колбе, наполненной кислородом, окислении образующихся серосодержащих продуктов пероксидом водорода в поглотительном растворе до сульфат-иона и количественном его определении визуальным титрованием солью азотнокислого бария ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) в присутствии индикатора хлорфосфоназо III.

В зависимости от степени окисления, в которой сера присутствует в анализируемом веществе, продукты горения содержат SO_2 и SO_3 в различных соотношениях.

Для перевода всей серы в серный ангидрид и далее в растворе – в ионы сульфата продукты горения поглощают слабым раствором пероксида водорода. После разрушения избытка пероксида кипячением сульфат-ион определяют титрованием раствором соли бария. Для уменьшения растворимости образующегося сульфата бария, т.е. для обеспечения получения количественных результатов, а также для ускорения титрования его ведут в водно-органической среде. В качестве растворителя часто рекомендуют ацетон, его можно заменить этиловым спиртом-ректификатом.

Определение серы в труднолетучих органических веществах (по Либиху – Дю-Менилю)

Метод основан на окислении органических веществ селитрой (нитрат калия) в присутствие КОН при сплавлении, при этом сера в анализируемых соединениях окисляется до серной кислоты, которую определяют весовым методом в виде сульфата бария:



Полученный осадок сульфата бария отфильтровывают и прокаливают. Метод обычно применяется для серосодержащих органических веществ, содержащих большое количество серы (например, ароматических сульфокислот).

Определение серы в легколетучих соединениях

Органическое серосодержащее вещество сжигают со смесью Na_2SO_3 и KNO_3 в горизонтально расположенной стеклянной трубке, запаянной с одного конца. В задней части трубки (у запаянного конца) помещают смесь сухого карбоната натрия и нитрата калия, затем анализируемое вещество, после чего трубку заполняют на $\frac{3}{4}$ смесью CaCO_3 и небольшого количества KNO_3 , не содержащих сульфатов.

Жидкие вещества помещают в открытую стеклянную ампулу, твердые – в стеклянную лодочку.

Переднюю часть трубки нагревают до каления, анализируемое вещество постепенно обугливают, слабо нагревая заднюю часть трубки. Затем нагревают всю трубку до каления до тех пор, пока реакционная масса не побелеет. Затем трубку охлаждают, ее содержимое высыпают в воду, раствор подкисляют соляной кислотой до кислой среды по бумаге конго и фильтруют. Фильтрат упаривают (для перевода кремневой кислоты в нерастворимое состояние), сухой остаток растворяют в воде, раствор фильтруют и в фильтрате определяют серную кислоту в виде BaSO_4 .

Определение серы по Мельникову

Окисление органических веществ проводят с помощью перманганата калия и серу определяют весовым методом в виде сульфата бария. Метод

пригоден для анализа труднолетучих серосодержащих органических соединений и дает возможность достаточно точно определять содержание серы в ароматических сульфокислотах, органических дисульфидах, азокрасителях и т.п.

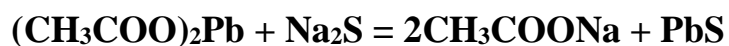
Качественное определение серы реакцией Фолья

Исследуемое вещество нагревают в присутствии металлического натрия или калия (как и в ранее упомянутой пробе Лассеня). Сера, входящая в состав органического вещества переходит в сульфид натрия или калия.

Серу открывают реакцией с нитропруссидом натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Должна появиться фиолетовая окраска.



Можно прибавить к фильтрату раствор ацетата свинца или плюмбита натрия (приготовленного из раствора уксуснокислого свинца и едкого натрия):



Образование черного осадка сульфида свинца подтверждает наличие серы.

1.1.5. Определение галогенов (фтора, хлора, брома, йода)

Метод определения содержания галогенов в органических соединениях зависит от многих факторов: природы галогена и связанных с ним других атомов, строения молекулы вещества, числа и расположения других функциональных групп и гетероатомов.

Некоторые галогенсодержащие соединения при гидролизе в водных или щелочных растворах разлагаются с выделением галогенид-ионов. Большин-

ство же органических веществ, содержащих галогены, разлагают «сухим» или «мокрым» способом, для того чтобы превратить органически связанный галоген в галогенид-ионы, т.е. определение галогенов проводят в две стадии. На первой стадии галоген превращают в галогенид-ион, что обычно требует довольно интенсивной обработки вещества. На второй стадии проводят количественное определение галогенид-ионов (или элементного галогена).

Способы разложения галогенсодержащих соединений основаны:

- на гидролизе или дегалогенировании с использованием химических реакций;
- на обработке образца окислителями или восстановителями, часто при повышенных температурах, в результате чего выделяется галоген;
- на сжигании и включающие разложение в окислительной или восстановительной атмосфере.

При этом образуются элементные галогены или простые неорганические соединения. Большинство химических методов (гравиметрические, титриметрические, спектрофотометрические) определения галогенов в органических веществах основаны на определении галогенид-ионов.

Так, некоторые галогенсодержащие соединения (например, галогенангидриды кислот, галогеналкилы) омыляются водным или этанольным раствором гидроксида калия. В полученном растворе титруют образующиеся галогенид-ионы или определяют избыток щелочи. Давно известен для полумикроопределения галогенов в некоторых галогенсодержащих веществах метод восстановления щелочными металлами в среде этилового спирта с образованием галогенид-ионов. Наиболее надежным методом разложения является сжигание в окислительной, иногда восстановительной или инертной газовой атмосфере.

Хлорид- и бромид-ионы имеют во многом сходные аналитические характеристики; например, эти ионы дают осадки с ионами серебра и ртути, од-

нако бромиды металлов имеют меньшую растворимость, чем соответствующие хлориды. Поэтому методы гравиметрии и осадительного титрования для количественного определения хлоридов можно фактически без изменения применять для определения бромид-ионов. При микроопределении хлорид- и бромид-ионов часто используется меркуриметрическое титрование ионами ртути (II). Самым лучшим индикатором для этой цели является дифенилкарбазон. Из инструментальных методов применяются электрохимические: амперометрия, кулонометрия, кондуктометрия, потенциометрическое титрование. Используют ион-селективные электроды, которые в сравнении с другими электрометрическими методами, обладают высокой селективностью.

Атом галогена, содержащийся в ароматическом ядре, малоподвижен и не отщепляется при кипячении, например, с едкими щелочами. В этом случае галогенсодержащее органическое вещество разлагают.

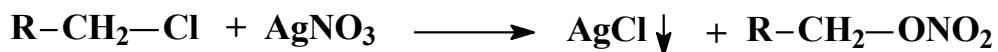
Подвижность атома галогена увеличивается при наличии в *пара*-положении к нему в ароматическом ядре заместителей – электроноакцепторов (нитро-, сульфо-, карбоксигрупп). Его отщепляют действием раствора щелочи в виде NaCl или NaBr.

Галоген в боковой цепи алифатического заместителя в арене легко отщепляется под действием едких щелочей, нитрата серебра и т.д.

Рассмотрим некоторые методы определения галогенов (в основном хлора и брома).

Определение хлора в боковой цепи ароматических соединениях (по Шульце)

Метод основан на способности атома галогена, находящегося в боковой цепи при взаимодействии с нитратом серебра отщепляться, превращаясь в хлорид серебра, который определяют весовым способом.

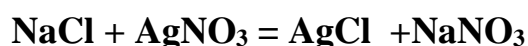


Для этого навеску исследуемого органического вещества вносят в колбу и прибавляют избыток насыщенного спиртового раствора нитрата серебра. Жидкость нагревают до кипения на водяной бане 5 мин. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и спиртом, затем сушат до постоянной массы.

***Определение хлора и брома методом окисления
бихроматом калия (по Бобиньи – Шавану)***

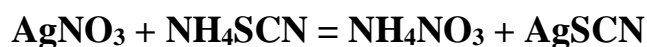
Реакцию проводят в концентрированной серной кислоте в присутствии бихромата калия иногда при комнатной температуре, иногда при охлаждении т.к. реакция может протекать очень бурно, иногда при нагревании.

Хлор или бром выделяются в газообразном состоянии. Их поглощают раствором Na_2SO_3 . Об окончании реакции судят по прекращению выделения газа. Щелочной раствор, содержащий галогенид-анионы и сульфит натрия, подкисляют азотной кислотой, а затем обрабатывают раствором нитрата серебра, пока не прекратится выделение SO_3 .



Ионы галогена осаждаются в виде нерастворимых галогенидов серебра.

Далее их определяют либо весовым методом, либо титрованием избытка нитрата серебра раствором NH_4SCN или KSCN в присутствие железно-аммонийных квасцов:



Определение галогена методом окисления перекисью натрия (по Прингсгейму)

Анализ проводят в стальной бомбе (рис. 9) с герметически закрывающейся крышкой. Смешивают пероксид натрия и исследуемое вещество. Если ОВ содержит менее 50 % углерода и водорода к навеске прибавляют сахар или нафталин.

Начинают аккуратно нагревать дно бомбы, затем разогревают до красного каления и выдерживают 30 минут, после чего медленно охлаждают.

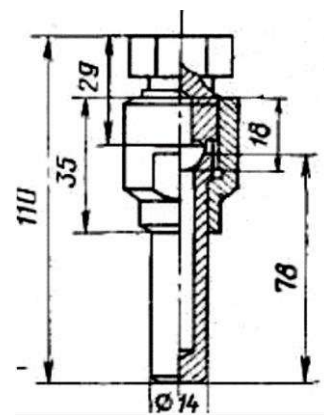


Рис. 9. Микробомба

Бомбу открывают, её содержимое смывают дистиллированной водой, нейтрализуют азотной кислотой (по фенолфталеину), а затем обрабатывают раствором нитрата серебра и определяют галоген как в предыдущем методе.

Для полумикроопределения галогенов в некоторых галогенсодержащих веществах известен метод восстановления ***щелочными металлами в среде этилового спирта*** с образованием галогенид-ионов, например, метод, предложенный Степановым.

Определение галогена по Степанову

Метод пригоден для определения галогенов, как в ароматическом ядре, так и в боковой цепи. Органическое вещество вносят в колбу с этиловым спиртом, присоединяют обратный холодильник и нагревают до кипения, а затем через холодильник в течение 15–20 мин осторожно вносят мелкими кусочками 20-кратный избыток металлического натрия. Если натрий не растворился до конца после окончания реакции, необходимо добавить еще немного спирта и дождаться полного растворения. Далее реакционную смесь разбав-

ляют водой и подкисляют азотной кислотой, затем добавляют раствор нитрата серебра и определяют галоген известными методами.

Методы разложения, включающие обработку вещества кислотами или смесями кислот, щелочными металлами, пероксидом натрия и т.д., **в настоящее время применяются очень редко.**

Наиболее надежным методом разложения является сжигание в окислительной, иногда восстановительной или инертной газовой атмосфере.

Определение галогена при сжигании органического вещества в атмосфере кислорода

Метод подходит для определения галогена в ароматических соединениях, содержащих галоген как в боковой цепи, так и в ядре.

Анализ проводят в конической колбе, снабженной притертой стеклянной пробкой, в которую впаяна платиновая проволочка, оканчивающаяся сеткой. В колбу наливают 20–40 мл разбавленного раствора NaOH или KOH, так чтобы жидкость не касалась сетки, и добавляют несколько капель 30 % водного раствора перекиси водорода. Образец вещества заворачивают в кусок беззольной фильтровальной бумаги и вставляют в сетку. Затем колбу наполняют кислородом, а фильтр с образцом поджигают и быстро вставляют в горлышко колбы пробку. После сгорания колбу несколько раз встряхивают, открывают, нагревают для разложения H_2O_2 . Затем определяют галоген в NaCl или KCl по методу Фольгарта (взаимодействием с нитратом серебра).

Методы определения йода

Химические характеристики йодид-ионов, с точки зрения их аналитического определения, отличаются от характеристик хлорид- и бромид-ионов.

В первую очередь это относится к величине стандартного редокс-потенциала, являющейся для йод-йодидной системы наименьшей (+0,62 В). Поэтому йод может образовываться в растворах йодидов при действии даже слабых окислителей. Кроме того, йод может легко окисляться до йодата. При анализе органических йодсодержащих соединений после их разложения можно применять гравиметрию, титриметрию, спектрофотометрию. Аргентометрическое титрование йодид-ионов можно проводить в присутствии дитизона, окраска которого при избытке ионов серебра переходит из зеленой в желтую. Присутствие хлорид- и бромид-ионов не мешает определению, потому что дитизонат серебра устойчивее хлорида и бромида серебра. Возможно и меркуриметрическое титрование перхлоратом ртути (II) с индикатором дифенилкарбазоном. Однако наиболее простым и чувствительным методом является так называемый йодометрический метод, основанный на окислении йодид-ионов до йодат-ионов, удалении избытка окислителя, добавлении избытка йодид-ионов, в результате чего образуется шестикратное количество йода по сравнению с имеющимся первоначально:



Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия с использованием крахмала в качестве индикатора.

Методы определения фтора

Для определения фтора используют различные методы. Например, методы осадительного титрования, так как фторид-ионы образуют устойчивые комплексы с многозарядными ионами некоторых металлов, как с U^{6+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} . Наиболее высокая стабильность наблюдается у фторкомплексов циркония и тория. Это свойство и используется при титриметрическом и спектрофотометрическом определении фторид-ионов. Для титрования при-

меняют чаще всего растворы азотнокислого тория, лантана, церия, циркония. В качестве индикатора – наилучшим оказался ализаринсульфонат натрия.

Недостатком титриметрического метода является часто нечеткая конечная точка титрования, что может быть связано с адсорбцией индикатора осадком фторида (тория, церия, циркония), что мешает четкому изменению окраски. Другим существенным недостатком является чувствительность к некоторым ионам, что можно устранить, если работать с растворами сравнения, содержащими те же ионы, которые присутствуют в растворе после разложения образца.

Для определения фтора в органических веществах после сжигания вещества в колбе, наполненной кислородом, часто используют фторселективный электрод. Однако, как оказалось, по скорости, и особенно по селективности, он уступает спектрофотометрическим методам.

Многие спектрофотометрические методы определения фтора основываются на уменьшении интенсивности окраски комплексов некоторых металлов при добавлении фторид-ионов, если фторидный комплекс металла оказывается более устойчивым, чем окрашенный комплекс металла. Концентрация фторид-ионов определяется измерением уменьшения интенсивности окраски по построенному в идентичных условиях калибровочному графику. Было предложено использование таких комплексов, как циркония с эриохромцианином, ализаринсульфокислотой и реагентами трифенилметанового ряда, тория с ализаринсульфокислотой или с арсеназо. Указанные реагенты позволяют проводить только косвенное определение фторид-ионов, так как интенсивность окраски раствора обратно пропорциональна концентрации фторид-ионов. Главным недостатком такого метода является невысокая чувствительность при определении низких концентраций фторид-ионов. Улучшения результатов можно достичь, применив дифференциальную спектрофотометрию.

Были развиты и прямые спектрофотометрические методы определения фтора на основе образования комплексов ализаринкомплексона с ионами церия (IV), затем лантана и их взаимодействия с фторид-ионами. Спектрофотометрические методы нашли применение для анализа фтора в органических соединениях. Они основаны на некоторых из вышеприведенных исследованиях и отработаны конкретно для органических соединений после их разложения различными способами.

Предложено определение по изменению окраски тория с арсеназо 1, церийализаринкомплексона, лантанализаринкомплексона.

Качественное определение галогенов

Проба Бельштейна

Наличие галогенов в соединении легко обнаруживается по образованию летучих галогенидов меди, которые окрашивают пламя в зеленый или синезеленый цвет. Однако необходимо помнить, что многие азотсодержащие вещества (хинолин, пиридин, мочевина) дают положительную пробу и при отсутствии галогена.

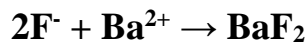
Медную проволоку прокаливают в пламени горелки до прекращения окрашивания пламени и образования на поверхности черного налета оксида меди (II). Остывшую проволоку смачивают несколькими каплями анализируемой жидкости или помещают на нее кристаллик вещества и вносят в бесцветное пламя горелки. Сначала пламя становится светящимся, благодаря сгоранию углерода, а потом окрашивается в ярко-зеленый цвет.

Аналитические реакции на галогенид-анионы

Аналитические реакции фторид-иона F⁻

Реакция с хлоридом бария

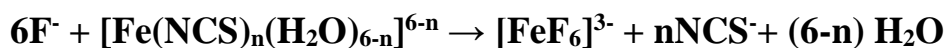
Фторид-ионы F⁻ дают с хлоридом бария белый студенистый осадок фторида бария BaF₂:



Осадок растворяется при нагревании в HCl и HNO₃, а также в присутствии катионов аммония.

Реакция с тиоцианатными комплексами железа(III)

Тиоцианатные комплексы железа(III) состава [Fe(NCS)_n(H₂O)_{6-n}]³⁻ⁿ, где n = 1, 2, ...6, имеющие в растворе красный цвет, в присутствии фторид-ионов разрушаются и переходят в более устойчивые бесцветные комплексные гексафтороферрат (III)-ионы [FeF₆]³⁻:



Красный раствор при этом обесцвечивается. Реакцию используют также для маскирования катионов железа(III) при открытии катионов кобальта(II) в виде тиоцианатных комплексов кобальта(III) синего цвета: в присутствии фторид-ионов железо(III) связывается в прочные бесцветные комплексы [FeF₆]³⁻.

Другие реакции фторид-ионов

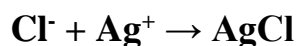
- фториды лития, щелочноземельных металлов, свинца, алюминия малорастворимы в воде. Так, фторид-ионы при реакции с катионами кальция Ca²⁺ дают белый осадок фторида кальция CaF₂, малорастворимый в кислотах;
- в присутствии катионов натрия с FeCl₃ образуют белый кристаллический осадок гексафтороферрата(III) натрия Na₃[FeF₆];
- при реакциях с солями циркония (IV) образуют белый осадок тетрафторида циркония ZrF₄, растворимый в присутствии избытка фторид-ионов с образованием гексафтороцирконат (IV)-ионов [ZrF₆]²⁻;

- в присутствии фторид-ионов в кислой среде красный раствор комплекса циркония (IV) с ализарином изменяет окраску на желтую (цвет свободного ализарина) вследствие того, что ализариновый комплекс циркония разрушается, переходя в более устойчивый бесцветный комплекс $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, и выделяется свободный (не связанный в комплексе) ализарин, окрашивающий раствор в желтый цвет.

Аналитические реакции хлорид-иона Cl^-

Реакция с нитратом серебра (фармакопейная).

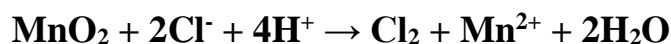
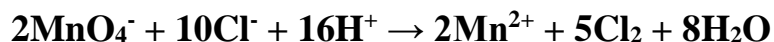
Хлорид-ионы Cl^- образуют с катионами серебра Ag^+ белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl :



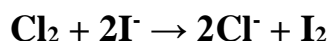
Осадок при стоянии на свету темнеет вследствие выделения тонкодисперсного металлического серебра за счет фотохимического разложения хлорида серебра.

Реакция с сильными окислителями

Хлорид-ионы окисляются сильными окислителями (обычно в кислой среде), например, перманганатом калия KMnO_4 , диоксидом марганца MnO_2 , диоксидом свинца PbO_2 и др., до молекулярного хлора Cl_2 :



Выделяющийся газообразный хлор обнаруживают по посинению влажной йодокрахмальной бумаги вследствие образования молекулярного йода:



Молекулярный йод дает с крахмалом на йодокрахмальной бумаге молекулярный комплекс синего цвета.

Другие реакции хлорид-иона

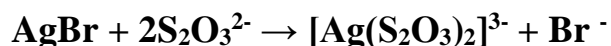
Хлорид-ионы образуют с дихроматом калия $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде летучий хлорид хрома CrO_2Cl_2 (бурые пары).

Аналитические реакции бромид-иона Br^-

Реакция с нитратом серебра

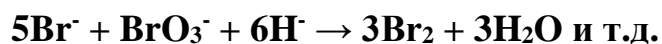
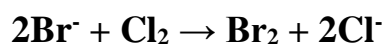
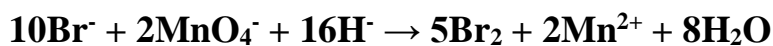
Бромид-ионы образуют с катионами серебра осадок бромида серебра $AgBr$ желтоватого цвета: $Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr \downarrow$

Осадок бромида серебра практически нерастворим в воде, азотной кислоте, растворе карбоната аммония. Частично растворяется в концентрированном растворе аммиака (но намного меньше, чем хлорид серебра). Растворяется в растворе тиосульфата натрия с образованием тиосульфатного комплекса серебра(I) $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$:



Реакция с сильными окислителями

Сильные окислители ($KMnO_4$, MnO_2 , $KBrO_3$, гипохлорит натрия $NaClO$, хлорная вода, хлорамин и др.) в кислой среде окисляют бромид-ионы до брома, например:

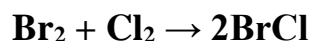


Образующийся молекулярный бром, придающий водному раствору желто-бурую окраску, можно экстрагировать из водной фазы органическими растворителями (хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и др.), в которых он растворяется больше, чем в воде. Органический слой окрашивается в желто-бурый или желто-оранжевый цвет.

Молекулярный бром можно обнаружить реакцией с фуксин-сернистой кислотой на фильтровальной бумаге (бумага принимает сине-фиолетовую окраску), а также реакцией с флуоресцеином (красное окрашивание).

Другие реакции бромид-иона

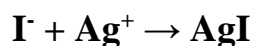
При окислении бромид-ионов большим избытком хлорной воды образуется желтый BrCl , и раствор окрашивается в желтый цвет:



Аналитические реакции йодид-иона I^-

Реакция с нитратом серебра

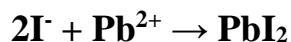
Йодид-ионы осаждаются катионами серебра из водных растворов в виде светло-желтого осадка йодида серебра AgI :



Осадок йодида серебра практически нерастворим в воде, азотной кислоте и аммиаке. Растворяется в растворах тиосульфата натрия и при большом избытке в растворе йодид-ионов.

Реакция с солями свинца

Йодид-ионы образуют с катионами свинца (II) Pb^{2+} желтый осадок йодида свинца PbI_2 :



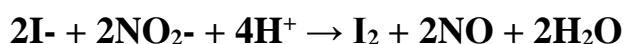
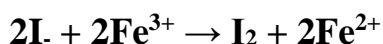
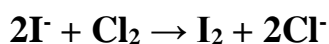
Осадок растворяется в воде при нагревании. При охлаждении раствора йодид свинца выделяется в виде красивых золотистых чешуйчатых кристаллов (реакция «золотого дождя»). Эта реакция также применяется при характеристике аналитических реакций катионов свинца (II).

Йодкрахмальная реакция

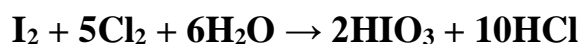
Молекулярный йод, возникающий при окислении йодид-ионов различными окислителями, часто открывают реакцией с крахмалом, который образует с йодом комплекс синего цвета. По появлению синей окраски судят о присутствии йода. Это высокочувствительная реакция (предельная концентрация $C_{imm} \ll 10^{-5} \text{ г/мл}$).

Реакция с окислителями (фармакопейная – с NaNO_2 и FeCl_3 в качестве окислителей)

Окислители (хлорная или бромная вода, KMnO_4 , KBrO_3 , NaNO_2 , FeCl_3 , H_2O_2 и др.) в кислой среде окисляют йодид-ионы I^- до йода I_2 , например:



Выделяющийся йод окрашивает раствор в желто-коричневый цвет. Молекулярный йод можно экстрагировать из водной фазы хлороформом, бензолом и другими органическими растворителями, не смешивающимися с водой, в которых молекулярный йод растворяется лучше, чем в воде. Органический слой окрашивается в фиолетовый цвет, а водный – в светло-коричневый. При избытке хлорной воды образующийся йод окисляется далее до бесцветной йодноватой кислоты HIO_3 , и раствор обесцвечивается:



Другие реакции йодид-ионов

Йодид-ионы с солями меди(II) образуют бурый осадок (смесь йодида меди(I) CuI и йода I_2); с солями ртути(II) – осадок йодида ртути(II) HgI_2 красного цвета; с солями ртути(I) – осадок йодида ртути Hg_2I_2 зеленого цвета; с солями висмута(III) – осадок йодида висмута(III) BiI_3 черно-бурого цвета.

1.1.6. Определение металлов

Часто методы определения металлов основаны на предварительном разложении образца и дальнейшем определении необходимого элемента химическими или физико-химическими способами.

Соли карбокси-, гидрокси-, сульфопроизводных органических соединений могут быть исследованы с применением методов титрования.

Методы обнаружения металлов:

- 1) осаждение (в виде хлоридов, сульфидов, гидроксидов);
- 2) экстракция (распределение вещества между несмешивающимися жидкостями);
- 3) комплексообразование.

Разновидности выполнения исследования по методу осаждения:

- 1) метод осаждения раствором H_2S или Na_2S . Наиболее разработан, но связан с применением токсичного вещества – сероводорода.
- 2) аммиачно-фосфатный метод (основан на различной растворимости фосфатов).
- 3) кислотно-щелочная схема анализа (табл. 2).

Образование комплексных соединений

Ряд органических соединений с ионами металлов образует устойчивые комплексные соединения:

- 1) кислородсодержащие ($-COOH$, $O-H$, $C=O$);
- 2) азотсодержащие (амино-, имино-, нитрозогруппы). Образуют комплексы с переходными металлами;
- 3) серосодержащие ($-SO_3H$, $S-H$, $C=S$). Образуют комплексы с катионами металлов с заполненными d-орбиталями: Cd , Zn , Ag , Hg .

Если реагент содержит несколько функциональных групп, то при взаимодействии с катионом могут образовываться циклы. Наиболее устойчивы 5- и 6-членные циклы (правило Чугаева). Такие соединения называются **хелатами** или комплексонатами.

Достоинства:

- 1) высокая селективность;
- 2) большая чувствительность;
- 3) образование малорастворимых интенсивно окрашенных соединений;
- 4) комплексы растворимы в неводных растворителях.

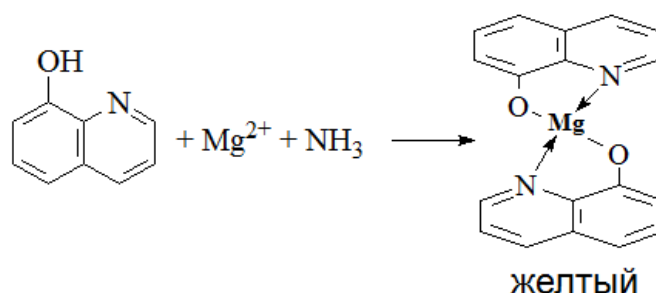


Таблица 2

Распределение катионов по аналитическим группам
при кислотно-щелочной схеме анализа

Группа	Металлы	Групповой реагент	Соединение
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, (\text{Mg})$	(-)	(-)
II	$\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$	H_2SO_4	$\text{MSO}_4 \searrow$
III	$\text{Ag}, \text{Pb}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl	$\text{MCl}, \searrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+},$ $\text{Sn (II, IV)}, \text{As (III, IV)}$	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{CrO}_4^{2-}, \text{SnO}_3^{2-},$ Al(OH)_4^-
V	$\text{Bi}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+},$ $\text{Mn}^{2+}, \text{Sb (II, IV)}$	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	Гидроксиды не- растворимы в во- де, $\text{M(OH)}_n \searrow$
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+},$ $\text{Co}^{2+}, \text{Cd}$	$25 \% \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	Гидроксиды рас- творимы в избыт- ке аммиака $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$

Гравиметрическое определение

Образец органического вещества, содержащего металл, сжигают. Газообразные продукты окисления удаляются из пробы. Существует несколько способов гравиметрического исследования:

- 1) количественно находят содержание исследуемого элемента по *убыли массы* образца твердого вещества;
- 2) выделяют определяемое вещество *в чистом виде* (например, медь – электролизом в растворе);
- 3) переводят определяемое вещество в удобную для взвешивания форму *осаждением*. Данный способ включает: растворение, осаждение, фильтрование, прокаливание, взвешивание.

Особенности:

- метод применим для определения только отдельных компонентов смеси (требуется предварительное разделение – низкая селективность);
- очень точен (ошибка ограничена погрешностью взвешивания);
- очень медленный.

Метод титрования

В процессе титрования фиксируется ***скачок титрования*** – резкое изменение pH раствора.

Кислотно-основное титрование

Соли органических соединений – это соли слабых кислот. Органическое соединение может содержать функциональные группы различной природы, способные взаимодействовать с ионом металла. Такие соединения являются многоосновными кислотами. Они ионизируются по ступеням.

Если для сильных кислот ступенчатая ионизация не отражается на характере кривой титрования (она идентична кривой одноосновной кислоты), то для слабых кислот для каждой точки ионизации своя **точка эквивалентности**.

Соли слабых многоосновных кислот – слабые основания. В процессе титрования происходит нейтрализация слабого основания.

Применение металлохромных индикаторов:

Как правило металлохромный индикатор – это органическое соединение, содержащее азо-, гидрокси- или нитрогруппы.

Часто для количественного анализа металла используют разложение органического вещества (например, обработкой кипящей концентрированной азотной кислотой) и определение металла известными способами.

1.1.7. Автоматические элементные анализаторы

Элементные анализаторы могут использоваться при мониторинге и охране окружающей среды, в фармакологии, сельском хозяйстве, геологии, химической, нефтяной, угольной промышленности и других областях. Кислород, углерод, сера, азот, водород, иногда – хлор, а также их соединения являются наиболее распространенными элементами окружающей среды, то есть большинство продуктов, веществ и субстанций содержат различные комбинации этих элементов в разном процентном соотношении.

Для количественного определения химических элементов в испытуемых образцах используются полуавтоматические или автоматические элементные анализаторы, позволяющие установить наличие того или иного элемента в любых комбинациях с точностью в пределах десятых долей процента.

Для исследования пригодны образцы в различных состояниях – пастообразном или порошкообразном, газообразном или жидком.

Существующие приборные методы элементного анализа можно разделить на *не разрушающие* образец (например, рентгенофлуоресцентный метод) и *деструктивные* (разрушающие исследуемый образец, среди которых – все виды классического элементного анализа, связанные со сжиганием проб) *методы*.

Преимущества рентгенофлуоресцентных спектрометров и анализаторов:

- 1) анализ не разрушает пробы (спектрометры проводят анализ проб неразрушающим рентгено-флуоресцентным (РФА) излучением);
- 2) допускается любое состояние проб (анализируются пробы в **любом** состоянии – от жидкого до порошкообразного);
- 3) приборы определяют любые элементы от Li до U;
- 4) высочайшая точность (спектрометры и анализаторы измеряют содержание элементов с точностью до 0,0001%);
- 5) приборы **не требуют** подвода никаких газов, полностью автономны, легко освоить работу на них;
- 6) возможность определять содержание элементов в потоке жидкости или газа.

Основной **недостаток** – высокая стоимость оборудования, превышающая стоимость обычных элементных анализаторов в разы.

При классическом (*деструктивном*) элементном анализе:

- 1) на анализ каждого образца затрачивается значительное время, вследствие необходимости высокотемпературного разложения пробы;
- 2) набор определяемых элементов ограничен набором датчиков, входящих в состав оборудования;

3) необходима тщательная подготовка проб перед анализом. Например, важно, чтобы проба не содержала влагу и растворитель, поскольку наличие примесей искажает результаты анализа;

4) точность измерения очень высокая, но ограничена точностью взвешивания образцов, следовательно, необходимы специальные высокоточные весы, часто входящие в комплект поставки прибора;

5) высокая степень автоматизации процесса исследования.

Летучие и жидкие образцы герметически запечатывают в металлические или стеклянные капилляры, а твердые и пастообразные вещества взвешивают в специальных контейнерах в форме лодочек или цилиндрических капсул в зависимости от способа ввода проб в реактор анализатора (горизонтальный или вертикальный). Контейнеры изготавливают из оловянной, алюминиевой или серебряной фольги, редко используют лодочки из платины. Материал контейнера (если это не платина) участвует в процессе окисления пробы. Например, при горении оловянной капсулы выделяется тепло, образуется диоксид олова, который дает сплавы с некоторыми мешающими элементами, что способствует полноте разложения.

Принцип работы элементного анализатора заключается в следующем: вначале твердый или жидкий испытуемый образец подвергается высокотемпературному воздействию (до 1500–1800 °C), в результате чего он переходит в газообразное состояние. Для этого используются как горизонтально (ручной ввод проб с помощью стержня-толкателя), так и вертикально расположенные (облегчает использование автоматических дозаторов – автосемплеров) печи.

Затем образовавшаяся комбинация газов:

1) подается на специальные детекторы, которые в автоматическом режиме производят требуемый анализ (Multi EA);

2) собирается в балластной емкости, затем порциями определенного объема (аликвотами) из балласта продувается гелием через детекторы (Elementar, модель Vario EL cube);

3) подвергается хроматографическому разделению, после чего определение элементов осуществляется регистрацией с помощью детектора по теплопроводности (элементные анализаторы фирмы «Thermo Fisher Scientific»).

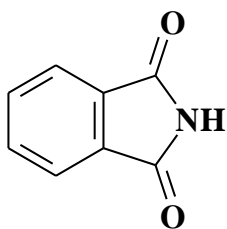
Иногда для каждого элемента предназначен отдельный детектор, причем в этом случае не имеет значения процентное соотношение различных элементов в пробе, так как детекторы элементного анализатора могут определить наличие самого малого количества одного вещества в присутствии большого количества другого. Используются инфракрасные (углерод), ультрафиолетовые (сера), хемолюминесцентные (содержание азота) детекторы и детекторы на базе кулонометрической ячейки (на хлор и при высоком содержании серы в образце), термокондуктометрические датчики, определяющие газы по теплопроводности.

В ряде случаев исследуемый газ вымывается потоком гелия и проходит через горячую металлическую медь для поглощения кислорода и перевода NO_x в N_2 , а также через химические реагенты, поглощающие CO_2 и влагу. В этом случае азот измеряется в ячейке теплопроводности.

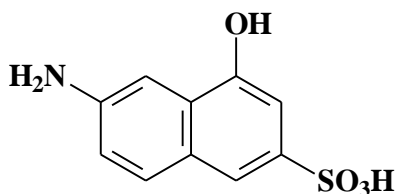
1.1.8. Вопросы для самоконтроля

1. Многообразие органических соединений; направления в производстве органических веществ; сфера применения химических методов анализа ОВ.
2. Элементный анализ (особенности различных способов разложения органических веществ).
3. Химические методы анализа (классификация, основные понятия).
4. Аналитические реакции.
5. Определение углерода и водорода (история вопроса; макрометод; микрометод Прегля; пиролизическое сжигание).
6. Определение азота (общие сведения; качественное определение азота реакцией Лассеня).
7. Количественное определение азота: метод Дюма.
8. Метод Кьельдаля, метод Тер-Мейлена, (особенности, достоинства и недостатки).
9. Определение кислорода (история вопроса; метод прямого определения кислорода; определение кислорода в ОВ, содержащих другие гетероатомы).
10. Определение серы (окислительное и восстановительное разложение; определение серы в труднолетучих и легколетучих ОВ; качественное определение серы).
11. Определение галогенов (качественное определение – проба Бейльштейна; определение галогенид-анионов с помощью аналитических реакций: фтор, хлор, бром, йод).
12. Определение галогенов – способы разложения, метод Фольгарта.
13. Определение металлов (методы обнаружения, образование комплексных соединений, гравиметрическое определение, титриметрическое определение).

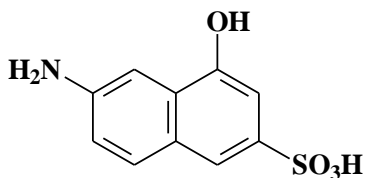
14. Предложите метод анализа данного ОВ на **азот** (указать способ разложения, записать аналитическую реакцию, отметив аналитический сигнал).



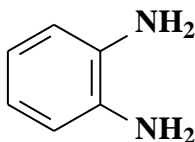
15. Предложите метод анализа данного ОВ на **азот** (указать способ разложения, записать аналитическую реакцию, отметив аналитический сигнал).



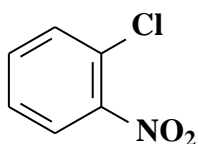
16. Предложите метод анализа данного ОВ на **серу** (указать способ разложения, записать аналитическую реакцию, отметив аналитический сигнал).



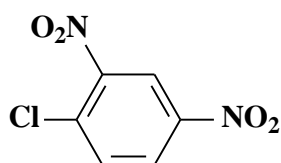
17. Предложите метод анализа данного ОВ на **азот** (указать способ разложения, записать аналитическую реакцию, отметив аналитический сигнал).



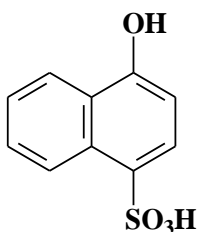
18. Предложите метод анализа данного ОВ на **азот** (указать способ разложения, записать аналитическую реакцию, отметив аналитический сигнал).



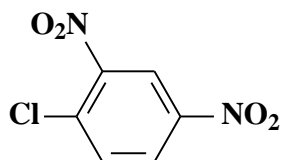
19. Предложите метод анализа данного ОБ на **азот** (указать способ разложения, записать аналитическую реакцию, отметив аналитический сигнал).



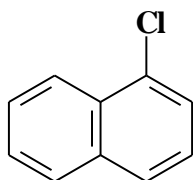
20. Предложите метод анализа данного ОБ на **серу** (указать способ разложения, записать аналитическую реакцию, отметив аналитический сигнал).



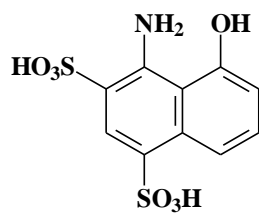
21. Предложите метод анализа данного ОБ на **хлор** (указать способ разложения, записать аналитическую реакцию, отметив аналитический сигнал).



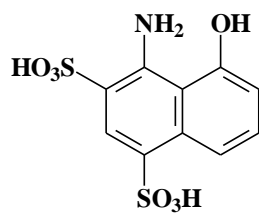
22. Предложите метод анализа данного ОБ на **хлор** (указать способ разложения, записать аналитическую реакцию, отметив аналитический сигнал).



23. Предложите метод анализа данного ОБ на **серу** (указать способ разложения, записать аналитическую реакцию, отметив аналитический сигнал).



24. Предложите метод анализа данного ОВ на *азот* (указать способ разложения, записать аналитическую реакцию, отметив аналитический сигнал).



1.2. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Как уже указывалось выше, анализ органических веществ во многом отличается от анализа неорганических веществ. Так, качественный анализ неорганических веществ основан на реакциях ионов и цель его – открытие ионов, входящих в состав данного вещества. Свойства органического соединения зависят не только от его элементного состава, но и от наличия и положения функциональных групп. Процесс определения природы последних называется *функциональным анализом*.

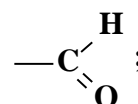
С помощью *функционального анализа* проводится отнесение вещества к определенному классу соединений, т.е. определение группировок атомов, обладающих характерной реакционной способностью, – так называемых *функциональных групп*.

Функциональные группы можно разделить на несколько типов:

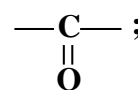
Кислородсодержащие:

а) гидроксильная группа (спиртовый и фенольный гидроксил) **-ОН;**

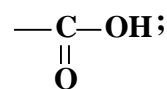
б) альдегидная группа



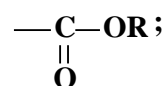
в) кето-группа



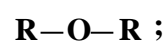
г) карбоксильная группа



д) сложноэфирная группа



е) простая эфирная группировка



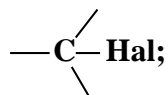
Азотсодержащие:

- а) первичная ароматическая и алифатическая аминогруппы -NH_2 ;
б) вторичная аминогруппа $\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{-}$;
в) третичная аминогруппа $\text{-}\overset{|}{\text{N}}\text{-}$;
г) амидная группа $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{-}$;
д) нитрогруппа -NO_2 ;

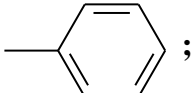
Серосодержащие:

- а) тиольная группа -SH ;
б) сульфамидная группа $\text{-SO}_2\text{-NH-}$;

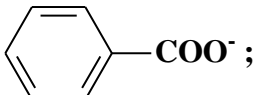
Галогенсодержащие:



Структурные фрагменты:

- а) двойная связь >C=C< ;
б) фенильный радикал  ;

Анионы органических кислот:

- а) Ацетат-ион $\text{H}_3\text{C-COO}^-$;
б) Тартрат ион $\text{^-OOC-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-COO}^-$;
в) цитрат-ион $\text{^-OOC-CH}_2\text{-}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{COO}^-}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-COO}^-$;
г) бензоат-ион:  ;

Задача функционального анализа

Определение функциональных групп является важной частью исследования органических соединений. Химические методы определения органических соединений основаны на реакциях их функциональных групп. Например, для качественного и количественного определения спиртов используют реакции, характерные для спиртовой группы, для определения альдегидов, кетонов, аминов – реакции, характерные для групп: $-\text{CHO}$, $-\text{CO}$, $-\text{NH}_2$ и т.п.

Функциональный анализ – это совокупность химических и физических методов анализа органических веществ.

Многие функциональные группы могут быть обнаружены и количественно оценены также методами ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрии, инфракрасной (ИК) спектроскопии; например, по специально разработанным диаграммам поглощения ИК-излучения функциональными группами (карты *Колтгена*) осуществляется идентификация последних, а по интенсивности поглощения производится оценка количественного их содержания.

Большинство методов функционального анализа основано на взаимодействии отдельных функциональных групп органических соединений с подходящими реагентами.

Такие реакции бывают:

- избирательными;
- ограниченно избирательными, т. е. характерны только для одной или нескольких функциональных групп.

Особой разновидностью функционального анализа считают методы, основанные на предварительном взаимодействии определяемого вещества с реагентами и определении образовавшегося продукта.

Предварительные испытания позволяют ориентировочно отнести исследуемое вещество к тому или иному классу органических соединений.

Окончательный вывод можно сделать с помощью качественных реакций обнаружения функциональных групп.

1.2.1. Определение строения углеводородного скелета

Предельные углеводороды можно отличить от других классов органических соединений по их малой реакционной способности по отношению к большинству употребляемых в лаборатории реактивов. Их идентификацию проводят на основании физических констант (т. кип., т. пл., показатель преломления).

Непредельные углеводороды этиленового ряда имеют кратную $C=C$ связь, которая обнаруживается по характерной реакции *присоединения брома*.

Непредельные углеводороды ацетиленового ряда имеют кратную $C\equiv C$ связь и по свойствам близки к соединениям с двойной связью. Поэтому для их обнаружения пригодны те же реакции присоединения брома и окисления перманганатом калия, которые, протекают с меньшей скоростью. Однако атомы водорода у ацетилена и его моноалкилзамещенных производных, могут легко замещаться на металлы с образованием окрашенных ацетиленидов.

Ароматические углеводороды

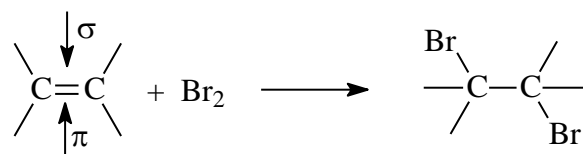
Данные соединения содержат ароматическое ядро. Для них характерно появление красно-коричневого окрашивания при проведении «формалиновой реакции». Чтобы отличить ароматические углеводороды от алифатических, можно использовать реакцию алкилирования аренов хлороформом в присутствии $AlCl_3$. Нитрование ароматического соединения сопровождается выпадением осадка или образованием нерастворимого в воде масла. Кроме того, ароматические углеводороды после нитрования можно определять полярографически.

Соединения с ненасыщенными углерод-углеродными связями чаще всего бромруют, иодируют или гидрируют. В первых двух случаях непрореагировавший Br_2 или I_2 определяют йодометрически, а при гидрировании измеряют объем поглощенного водорода. Число двойных связей можно установить по реакции присоединения солей ртути с последующим титрованием выделившейся кислоты.

Рассмотрим ряд таких реакций.

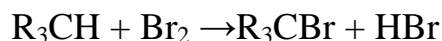
Качественные реакции на кратные углерод - углеродные связи (винил-ацетат, β -нитростирол, коричная кислота и др).

А. Реакция с бромом. Соединения, содержащие $\text{C}=\text{C}$ (или $\text{C}\equiv\text{C}$) связь, присоединяют бром по месту разрыва кратной π -связи.



По мере прибавления брома к соединению с кратной связью происходит быстрое обесцвечивание раствора. Реакцию обычно проводят в 5 % растворе четырёххлористого углерода. Следует заметить, что некоторые непредельные соединения этой реакции не дают.

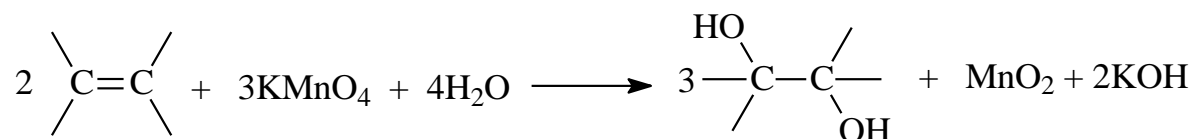
Некоторые алифатические углеводороды, не имеющие третичного атома углерода, при повышенной температуре легко вступает в реакцию замещения:



Аналогичная реакция идет при взаимодействии брома с ароматическими аминами, фенолами – при этом раствор также обесцвечивается, но сопровождается выделением бромоводорода, который не растворяется в четырёххлористом углероде и может быть обнаружен по Конго красному.

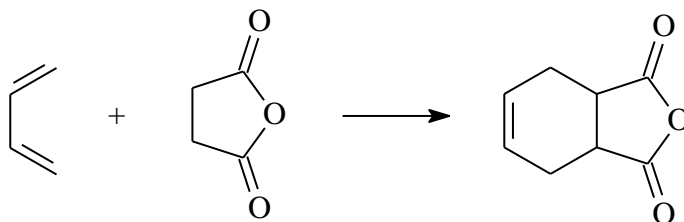
Б. Реакция с перманганатом калия (реакция Вагнера).

При добавлении раствора перманганата калия к непредельному соединению происходит обесцвечивание раствора. При этом появляется бурый осадок оксида марганца. Скорость этой реакции зависит от растворимости вещества в воде (если вещество не растворимо в воде, его растворяют в ацетоне).



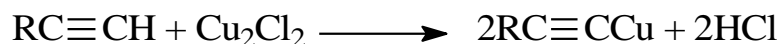
Недостатком этой реакции является положительная реакция и других классов соединений: первичные и вторичные спирты, альдегиды, тиоспирты, ароматические амины, фенолы и др.

В. Для обнаружения сопряженных диенов можно использовать реакцию диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера) с ангидридом малеиновой кислоты. При нагревании она завершается образованием кристаллического продукта присоединения:



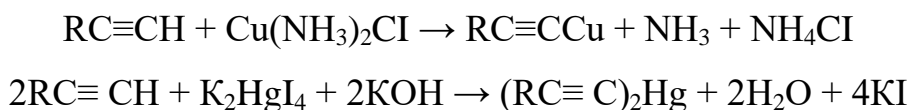
Г. Образование ацетиленидов

Атомы водорода у ацетилена и его моноалкилзамещенных производных, в отличие от этиленовых углеводородов, могут легко замещаться на металлы с образованием окрашенных ацетиленидов.



Ацетилен и его монопроизводные, наряду с бромом и перманганатом калия, можно обнаружить с помощью аммиачного раствора хлорида меди

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ и раствора Несслера (K_2HgI_4 в щелочном растворе) с образованием ацетиленидов, которые выпадают в осадок:

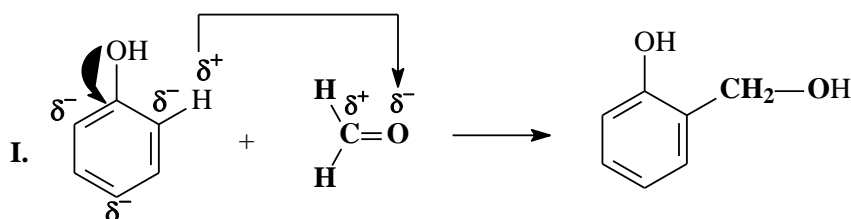


Качественные реакции на ароматические углеводороды

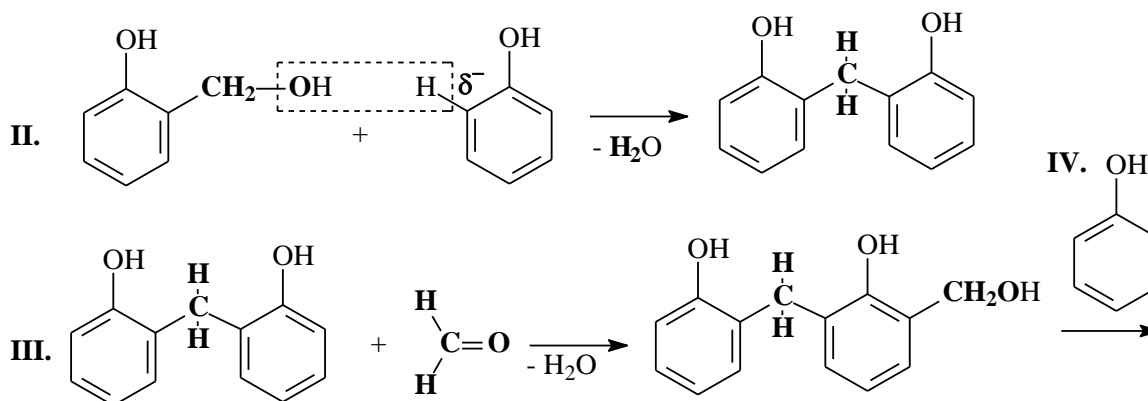
(бензол, нафталин, дифенил, хлорбензол, бромбензол)

Ароматические соединения способны давать с некоторыми веществами окрашенные комплексы, что может быть использовано для обнаружения ароматических систем. Так, взаимодействие бензола и его аналогов с хлороформом в присутствии хлорида алюминия сопровождается образованием окрашенных продуктов и служит качественной реакцией на ароматические углеводороды.

А. Формалиновая реакция



Для фенола реакция I электрофильное замещение (S_E),
для формальдегида нуклеофильное присоединение (A_N).

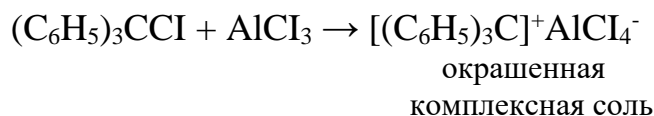
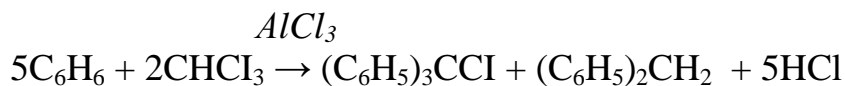
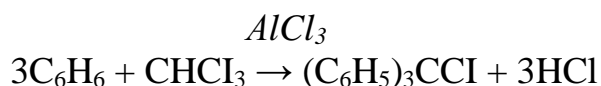


и так далее...

При добавлении к 98 % серной кислоте 10 % раствора формалина и арена наблюдается ярко-красное окрашивание. При отсутствии аренов смесь остается бесцветной или слегка желтеет.

Б. Алкилирование хлороформом в присутствии хлорида алюминия

Чтобы отличить ароматические углеводороды от алифатических, можно использовать реакцию алкилирования аренов хлороформом в присутствии $AlCl_3$. Эта реакция сопровождается образованием окрашенных продуктов. При взаимодействии бензола с хлороформом в присутствии хлорида алюминия в качестве основного продукта реакции образуется бесцветный трифенилметан, а в качестве побочного продукта – яркая красно-оранжевая соль трифенилхлорметана с хлоридом алюминия:



Дифенил в этой реакции дает пурпурную окраску, нафталин – синюю, антрацен – зеленую. Эта реакция также характерна и для обнаружения ароматических галогенпроизводных.

1.2.2. Определение активного водорода

Определение **активного водорода** в спиртах, аминах, амидах, карбоновых и сульфоновых кислотах, меркаптанах и сульфонамидах основано на их взаимодействии с реактивами Гриньяра (обычно с метилмагниййодидом; ме-

тод Церевитинова) или с LiAlH_4 и измерении объема выделившегося метана или водорода соответственно. Активный водород в ацетилене и его гомологах определяют по реакции с солями Ag(I) , Hg(I) или Cu(I) с последующим титрометрическим определением выделившихся кислот.

1.2.3. Кислородсодержащие соединения

Гидроксилсодержащие соединения

К ним относятся алифатические спирты, фенолы, нафтолы, углеводы и другие соединения. Гидроксипроизводные могут реагировать с разрывом связей O-H или C-OH . Для обнаружения гидроксигрупп в органических веществах используют различные реакции.

А. Образование алкоголятов и фенолятов

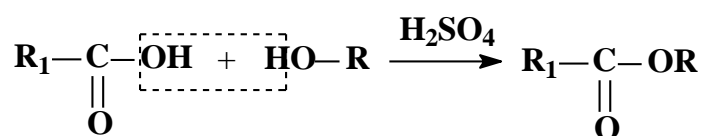
Спирты и фенолы довольно легко взаимодействуют с металлическим натрием с выделением водорода и образованием алкоголятов и фенолятов.

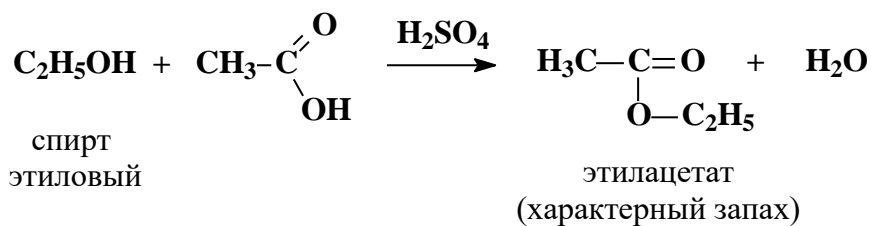


В реакциях по гидроксильной группе (кислотные свойства) спирты располагаются по убыванию реакционной способности в ряду: первичные \geq вторичные \geq третичные. В реакциях второго типа (основные свойства) более активными являются третичные спирты.

Б. Получение сложного эфира

Спирты в присутствии концентрированной серной кислоты образуют с органическими кислотами сложные эфиры. Низкомолекулярные эфиры имеют характерный запах, высокомолекулярные – определённую температуру плавления:





По окончании взаимодействия спирта с уксусной кислотой реакционную массу разбавляют водой. При этом сложный эфир всплывает в верхнем слое.

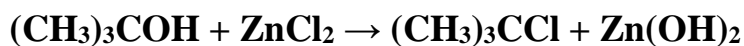
Также применяют ацилирование с помощью уксусного, фталевого или пиромеллитового ангидридов, избыток которых оттитровывают. Можно использовать хлорангидриды кислот.

В. Реакция с хлоридом цинка (проба Лукаса)

Позволяет отличить первичные, вторичные и третичные спирты по различной подвижности гидроксигруппы в реакции спиртов с раствором ZnCl_2 в концентрированной соляной кислоте. Концентрированная соляная кислота при взаимодействии со спиртами способна замещать гидроксильную группу с образованием нерастворимых в воде хлористых алкилов:

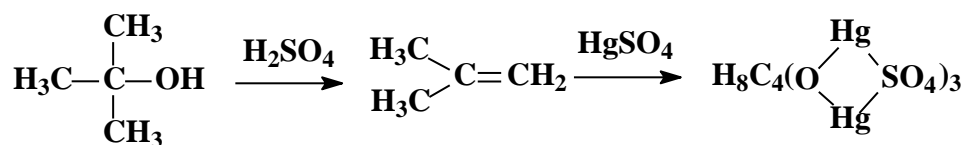


Третичные спирты реагируют с хлоридом цинка с образованием нерастворимых в воде галогенпроизводных. Третичные спирты реагируют с большей скоростью (в течение 5 мин), первичные взаимодействуют только при продолжительном нагревании или стоянии, вторичные занимают промежуточное положение.



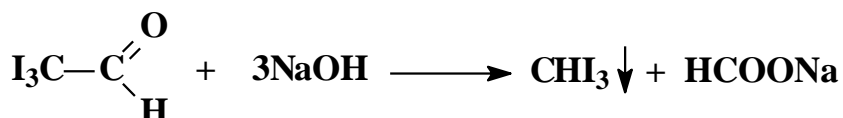
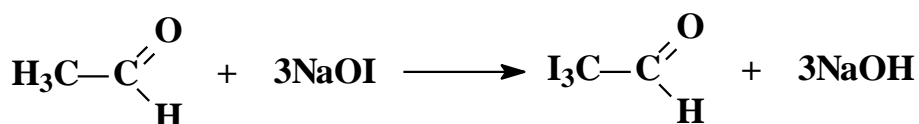
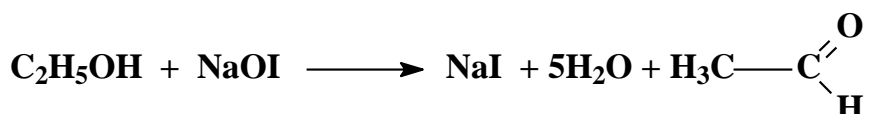
Г. Реакция Дениже (на третичные спирты)

Третичные спирты легко дегидратируются концентрированной серной кислотой. Образующиеся при этом олефины дают желтые или красные осадки с ионами ртути.

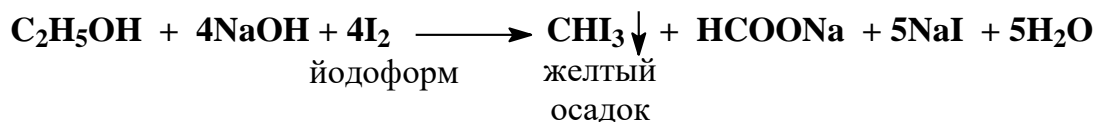


Д. Реакция окисления

Спирты окисляются до альдегидов при добавлении окислителей (дихромата калия, йода).

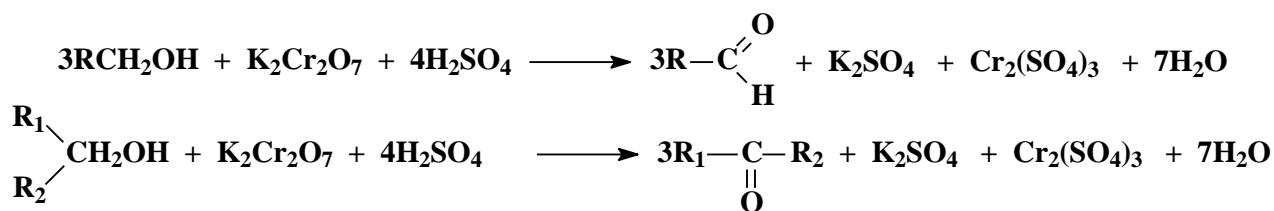


Суммарное уравнение реакции:



Е. Окисление хромовой смесью

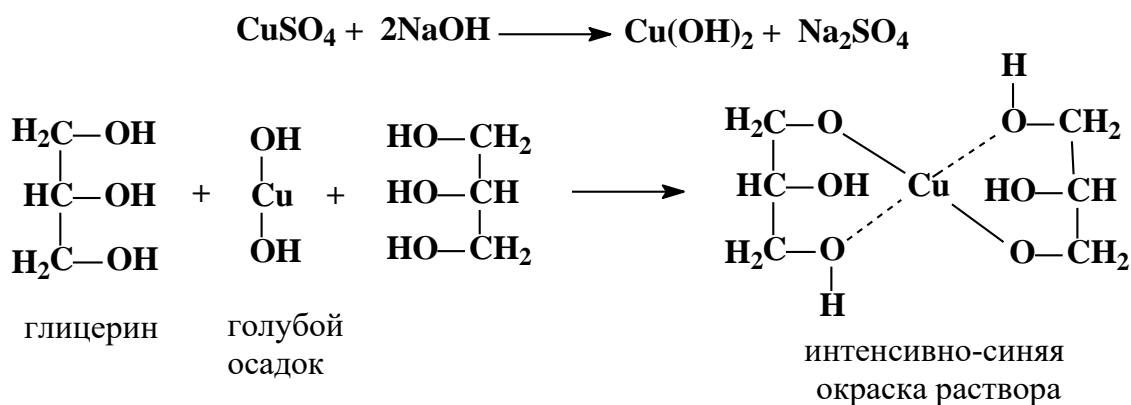
Используют для различия первичных, вторичных и третичных спиртов. Первичные при этом дают альдегиды, вторичные – кетоны, при этом цвет смеси изменяется от оранжевого до зеленого. Если полученный дистиллят восстанавливает раствор Фелинга, то карбонильное соединение представляет собой альдегид – и спирт является соответственно первичным, если не восстанавливает раствор Фелинга, то карбонильное соединение является кетоном, а спирт вторичным:



Третичные спирты хромовой кислотой не окисляются, но дают эфиры хромовой кислоты, окрашенные в желтый или винно-красный цвет.

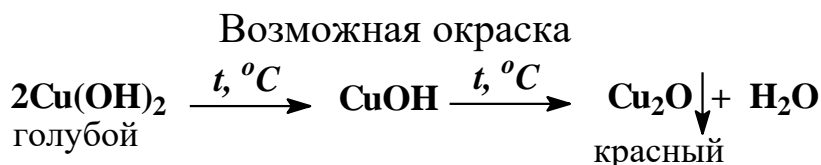
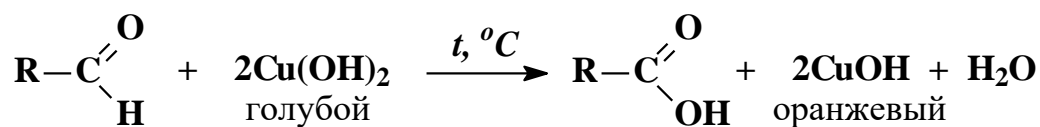
Ж. Реакция на многоатомные спирты с гидроксидом меди (II)

Многоатомные спирты (глицерин и др.) образуют с раствором сульфата меди а в щелочной среде хелатные соединения синего цвета:



3. Ксантогеновая проба

Хорошая реакция на спиртовой гидроксил. В присутствии спирта возникает ксантогенат меди коричневого цвета:



Обнаружение фенолов и енолов

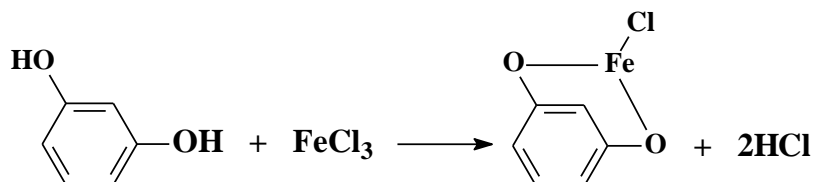
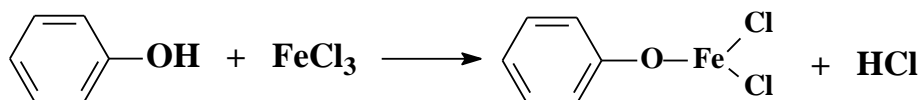
(фенол, резорцин, гидрохинон, салициловая кислота, ацетоуксусный эфир)

1. Гидроксигруппы в фенолах обычно титруют растворами основания в неводной среде. Поскольку фенолы легко бромруются и сочетаются с солями диазония, поэтому фенолы оттитровывают растворами Br_2 или солей диазония либо приливают к исследуемому раствору бромид-броматную смесь, избыток которой устанавливают йодометрически.

2. Реакция с раствором хлорида железа (III)

Большинство фенолов и енолов в нейтральной среде в водных или спиртовых растворах образуют интенсивно окрашенные комплексные соли с хлоридом железа (III). Для *одноатомных фенолов* обычно появляется фиолетовая или синяя окраска; для *двухатомных фенолов* появляется зеленая, в случае пирокатехина, резорцина и гидрохинона – черно-фиолетовая и желтая соответственно.

Это объясняется образованием катионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{OFe}^{2+}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Fe}^+$ и др.

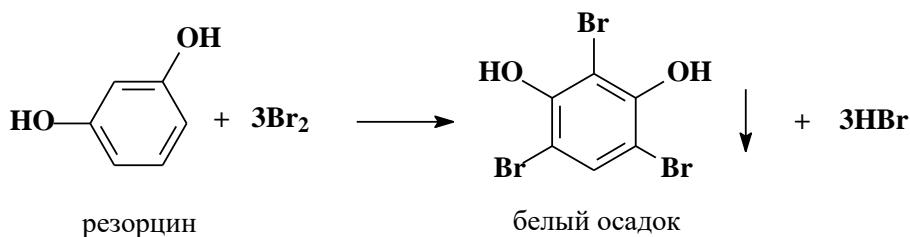


Для некоторых фенолов она может быть красной или зеленой. В опытах с енолами окраска оказывается более яркой, если вещество растворено не в воде, а в спирте или другом органическом растворителе. Цветная реакция фенолов менее отчетлива в спирте, чем в воде, особенно чувствительна в хлороформе.

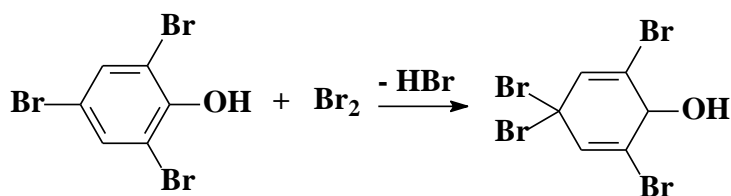
3. Реакция присоединения брома

При прибавлении «бромной воды» к водному раствору фенола наблюдается исчезновение окраски брома и образование белого осадка бромза-

щенных вследствие протекания реакции замещения подвижного атома водорода в *орто*- и *пара*-положениях:

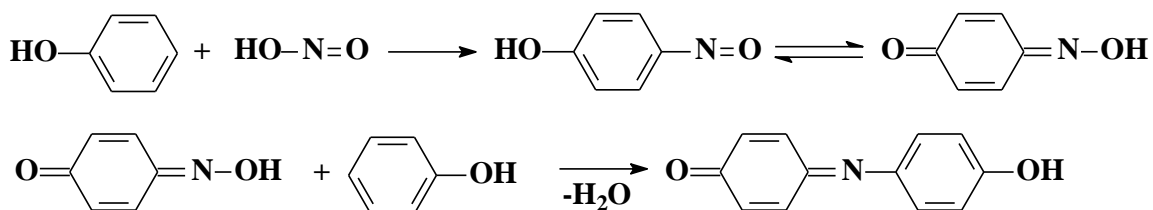


При действии избытка бромной воды трибромфенол окисляется далее до окрашенного в желтый цвет продукта – 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиенона:



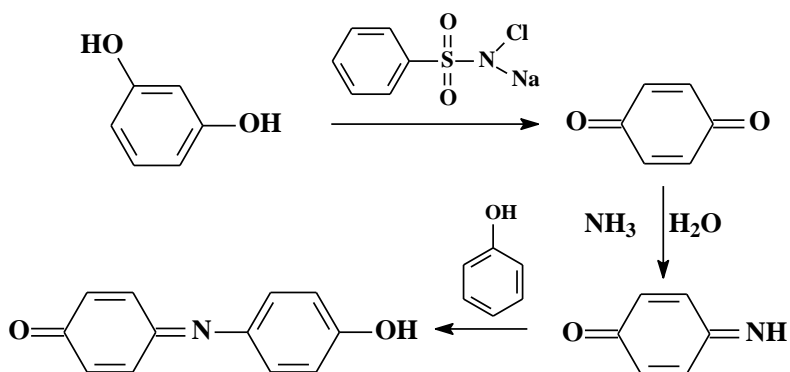
4. Реакция с азотистой кислотой (реакция Либермана)

Большинство фенолов, не имеющих заместителей в *пара*-положении, взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием *n*-нитрозофенолов, которые в присутствии концентрированной серной кислоты конденсируются с избытком фенола и образуют интенсивно окрашенные продукты реакции (красный, зелёный, красно-коричневый). Фенол конденсируется с нитрозофенолом и дает окрашенное соединение – индофенол:



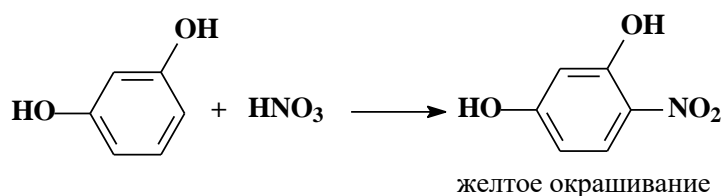
5. Реакция с хлорамином

При взаимодействии фенолов с хлорамином и аммиаком образуется индофенол, окрашенный в различные цвета: сине-зелёный (фенол), буровато-жёлтый (резорцин) и др.



6. Реакция с азотной кислотой

Реакция основана на способности фенолов нитроваться за счёт замещения подвижного атома водорода в *орто*- и *пара*-положениях. Нитропроизводные окрашены в жёлтый цвет:



7. Реакция со щелочью

Этот метод позволяет отличить фенолы от спиртов. Фенолы растворяются в разбавленном растворе гидроксида натрия вследствие образования растворимых в воде фенолятов. Спирты со щелочью не реагируют, поэтому нерастворимые в воде спирты не растворяются в щелочи.

Реакции, характерные для нафтолов

1. Образование нафтолятов.

Нафтолы плохо растворимы в воде, зато растворяются в растворе щелочи, проявляя кислотные свойства.

2. Реакция с раствором хлорида железа (III).

В пробирку помещают несколько кристаллов нафтола, вносят 1 мл этилового спирта и 1–2 капли 1 % раствора хлорида железа (III). В реакционной

смеси, содержащей α -нафтол, образуется фиолетовое окрашивание, а затем выпадают хлопья темно-фиолетового цвета.

В пробирке с β -нафтолом развивается желто-зеленое окрашивание и выпадает белый осадок.

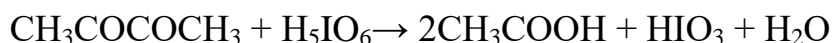
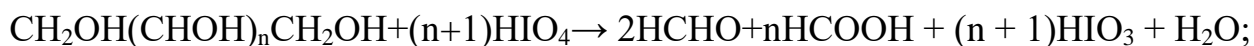
3. Окисление.

В пробирку помещают несколько кристаллов исследуемого вещества и добавляют 0,5 мл этанола. К полученному спиртовому раствору приливают 0,5 мл 5 % раствора карбоната натрия и перемешивают. Затем в пробирку постепенно добавляют раствор перманганата калия. Фиолетовая окраска исчезает, и выпадает осадок оксида марганца (IV).

Гидроксизамещенные углеводороды можно определять окислением периодатом натрия и последующим титрованием избытка окислителя или образующихся кислот. Разработаны многочисленные разновидности этого метода (например, *реакция Малапрада*).

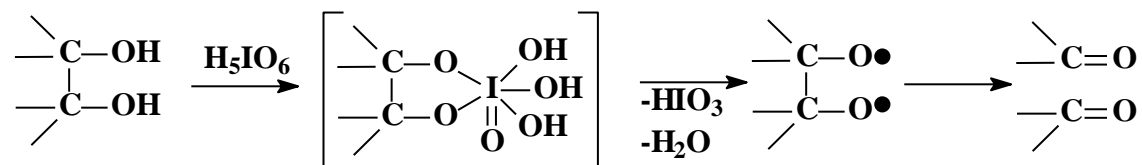
Реакция Малапрада.

Селективное окисление йодной кислотой (используют ее дигидрат H_5IO_6 или периодаты KIO_4 и $\text{K}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ в кислой среде) органических соединений с вицинальными OH -группами протекает с разрывом связи между соседними гидроксилсодержащими атомами C и образованием альдегидов и карбоновых кислот. Аналогично окисляются α -гидроксикетоны, α -дикетоны, α -аминоспирты, α -диамины и другие соединения с вицинальными функциональными группами:



Одноатомные спирты, кетоны и альдегиды в условиях реакции Малапрада не окисляются!

Реакцию Малапрада проводят при комнатной температуре или при охлаждении в слабокислых, нейтральных или слабощелочных водных и водно-органических растворах. Окисление диолов происходит по схеме:



Анализ **алкоксисоединений** заключается во взаимодействии анализируемого вещества с иодистоводородной кислотой с образованием алкилиодидов, которые определяют гравиметрически (в виде AgI) или титриметрически (иодометрия, кислотнo-основное титрование). Аналогично можно определять и сложные эфиры карбоновых кислот. Для идентификации C1-C4-алкоксигрупп образующиеся алкилиодиды превращают в четвертичные аммониевые соединения, которые анализируют методами тонкослойной или бумажной хроматографии.

Карбонильные соединения

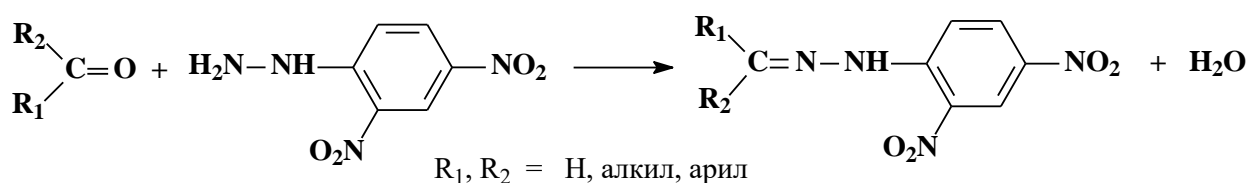
Качественные реакции карбонильных соединений связаны с их способностью вступать в различные реакции замещения и присоединения. Альдегиды и кетоны ведут себя в этих реакциях почти одинаково. В некоторых случаях, существует, однако, различие в скорости протекания реакций.

Для определения **карбонильных соединений** (альдегидов и кетонов) наиболее часто применяют оксимирование, т. е. их превращение в оксимы при взаимодействии с гидрохлоридом гидроксиламина, выделившийся в результате реакции HCl оттитровывают раствором щелочи (конечную точку титрования устанавливают с помощью индикатора или потенциометрически). Существует большое число модификаций этого метода. Альдегиды можно определять также по реакции с бисульфитом натрия с последующим кислотнo-основным титрованием. Реже используют окисление альдегидов ионами Ag^+ , реакцию с гидразинами и образование оснований Шиффа.

Реакции, общие для альдегидов и кетонов

1. Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином используется для идентификации альдегидов и кетонов и их количественного анализа. В этой реакции образуются замещенные фенилгидразоны, плохо растворимые в воде, поэтому обнаружение карбонильных соединений можно проводить в разбавленных водных растворах.

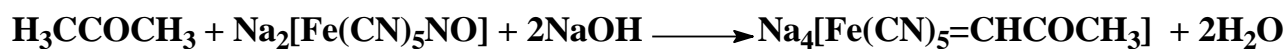
Появление желтого или красного осадка указывает на присутствие карбонильной группы.



Испытуемое вещество или его спиртовой раствор, взятый в небольшом количестве, встряхивают с динитрофенилгидразином, растворяют в концентрированной соляной кислоте и разбавляют водой. По необходимости раствор охлаждают или, наоборот, нагревают. Наблюдают выделение желтого или красного осадка. Осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают при комнатной температуре, определяют температуру плавления и сравнивают ее с табличными данными.

2. Реакция с нитропруссидом натрия

В реакцию с нитропруссидом натрия ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$) вступают все альдегиды и кетоны, имеющие рядом с карбонилем группу CH или CH_2 . При этом раствор окрашивается в красный цвет.

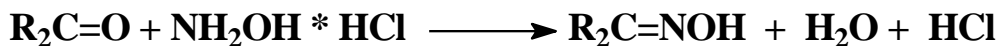


В пробирку наливают 1 мл воды и добавляют 2–3 капли исследуемого вещества, а затем – 1 мл 0,5 % раствора нитропрусида натрия ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) в воде. После приливания нескольких капель 1М раствора гидроксида натрия, смесь принимает красно-фиолетовую окраску. Наиболее яркую окраску дают кетоны. Ароматические карбонильные соединения, в ко-

торых карбонильная группа связана с незамещенным ароматическим ядром, не дают этой реакции.

3. Реакция с гидроксиламином

При действии гидрохлорида гидроксилamina на карбонильное соединение образуется оксим и выделяется хлороводород:

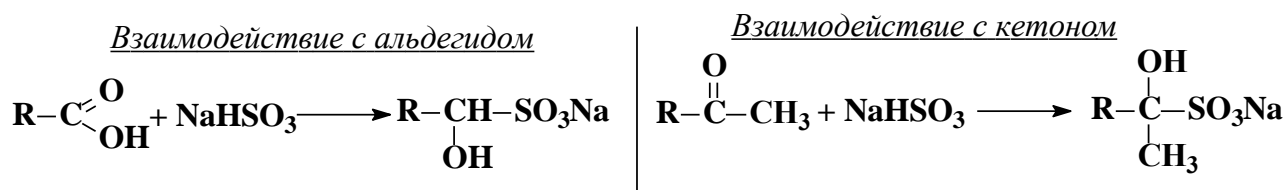


Изменение pH среды можно обнаружить по изменению окраски индикатора, например, метилового оранжевого.

Появление розовой окраски на холоду или при нагревании указывает на присутствие карбонильного соединения. Но нужно помнить, что реакция между карбонильным соединением и гидроксиламином обратима, и поэтому следует заботиться о том, чтобы оксимы по возможности не приходили в соприкосновение с сильнокислотными растворами, иначе оксим может перейти обратно в первоначальное состояние.

4. Реакция с гидросульфитом натрия

Альдегиды и алифатические метилкетоны реагируют с гидросульфитом натрия с образованием хорошо кристаллизующихся гидросульфитных соединений, которые являются натриевыми солями 1-оксисульфокислот:



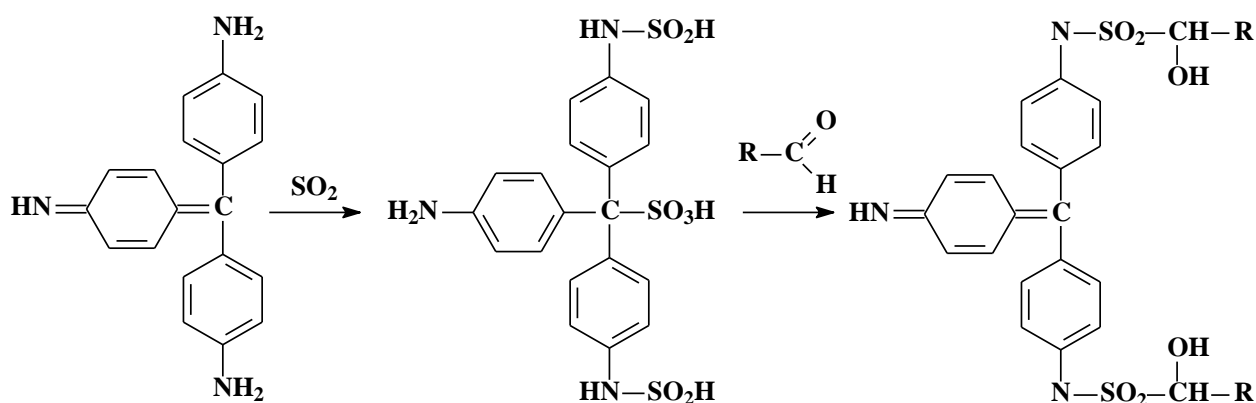
Реакции, характерные только для альдегидов

1. Реакция с фуксинсернистой кислотой

Водный раствор фуксинсернистой кислоты (реактив Шиффа) служит для качественного обнаружения альдегидов. При добавлении к раствору *пара*-фуксина водного раствора оксида серы (IV) или пропускании газообразно-

го SO_2 образуется фуксинсернистая кислота, не имеющая окраски. Эта кислота с альдегидами RCHO образует хиноидный краситель малинового цвета.

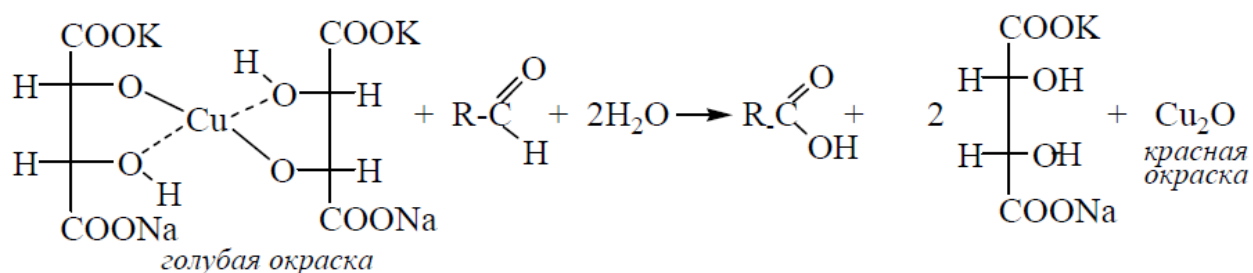
В пробирку наливают 1 мл бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют несколько капель исследуемого вещества. Наблюдают появление фиолетово-пурпурной окраски. Некоторые кетоны и ненасыщенные соединения вызывают частичное появление окраски, поэтому возникновение слабой розовой окраски не считается положительной пробой.



Не дают окраски некоторые ароматические оксиальдегиды и глиоксаль.

2. Реакция с фелинговой жидкостью

Альдегиды – сильные восстановители, восстанавливают соединения меди (II) до меди (I), сами при этом окисляются до соответствующих карбоновых кислот. В качестве реактива, содержащего ионы Cu^{2+} , применяется реактив Фелинга.

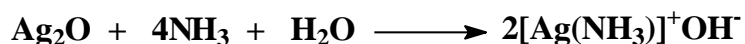


Реактив Фелинга готовят перед употреблением, смешивая два раствора сульфата меди и щелочной раствор Сегнетовой соли (натриевые и калиевые соли винной кислоты). При сливании растворов образуется гидроксид меди,

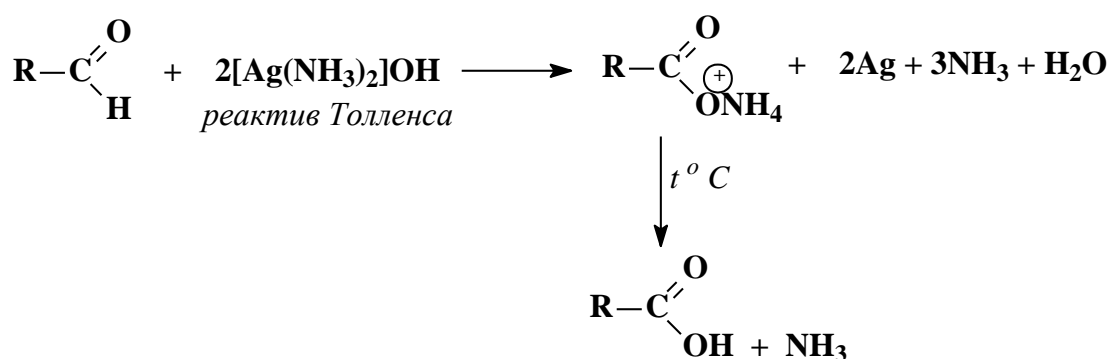
который с Сегнетовой солью дает комплексное соединение типа гликолята меди. Ароматические альдегиды эту реакцию не дают.

3. Реакция с реактивом Толленса (реакция «серебряного зеркала»)

Все альдегиды восстанавливают аммиачный раствор окиси серебра. Оксид серебра Ag_2O в присутствии избытка аммиака переходит в раствор в виде аммиачного комплекса:



Альдегиды, легко окисляясь, восстанавливают соединения серебра в щелочной среде до металлического серебра. Аналогичная реакция протекает и с аммиачным раствором нитрата серебра:



Выделившееся серебро оседает на стенках пробирки в виде зеркала. Эту реакцию дают некоторые ароматические амины, многоатомные фенолы и diketоны. В случае бензальдегида, ароматического альдегида можно к реакционной смеси добавить каплю разбавленной щелочи для ускорения реакции.

Хиноны восстанавливают хлоридом Ti(III) или сульфатом V(II) ; избыток восстановителя определяют титриметрически, также их можно определять также йодометрически.

Карбоксилсодержащие соединения

Карбоновые кислоты легко определить по их растворимости в щелочах, карбонатах и бикарбонатах и по их кислотности (проба на лакмус). Но кис-

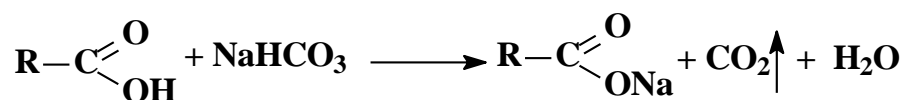
лую реакцию дают и некоторые другие органические соединения, например, фенолы. Поэтому для определения **карбоновых кислот** и их солей наиболее часто применяют кислотно-основное титрование в неводных средах.

Для анализа производных **карбоновых кислот** разработано большое число методов. Ангидриды после их гидролиза до кислот титруют растворами щелочей. В случае анализа смеси кислоты и ее ангидрида кислотно-основным титрованием определяют сумму обоих веществ, а затем проводят реакцию ангидрида с морфолином или анилином и оттитровывают выделившиеся кислоты. В последнем случае можно также определять избыток основания титрованием раствором соляной кислоты. Аналогично определяют галогенангидриды или их смеси с кислотами. При этом вместо реакции с аминами часто используют взаимодействие галогенангидрида со спиртом с последующим отдельным титрованием свободной карбоновой кислоты и выделившейся галогеноводородной кислоты раствором щелочи.

Для обнаружения *карбоновых кислот* используют их кислотные свойства.

1. Реакция на лакмус. Карбоновые кислоты окрашивают синюю лакмусовую бумажку в красный цвет. Использование универсальной индикаторной бумаги дает более точное значение *pH* среды. Следует иметь в виду, что и другие органические соединения, не содержащие карбоксильную группу, также дают кислую реакцию на лакмус (сульфо-кислоты, тиофенолы, нитрофенолы, оксипиримидины и другие).

2. Реакция с бикарбонатом натрия. При добавлении к раствору бикарбоната натрия исследуемого вещества выделяется углекислый газ, что может являться доказательством наличия карбоксильной группы. Углекислый газ вытесняют из бикарбоната натрия также ди- и тринитрофенолы, сульфо-кислоты, барбитуровая кислота.

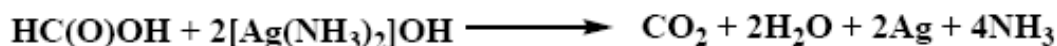


3. Получение сложного эфира (как для гидроксилсодержащих соединений). В качестве спирта в этой реакции рекомендуется использовать изоамиловый спирт.

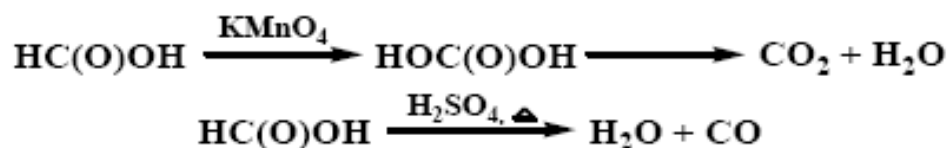
Идентификация некоторых отдельных кислот

Муравьиная кислота, первый представитель гомологического ряда кислот, обладает особыми свойствами.

Муравьиная кислота и ее соли, подобно альдегидам, легко вступают в реакции окисления. Обнаружить муравьиную кислоту можно при помощи реакций, характерных для альдегидов, в частности реакции «серебряного зеркала». Муравьиная кислота выделяет из аммиачного раствора оксида серебра металлическое серебро, сама при этом окисляется до угольной кислоты, которая распадается на воду и углекислый газ.



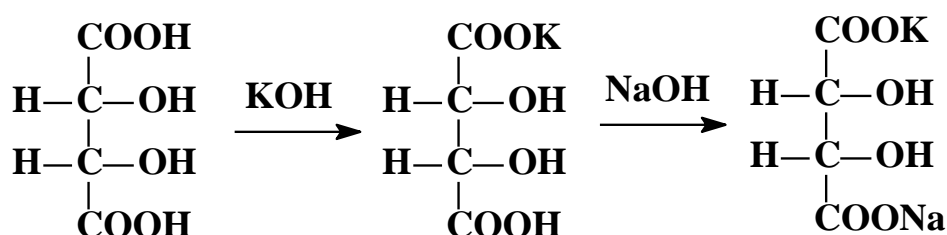
Также она обесцвечивает раствор KMnO_4 , а при нагревании с концентрированной H_2SO_4 образует CO .



Уксусная кислота. К раствору, содержащему уксусную кислоту, прибавляют 2 капли раствора FeCl_3 и 1 мл изоамилового спирта. Пробирку сильно встряхивают, дают смеси расслоиться. Слой изоамилового спирта должен остаться бесцветным; он окрашивается в красно-бурый цвет в присутствии других кислот, например, пропионовой.

Щавелевая кислота. К водному раствору прибавляют немного ацетата натрия, а затем раствор CaCl_2 – выпадает белый мелкокристаллический осадок щавелевокислого кальция. Щавелевая кислота окисляется перманганатом калия в кислой среде с выделением CO_2 (проба с баритовой водой).

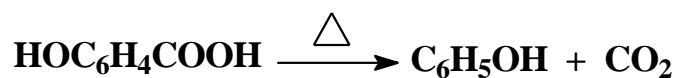
Винная кислота. К раствору кислоты прибавляют 0,5 н. раствор KOH – при потирании палочкой выпадает белый осадок кислой соли винной кислоты; при добавлении 10 % раствора NaOH осадок исчезает – образуется средняя соль, которая хорошо растворяется в воде:



При добавлении раствора CuSO_4 к средней калиево-натриевой соли винной кислоты (Сегнетова соль) получается фелингова жидкость – синее окрашивание.

Бензойная кислота растворяется в горячей воде, возгоняется.

Салициловая кислота дает с раствором FeCl_3 фиолетовое окрашивание, окисляется перманганатом калия, обесцвечивает бром, растворенный в CCl_4 . При термораспаде наблюдается образование фенола и CO_2 :

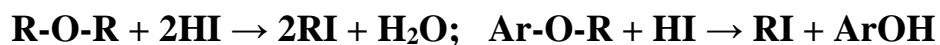


Сульфаниловая кислота диазотируется при взаимодействии с азотистой кислотой, давая соль диазония, которая в растворе сочетается с 2-нафтолом с образованием красно-оранжевого окрашивания.

При прибавлении раствора брома к раствору сульфаниловой кислоты в горячей воде образуется осадок триброманилина.

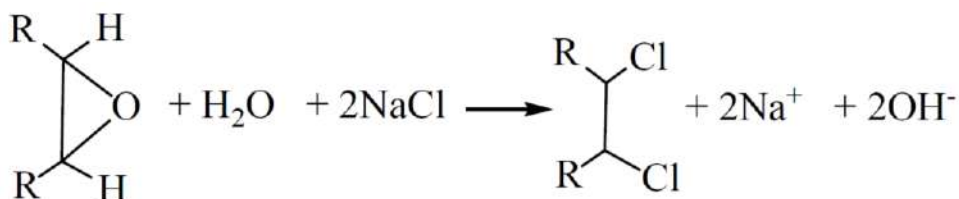
Простые эфиры

Характерная для простых эфиров связь C-O-C разрушается при нагревании простых эфиров с концентрированной иодистоводородной кислотой.



Обычно принадлежность к классу простых эфиров определяется на основании отрицательных проб на другие кислородосодержащие функциональные группы. Алифатические простые эфиры можно отличить от эфиров и фенолов Ar-O-R по растворимости в холодных концентрированных серной или соляной кислотах. Алифатические эфиры образуют с кислотами оксониевые соединения.

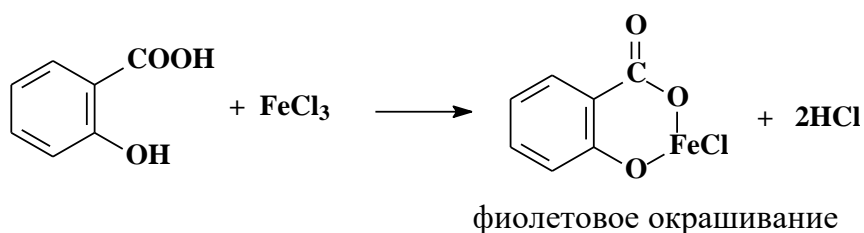
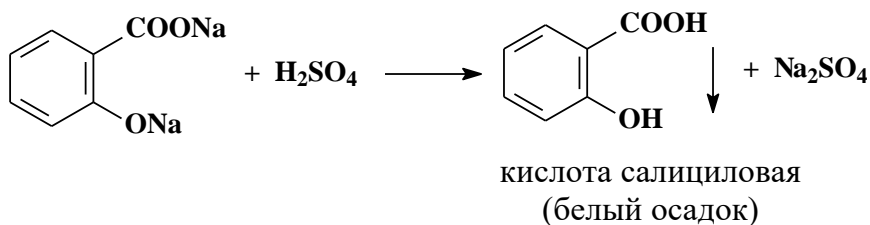
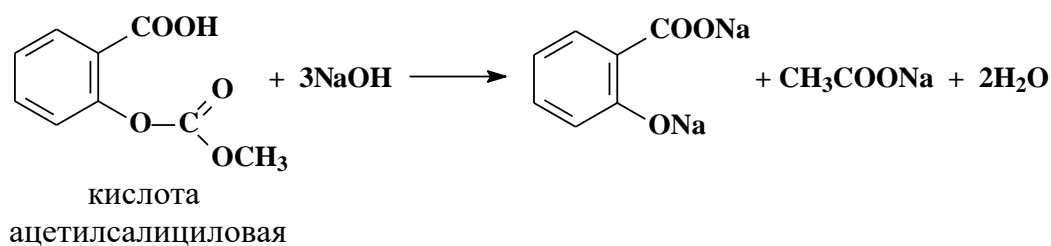
α -Оксиды легко реагируют с хлором (Cl^{\cdot}), и при взаимодействии с раствором хлорида натрия появляется щелочная реакция, которую можно обнаружить по фенолфталеину:



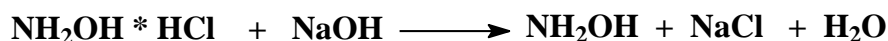
Если добавить к раствору α -оксида хлорид магния или хлорид железа, выпадает осадок гидроксида металла.

Сложные эфиры

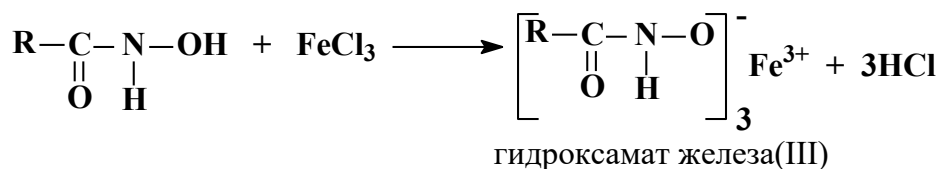
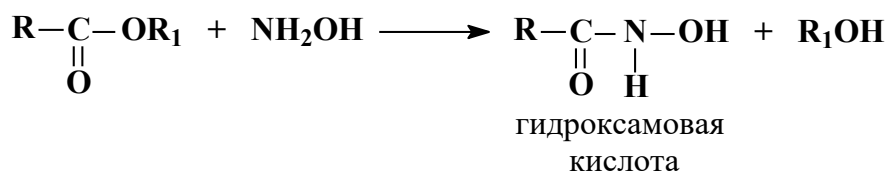
Органические вещества, содержащие в своей структуре сложноэфирную группу, подвергают кислотному или щелочному гидролизу с последующей идентификацией кислот (или солей) и спиртов:



Часто определение **сложных эфиров карбоновых кислот** проводят гидролизом раствором щелочи, избыток которой оттитровывают раствором кислоты. Малые количества сложных эфиров обычно определяют спектрофотометрически в виде Fe(III)-солей гидроксамовых кислот, образующихся при взаимодействии сложных эфиров с гидроксиламином.



гидроксилламин
гидрохлорид



Реакция основана на щелочном гидролизе сложного эфира. При гидролизе в щелочной среде в присутствии гидроксилламина гидрохлорида образуются гидроксамовые кислоты, которые с солями железа(III) дают гидроксаматы.

ты железа красного или красно-фиолетового цвета. Гидроксаматы меди(II) – осадки зелёного цвета. Эту же реакцию дают галогенангидриды и ангидриды кислот.

1.2.4. Азотсодержащие соединения

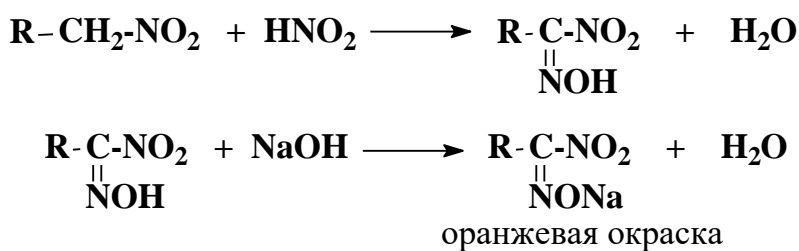
Для определения азотсодержащих органических веществ предложено большое число методов. Соединения, способные восстанавливаться (нитро-, нитрозо-, азосоединения), определяют титано- или ванадатометрически: добавляют избыток раствора соли Ti(III) или V(II) и непрореагировавший восстановитель оттитровывают раствором соли Fe(III).

Нитросоединения

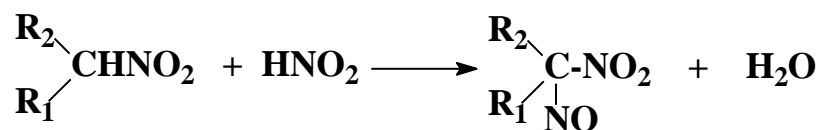
Качественные реакции нитросоединений основаны на различном отношении первичных, вторичных и третичных нитросоединений к азотистой кислоте или на способности первичных и вторичных нитросоединений образовывать аци-форму.

А. Действие азотистой кислоты является характерной качественной реакцией на первичные и вторичные нитросоединения.

Первичные алифатические нитросоединения дают с азотистой кислотой нитроловые кислоты, соли которых окрашены в кроваво-красный цвет:



Вторичные алифатические нитросоединения образуют с азотистой кислотой так называемые псевдонитролы (нитрозонитросоединения), растворы которых в органических растворителях имеют бирюзовую окраску:



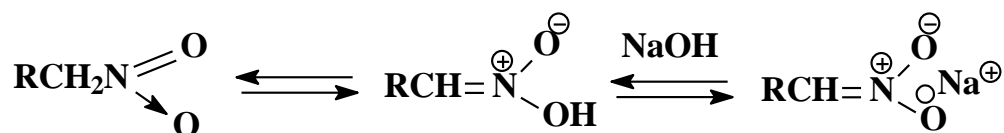
бирюзовая окраска

Третичные алифатические нитросоединения с азотистой кислотой не реагируют.

Ароматические нитросоединения сначала восстанавливаются в ароматические амины, затем их диазотируют и сочетают с 2-нафтолом.

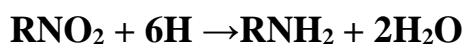
Б. Реакция аци-нитросоединений с хлоридом железа(III)

Первичные и вторичные алифатические нитросоединения при встряхивании с концентрированным раствором едкого натра при охлаждении превращаются в натриевые соли **аци-формы** нитросоединений.



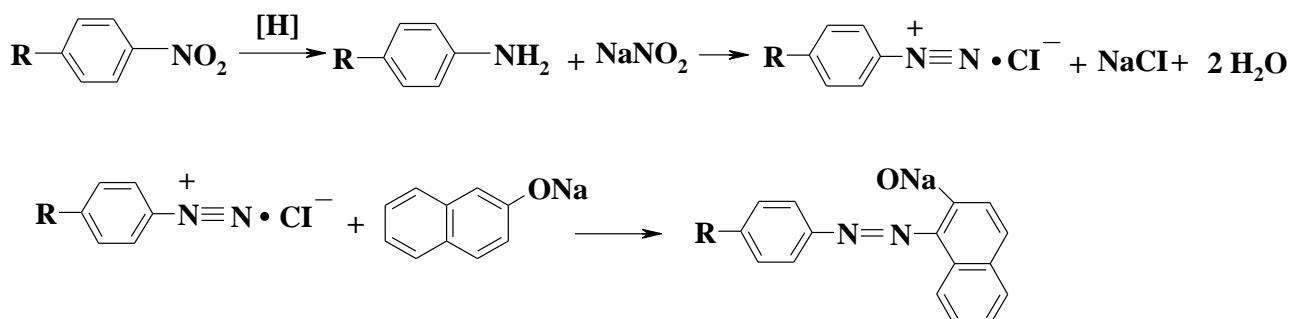
В. Восстановление нитросоединений

В реакцию восстановления вступают все нитросоединения с образованием первичных аминов. Если образуются летучие амины, то их можно обнаружить по изменению окраски индикаторной бумажки:



Алифатические нитросоединения также проявляют основные свойства, которые можно обнаружить по изменению цвета лакмусовой бумажки (синий цвет).

Ароматические нитросоединения обнаруживают после восстановления их в амины при помощи реакций, характерных для аминопроизводных (например, диазотирование – азосочетание), которые будут рассмотрены далее.



Г. Обнаружение ароматических нитросоединений

Нагревают до кипения смесь фенола, воды и КОН; после прибавления ароматического нитросоединения появляется коричнево-красная окраска.

Аминопроизводные

Амины – органические основания, амины жирного ряда имеют основную реакцию на лакмус. Почти все амины образуют соли с кислотами, особенно рекомендуется получать их в случае третичных аминов. По-разному относятся первичные, вторичные и третичные алифатические и ароматические амины к азотистой кислоте. С ацилирующими реагентами амины образуют кристаллические продукты. Ароматические амины являются слабыми основаниями, так как неподелённая электронная пара азота смещена в сторону бензольного ядра. В результате способность атома азота присоединять протон уменьшается.

Методы определения аминов

1. Титрование растворами кислот (обычно HClO_4) в неводной среде. Этот метод часто позволяет отдельно определять органические и неоргани-

ческие основания в смесях, а также органические основания разной силы при совместном присутствии. В случае анализа смесей первичных, вторичных и третичных аминов чаще всего применяют титрование раствором HClO_4 в неводной среде исходной смеси (титруются все амины), смеси после ацилирования уксусным ангидридом (титруются только третичные амины) и смеси после обработки ацетилацетоном или салициловым альдегидом (титруется сумма вторичных и третичных аминов).

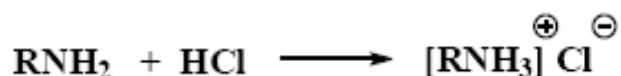
Для определения *первичных ароматических аминов* часто используют титрование в кислой среде, сопровождающееся образованием диазосоединения. При микроанализе первичных ароматических аминов образовавшиеся диазосоединения обычно подвергают сочетанию с соответствующими азосоставляющими и определяют образовавшийся краситель спектрофотометрически. Для определения образовавшихся солей арилдиазония раствором анализируемого вещества титруют навески азосоставляющей (3-метил-1-фенил-5-пиразолона, *m*-фенилендиамина и др.) или прибавляют к анализируемому раствору раствор азосоставляющей, избыток которой оттитровывают раствором NaNO_2 в кислой среде. В случае анализа диазосоединений возможно также применение газометрического анализа, основанного на разложении исследуемого соединения с выделением N_2 , объем которого измеряют. Иногда, как и в случае анализа аминов, диазосоединения определяют по реакции сочетания с последующим спектрофотометрическим определением образовавшегося красителя.

Аналогичное титрование *вторичных аминов* приводит к их N-нитрозированию и также применяется в анализе.

2. Амины можно определять, подобно гидроксипроизводным, по реакции их *ацилирования*.

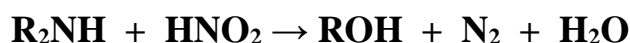
3. Реакция между аминогруппой и нафталинсульфохлоридом позволяет определять амины *флуориметрически*.

4. Образование солей. Исследуемую пробу обрабатывают разбавленной HCl. Если при этом вещество, не растворимое в воде, перейдет в раствор, то в исследуемой пробе присутствует амин.

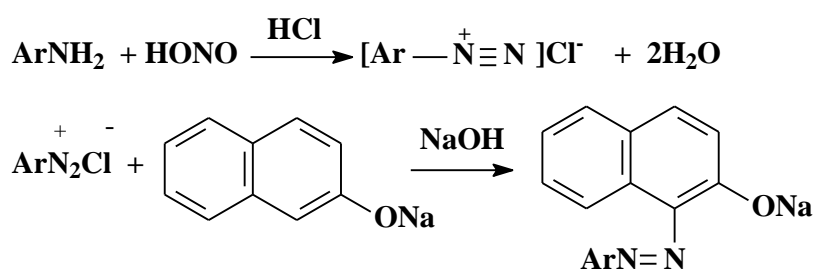


5. Реакция с азотистой кислотой

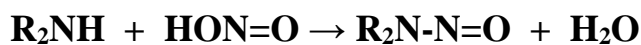
Первичные алифатические амины при действии азотистой кислоты выделяют азот (проба не вполне надежна, т.к. HNO_2 разлагается с образованием NO и NO_2).



Первичные ароматические амины при действии HNO_2 дают соли диазония, которые в растворе сочетаются с 2-нафтолом и дают оранжевое или оранжево-красное окрашивание, что доказывает присутствие ароматического амина:

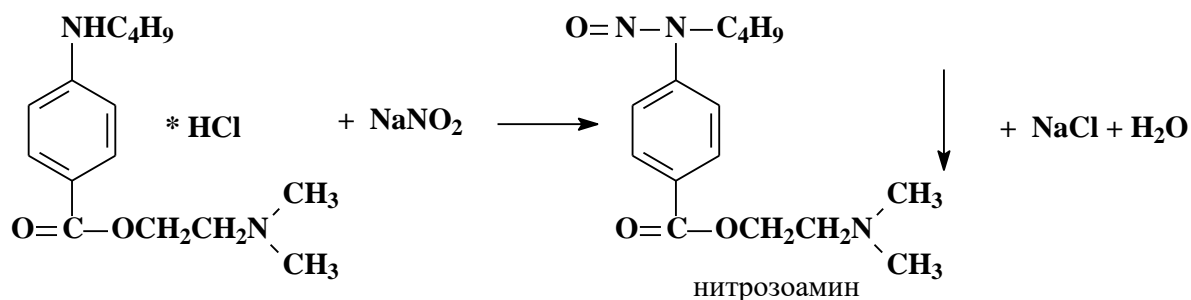


Вторичные алифатические и ароматические амины с азотистой кислотой дают нитрозоамины:

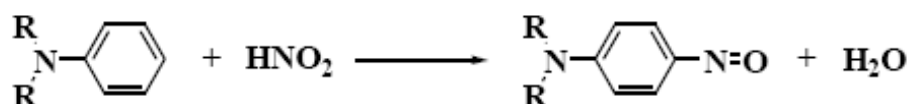


В ходе реакции в верхнем слое в виде темного масла выделяется нитрозоамин.

Органические вещества, содержащие вторичную аминогруппу, образуют осадки белого, зеленовато-бурого цветов в результате реакции с нитритом натрия в кислой среде:



Третичные жирно-ароматические амины при обработке азотистой кислотой образуют С-нитрозосоединения:

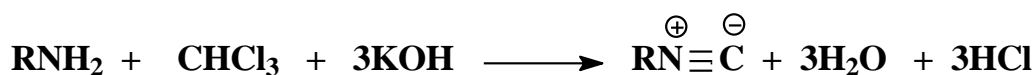


При взаимодействии с азотистой кислотой происходит окрашивание раствора в желто-бурый цвет. При добавлении 5 % раствора карбоната натрия наблюдается появление зеленой окраски. Затем приливают эфир и встряхивают. Эфирный слой окрашивается в изумрудно-зеленый цвет.

Полностью алифатические и полностью ароматические третичные амины не реагируют с азотистой кислотой.

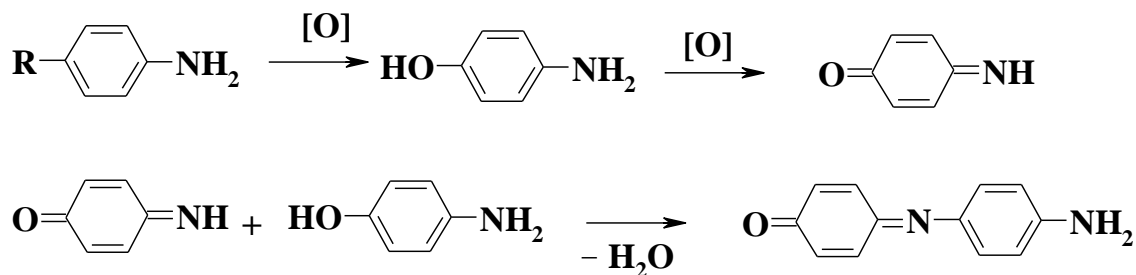
7. Изонитрильная реакция (на первичные амины).

При взаимодействии с хлороформом и щелочью образуют изонитрилы:



8. Реакция окисления

Первичные ароматические амины легко окисляются даже кислородом воздуха, образуя окрашенные продукты окисления. В качестве окислителей используются также хлорная известь, хлорамин, перекись водорода, железа (III) хлорид, калия дихромат и т.д.



Органические вещества, имеющие в своей структуре третичную аминогруппу, обладают основными свойствами, а также проявляют сильные восстановительные свойства. Поэтому они легко окисляются с образованием окрашенных продуктов. Для этого используют следующие реактивы:

- а) кислота азотная концентрированная;
- б) кислота серная концентрированная;
- в) реактив Эрсмана (смесь конц. кислот – серной и азотной);
- г) реактив Манделина (раствор $(\text{NH}_4)_2\text{VO}_3$ в конц. серной кислоте);
- д) реактив Фреде (раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3$ в конц. серной кислоте);
- е) реактив Марки (раствор формальдегида в конц. серной кислоте).

9. Лигниновая проба

Это разновидность реакции конденсации первичной ароматической аминогруппы с альдегидами в кислой среде. Она выполняется на древесине или газетной бумаге. Ароматические альдегиды, содержащиеся в лигнине (*n*-окси-безальдегид, сиреневый альдегид, ванилин – в зависимости от вида лигнина), взаимодействуют с первичными ароматическими аминами, образуя окрашенные основания Шиффа.

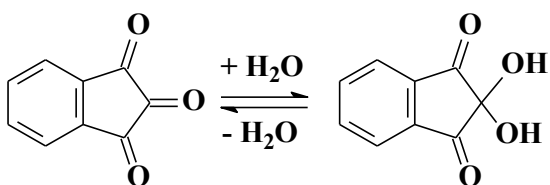
10. Реакция на третичные амины

Каплю раствора лимонной кислоты (2 г лимонной кислоты в 100 мл уксусного ангидрида) смешивают с кристалликом или каплей вещества. Нагревают смесь на кипящей водяной бане. При наличии третичного амина возникает пурпурно-красная окраска.

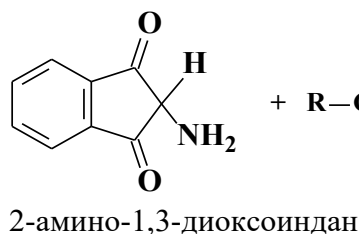
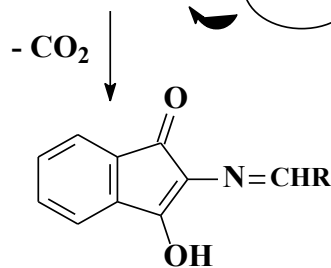
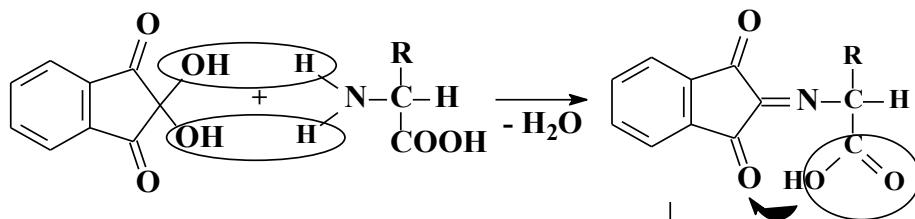
Идентификация первичной алифатической аминогруппы

Нингидриновая проба

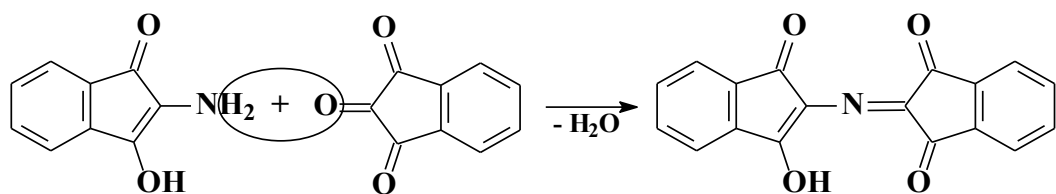
Первичные алифатические амины окисляются нингидрином при нагревании. Нингидрин – стабильный гидрат 1,2,3-триоксигидриндана:



В реакцию вступают обе равновесные формы:



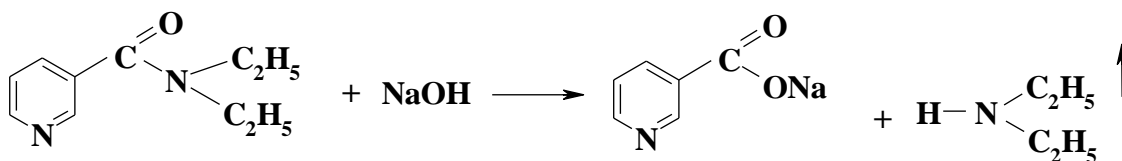
основание Шиффа



сине-фиолетовое окрашивание

Идентификация амидной группы

Органические вещества, содержащие амидную и замещённую амидную группу, при нагревании в щелочной среде гидролизуются с образованием аммиака или аминов и солей кислот:

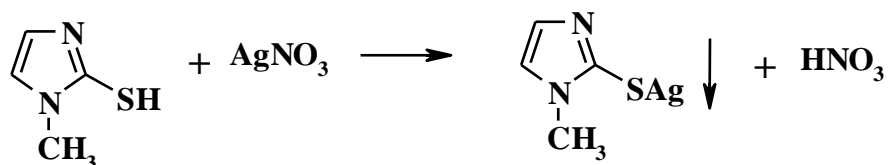


1.2.5. Серосодержащие соединения

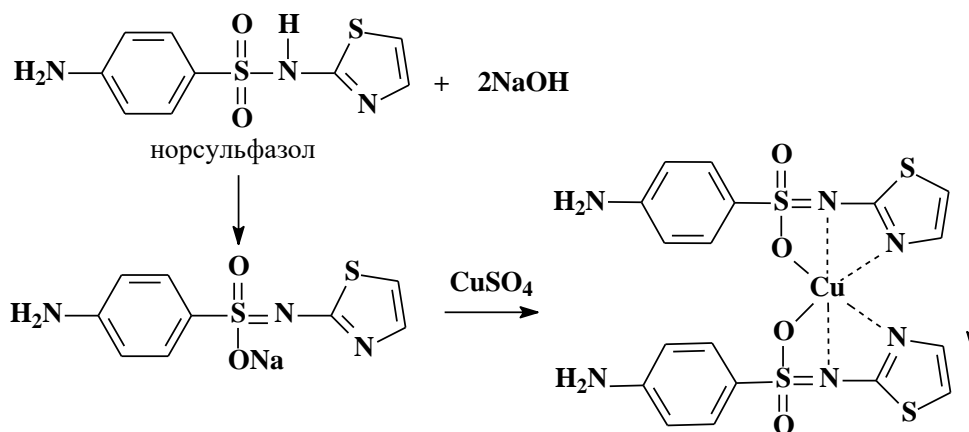
Тиолы обычно оттитровывают иодометрически. В случае тиолов можно использовать также взаимодействие их с солями серебра (см. ниже) или кислотно-основное титрование.

Органические сульфиды окисляют бромид-броматной смесью, избыток которой определяют титриметрически.

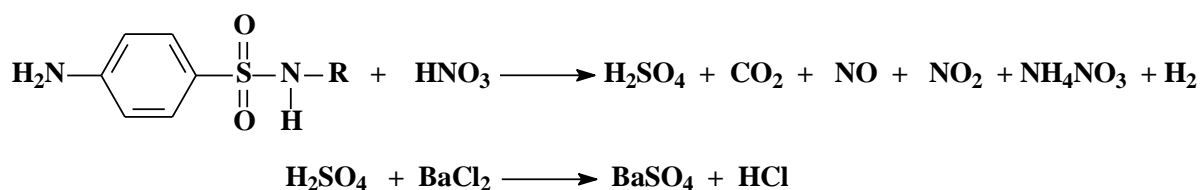
Органические вещества, содержащие сульфгидрильную (-SH) группу, например, цистеин, образуют осадки с солями тяжёлых металлов (Ag, Hg, Co, Cu) – меркаптиды (серого, белого, зелёного и др. цветов). Это происходит вследствие наличия подвижного атома водорода:



Большая группа органических веществ (в том числе и химико-фармацевтические препараты), имеющих в молекуле сульфамидную группу, проявляет кислотные свойства. В слабощелочной среде эти вещества образуют различного цвета осадки с солями железа (III), меди (II) и кобальта:

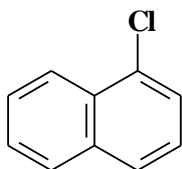


Кроме того, вещества, имеющие сульфамидную группу, минерализуются кипячением в концентрированной азотной кислоте до кислоты серной, которую обнаруживают по выпадению белого осадка после добавления раствора хлорида бария:

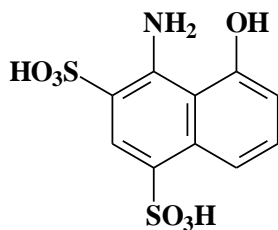


1.2.6. Вопросы для самоконтроля

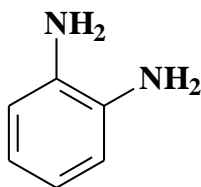
1. Функциональный анализ: определения, задачи, область применения.
2. Виды химических реакций в функциональном анализе, основные методы обнаружения функциональных групп.
3. Метод титрования в функциональном анализе.
4. Предварительные испытания (внешний вид: агрегатное состояние, цвет, запах, отношение к нагреванию, растворимость, определение физических констант).
5. Методы определения строения углеводородного скелета (предельные, непредельные, ароматические углеводороды).
6. Методы определения нитросоединений.
7. Методы определения аминсоединений.
8. Общие методы определения гидроксилсодержащих соединений.
9. Реакции, характерные для фенолов.
10. Реакции, характерные для нафтолов.
11. Карбонильные соединения: реакции, общие для альдегидов и кетонов.
12. Карбонильные соединения: реакции, характерные только для альдегидов.
13. Общие методы определения карбоксилсодержащих соединений.
14. Методы определения отдельных кислот (муравьиной, уксусной, винной, щавелевой, бензойной, салициловой).
15. Физико-химические методы анализа (хроматография, спектрофотометрические методы анализа)
16. Укажите качественные реакции для определения строения



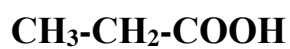
17. Укажите качественные реакции для определения строения



18. Укажите качественные реакции для определения строения



19. Укажите качественные реакции для определения строения



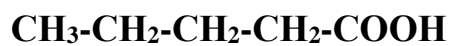
20. Укажите качественные реакции для определения строения



21. Укажите качественные реакции для определения строения



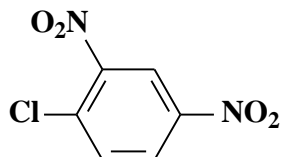
22. Укажите качественные реакции для определения строения



23. Укажите качественные реакции для определения строения



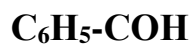
24. Укажите качественные реакции для определения строения



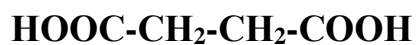
25. Укажите качественные реакции для определения строения



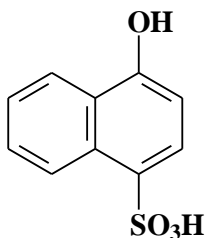
26. Укажите качественные реакции для определения строения



27. Укажите качественные реакции для определения строения



28. Укажите качественные реакции для определения строения



2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

2.1. Организация работ в лаборатории

Приступая к работе в лаборатории, в первую очередь необходимо твёрдо усвоить правила работы в лаборатории, правила техники безопасности, меры предупреждения несчастных случаев, помнить, что беспорядочность, поспешность, неряшливость могут привести к необходимости повторения работы и даже к несчастным случаям.

При работе в лаборатории студенты должны соблюдать следующие правила:

1. К работе в лаборатории допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности.
2. Не приступать к работе без разрешения преподавателя.
3. Не оставлять действующие приборы без наблюдения. Запрещается работать в лаборатории одному.
4. Работать на закреплённом за ним или на специально отведённом для данной работы месте.
5. Во время работы соблюдать тишину, порядок, чистоту, рационально строить свою работу, вести её точно, аккуратно, быстро, но без спешки.
6. Запрещается производить в лаборатории какие-либо работы, не связанные непосредственно с выполнением полученных заданий.
7. Приступая к работе, необходимо заранее изучить свойства используемых веществ. Прежде чем начать работу, следует обсудить с преподавателем план работы.

8. Содержать рабочий стол в чистоте и не загромождать его. На рабочем месте должны находиться только необходимые для выполнения конкретной работы реактивы, приборы и оборудование.
9. Экономить воду, электроэнергию и реактивы.
10. Во время работы надевать халат, иметь в лаборатории мыло, полотенце.
11. Нельзя проводить работы в загрязненной посуде. Посуду следует мыть сразу же после окончания опыта.
12. Не выносить из лаборатории приборы, посуду и реактивы.
13. Работу с токсичными веществами следует проводить в вытяжном шкафу.
14. Строго соблюдать меры предосторожности при работе с взрывоопасными и легковоспламеняющимися веществами.
15. Нельзя выливать в раковины остатки химических реактивов. Сливать эти вещества в специальные склянки, помещённые в вытяжной шкаф.
16. Токсичные вещества необходимо обезвреживать.
17. Все вещества должны храниться в посуде с этикетками.
18. Нельзя путать пробки от склянок, содержащих разные реактивы, во избежание загрязнения последних.
19. При взвешивании сухих реактивов не высыпать их прямо на чашку весов.
20. Запрещается принимать пищу в лаборатории.
21. Нельзя пробовать на вкус, а также всасывать через пипетки любые вещества и их растворы.
22. Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя к себе их пары или газ лёгким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и не вдыхая их полной грудью.
23. Оставлять действующий прибор без присмотра не разрешается.

24. При работе с водяными холодильниками необходимо постоянно контролировать непрерывность тока воды.

25. При перегонке веществ с температурой кипения выше 150 °С необходимо применять холодильник с воздушным охлаждением.

26. В тех случаях, когда реакция идёт при нагревании реакционной смеси до кипения или при перегонке, следует пользоваться круглодонными тонкостенными колбами. Толстостенную посуду нагревать нельзя. Для перегонки жидкостей используют специальные круглодонные колбы, например, колбы Вюрца, Кляйзена, двух- или трёхгорлые колбы.

27. Плоскодонные колбы нельзя применять для работы в вакууме, а также для работы при температуре выше 100 °С. Для отсасывания в вакууме используют толстостенные колбы Бунзена.

28. Нагревая жидкость в пробирке или колбе, сосуд нужно держать специальным держателем и отверстие должно быть направлено от работающего.

29. Перенося сосуды с горячей жидкостью, нужно держать их двумя руками: одной за дно, другой – за горловину, используя при этом полотенце (во избежание ожога рук).

30. При переливании жидкостей нужно пользоваться воронкой, поставленной в кольцо штатива над сосудом-приёмником переливаемой жидкости.

31. При закрывании тонкостенного сосуда пробкой следует держать его за верхнюю часть горла как можно ближе к пробке. Нагретый сосуд нельзя закрывать притёртой пробкой до тех пор, пока он не охладится.

32. Каждый работающий в лаборатории должен знать, где находятся средства противопожарной защиты (огнетушители, ящик с песком, пропитанное одеяло), а также аптечка со средствами для оказания первой помощи.

33. Уходя из лаборатории, проверить, выключены ли вода и электричество.

2.1.1. Правила безопасной работы с кислотами, щелочами и металлическим натрием

При работе со щелочными металлами, карбидом кальция и некоторыми другими веществами в присутствии воды возможен взрыв. Он может произойти и при проведении процессов в вакууме или в автоклавах, запаянных ампулах и т. д. при повышенном давлении. Взрывы возможны также при получении или использовании в синтезе нитросоединений, diaзосоединений и некоторых других веществ. Во всех подобных случаях работу надо проводить в защитных очках или в маске. Операции со щелочными металлами выполняют на специально подготовленном рабочем месте сухими инструментами при полном отсутствии воды. Остатки натрия или калия уничтожают постепенным растворением в абсолютном спирте с последующей нейтрализацией раствора.

Большую опасность представляет и неосторожная работа с кислотами и щелочами. Даже слабые кислоты (например, уксусная) при высоких концентрациях способны вызывать химические ожоги. Попадание растворов кислот и щелочей в глаза может привести к поражению роговицы и потере зрения. Особенно опасны в этом отношении щелочи и аммиак. Поэтому все работы с кислотами и щелочами проводят в защитных очках и резиновых перчатках в вытяжном шкафу, а при переливании кислот из большой ёмкости в маленькую следует надеть резиновый фартук и использовать сифон. Для разбавления кислоту вливают тонкой струёй в воду при постоянном перемешивании, не допуская перегревания. При измельчении твёрдых щелочей большие куски, завернутые в плотную ткань, разбивают молотком, а маленькие растирают

в ступке, закрытой полотенцем. Попадание твердой щёлочи в волосы может остаться незамеченным и вызвать выпадение волос, поэтому во время этих операций голова должна быть покрыта. Остатки кислот и щелочей необходимо нейтрализовать и только затем вылить в раковину.

2.1.2. Правила безопасной работы с токсичными веществами

Большинство химических веществ в той или иной мере токсичны. Меры предосторожности при работе с ними направлены на предотвращение случаев проникновения их в организм через рот, лёгкие или кожу.

Таблица 3

Предельно допустимые концентрации некоторых веществ в воздухе рабочей зоны с указанием их класса опасности

Вещество	ПДК, мг/м ³	Класс опасно- сти	Вещество	ПДК, мг/м ³	Класс опасно- сти
Амины первичные (C7 – C9)	1	2	Метанол	5	3
Аммиак	20	4	Муравьиная кислота	1	2
Анилин	0,1	2	β-Нафтол	0,1	2
Ацетон	200	4	Пиридин	5	2
Ацетонитрил	10	3	Пропанол-1	10	3
Бензальдегид	5	3	Серная кислота	1	2
Бензилхлорид	0,5	1	Скипидар	300	4
Бензол	5	2	Тетрагидрофуран	100	4
Бром	0,5	2	Тетрахлорметан	20	2
Бутанол-1	10	3	Толуол	50	3
Бутилацетат	200	4	Триэтиламин	10	3
N-Винилпирролидон	1	2	Уксусная кислота	5	3
Диметиламин	1	2	Фенол	0,3	2
N,N-Диметиланилин	0,2	2	Формальдегид	0,5	2
Диметилформамид	10	2	Хлорбензол	3	3
Диоксан	10	3	Хлороводородная кислота	5	2
1,2-Дихлорэтан	10	2	Циклогексан	80	4
Диэтиламин	30	4	Этанол	1000	4
Камфора	3	3	Этилацетат	200	4
Ксилолы	50	3	Этилхлорид	50	4

В производственной санитарии химические вещества характеризуют *предельно допустимыми концентрациями* (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, т. е. такими концентрациями, которые при ежедневной работе не могут вызвать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья. Сведения о ПДК некоторых химических веществ приведены в табл. 3. Следует помнить, что вредность многих органических соединений определяется не только и не столько величиной ПДК их паров, но и другими признаками, такими как летальная доза при попадании в желудочно-кишечный тракт и кровеносную систему, кожно-нарывное действие и т. п. В более общем виде по степени вредности для человеческого организма химические вещества подразделяют на четыре класса опасности (самый опасный – 1-й класс, наименее опасный – 4-й класс).

Все работы с ядовитыми и сильнодействующими веществами 1 и 2 класса опасности производят в вытяжном шкафу.

Перед работой с токсическими веществами необходимо ознакомиться с правилами оказания первой медицинской помощи при отравлениях.

Многие органические соединения – ароматические (анилин) и алифатические (диметиламин) амины, ароматические углеводороды (бензол, толуол), галогенопроизводные (хлорбензол, тетрахлорметан) – оказывают вредное воздействие, проникая через дыхательные пути и кожу. Необходимо осторожно обращаться с этими веществами, не вдыхать их пары, избегать попадания на руки. Если это всё же произошло, следует вымыть руки тёплой водой с мылом, при вдыхании паров немедленно выйти на свежий воздух.

Пары бензилхлорида и бензальдегида оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. В качестве противоядия можно дать понюхать пострадавшему водный раствор аммиака слабой концентрации, затем вывести его на свежий воздух.

Этиленгликоль опасен при попадании внутрь. Он может всасываться через кожу. Токсическое действие гидроксиламина обусловлено способностью этого соединения вступать в организме в реакции, блокирующие некоторые ферментные системы.

При работе с перечисленными, а также другими химическими веществами, используемыми при выполнении лабораторных опытов, необходимо соблюдать все меры предосторожности.

Категорически запрещается пробовать любые химические вещества на вкус!

При случайном попадании токсичного вещества внутрь рекомендуется вызвать рвоту, давая пострадавшему большое количество тёплой воды с несколькими каплями нашатырного спирта. При первых симптомах отравления следует поставить в известность преподавателя, обратиться к врачу или вызвать «скорую помощь».

2.1.3. Правила безопасной работы с легковоспламеняющимися (ЛВЖ) и взрывоопасными веществами

Органические растворители, особенно ЛВЖ, – один из главных источников опасности при работе в лаборатории, так как они легко воспламеняются, быстро горят и трудно гасятся. Пары многих органических жидкостей могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси. В зависимости от температуры вспышки в открытом тигле ЛВЖ разделяются на три группы: особо опасные (температура вспышки до $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$), постоянно опасные (от -13 до $27\text{ }^{\circ}\text{C}$) и опасные при повышенной температуре (от 27 до $66\text{ }^{\circ}\text{C}$). К первой группе относятся ацетон, бензин, гексан, диэтиламин, диэтиловый эфир, петролейный эфир, тетрагидрофуран; ко второй – метиловый, этиловый, изопропиловый и *трет*-бутиловый спирты, гептан, диоксан, дихлорэтан, пиридин, то-

луол, триэтиламин, этилацетат; к третьей – бензилхлорид, бутиловый спирт, диметилсульфат, уксусный ангидрид, хлорбензол, циклогексанол.

Необходимо выполнять следующие правила:

1. Нельзя держать эти растворители вблизи огня, в тёплом месте или вблизи нагревательных приборов.

2. Нельзя нагревать такие вещества на открытом огне, на сетке, вблизи огня или в открытых сосудах; для этой цели следует пользоваться водяной баней с обратным водяным холодильником.

3. Нельзя хранить ЛВЖ в тонкостенной посуде с плотно закрытой пробкой.

4. Нельзя выливать их в раковину.

5. Нельзя держать на рабочем месте большие количества таких веществ.

6. Перегонку их необходимо проводить на специальном лабораторном столе, пользуясь водяной баней с обратным водяным холодильником. При работе с диэтиловым эфиром водяную баню следует нагревать вдали от места перегонки.

7. Нельзя перегонять долго хранившийся диэтиловый эфир без предварительной проверки на присутствие пероксидов.

8. Нельзя проводить перегонку досуха, так как многие вещества (диэтиловый эфир, диоксан) образуют взрывоопасные пероксиды.

9. Если в лаборатории по какой-либо причине пролито значительное количество легковоспламеняющейся жидкости, то необходимо погасить все горелки и электронагревательные приборы, открыть окна и засыпать пролитую жидкость песком. После полного впитывания жидкости массу собирают пластмассовым совком в ведро и выносят в безопасное место для сжигания.

Некоторые органические вещества, например, эфиры (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан и т. д.) при хранении на воздухе образуют пероксиды. Перед началом работы с этими веществами необходимо проверить их на отсутствие пероксидов. Для обнаружения пероксидов несколько миллилитров эфира или другого вещества встряхивают с равным по объему количеством 2 % раствора иодида калия, подкисленного разбавленной хлороводородной кислотой. При наличии пероксидов эфирный слой окрашивается в бурый цвет, а добавление раствора крахмала даёт сине-фиолетовое окрашивание.

Категорически запрещается работать с растворителями, в которых обнаружены пероксиды.

Растворители, способные при хранении образовывать пероксиды, нельзя перегонять досуха, даже если в них пероксиды не были обнаружены.

2.1.4. Правила безопасности при возникновении пожара

При возникновении пожара в лаборатории следует тотчас выключить вентиляцию и все нагревательные приборы, удалить с участка загорания все горючие вещества.

При загорании электрических проводов нужно немедленно выключить ток и тушить загоревшиеся провода песком или сухими огнетушителями (применение воды и пенных огнетушителей недопустимо), известив одновременно дежурного электрика.

Для тушения ЛВЖ используют противопожарные одеяла, песок, порошковые составы, пенные и углекислотные огнетушители. При воспламенении ЛВЖ в каком-либо сосуде его накрывают противопожарным одеялом, чтобы перекрыть доступ воздуха к горящей жидкости. Разлитую горящую жидкость засыпают песком.

При загорании одежды на человеке нужно немедленно закутать его в огнестойкую накидку, одеяло. Пострадавший не должен бегать, метаться, так как это способствует горению.

Пожары, вызванные возгоранием щёлочных металлов, нельзя тушить ни водой, ни углекислотными огнетушителями. Применяют сухой песок.

2.1.5. Первая помощь при травмах и отравлениях

О травмах, ожогах, отравлениях необходимо незамедлительно сообщить преподавателю и воспользоваться медикаментами, противоядиями и приспособлениями, находящимися в лабораторной аптечке.

При термических ожогах сразу же промывают обожжённое место спиртом, смачивают 5 % раствором танина в 40 % спирте, затем накладывают компресс из ваты или марли, смоченной этим раствором или винилином. После этого нужно наложить на обожжённую поверхность повязку с противоожоговой мазью.

При химических ожогах, возникших вследствие попадания на кожу разъедающего органического вещества, нужно быстро промыть поражённый участок кожи спиртом. Затем провести обработку, как при термическом ожоге.

При ожогах концентрированными кислотами промывают обожжённое место сильной струёй воды, а затем 1 % раствором гидрокарбоната натрия. При попадании кислот в глаза их следует промыть 1 % раствором гидрокарбоната натрия и стерильной водой комнатной температуры. Лучше пользоваться специальной глазной ванночкой.

При ожогах концентрированными щелочами поражённое место промывают большим количеством воды, а затем 1% раствором уксусной кислоты.

При попадании щёлочи в глаза их следует промыть 1–2 % раствором борной кислоты.

При ожогах бромом его смывают спиртом и смазывают поражённое место мазью от ожогов.

При ожогах жидким фенолом побелевший участок кожи растирают глицерином, пока не восстановится нормальный цвет кожи.

При порезах рук стеклом прежде всего удаляют осколки стекла пинцетом или под сильной струёй воды, останавливают кровотечение 3 % раствором пероксида водорода, смазывают рану 5 % раствором йода и накладывают повязку. При капиллярном и венозном кровотечении на рану накладывают давящую повязку, при сильных кровотечениях – жгут.

При поражении электрическим током находящемуся в сознании пострадавшему необходимо обеспечить покой и чистый воздух. При прекращении дыхания и сердечной деятельности следует применять искусственное дыхание и непрямой массаж сердца до прибытия «скорой помощи».

При загрязнении помещения ртутью из разбитого термометра необходимо провести демеркуризацию, т. е. механическую очистку от шариков ртути и химическую обработку кашицей хлорида железа (III), а затем тщательно промыть поверхность 20 % раствором хлорида железа (III), мыльным раствором и чистой водой.

При острых отравлениях чрезвычайно важно оказать неотложную помощь, используя следующие основные принципы:

- вывести (или вынести) пострадавшего из зоны отравления на свежий воздух, удалить яд с кожи или слизистых оболочек, снять загрязнённую одежду;
- восстановить нарушенные функции организма (искусственное дыхание, массаж сердца);

- попытаться вывести яд из организма (промывание желудка, рвотные средства, адсорбенты). Вызвать рвоту можно принятием тёплого раствора поваренной соли (3–4 чайные ложки на стакан воды);
- применить соответствующие противоядия и медикаменты.

Следует помнить, что действие многих химических веществ проявляется не сразу, а по истечении некоторого времени. Даже если меры первой помощи оказались достаточно эффективными и симптомы отравления исчезли, это вовсе не означает, что здоровью пострадавшего не угрожает опасность. Поэтому в случае острого отравления ядовитыми веществами следует немедленно вызвать врача.

2.2. Качественный и функциональный анализ органических веществ

2.2.1. Качественный анализ

2.2.1.1. Обнаружение углерода и водорода в органических соединениях

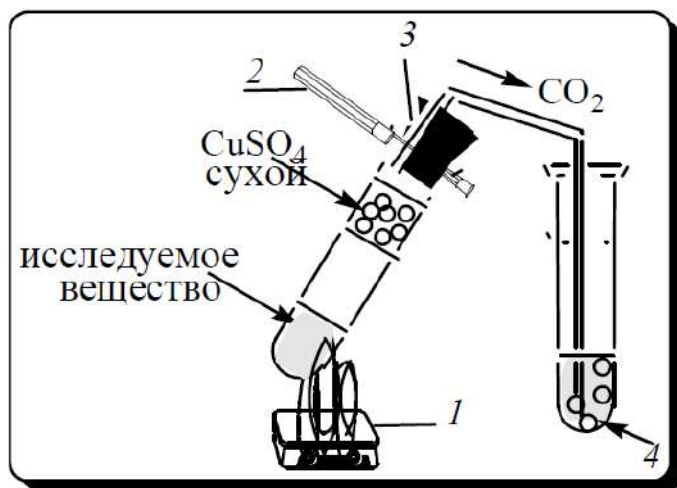


Рис. 10. Обнаружение углерода и водорода:

1 – газовая горелка (спиртовка); 2 – пробиркодержатель;
3 – резиновая пробка с газоотводной трубкой; 4 – известковая вода

Соберите прибор, как показано на рис. 10. Смесь 1–2 г оксида меди(II) и 0,2 г сухого органического вещества, например, парафина хорошо перемешайте и поместите на дно пробирки. Сверху насыпьте еще немного оксида меди(II). В верхнюю часть пробирки введите в виде пробки небольшой кусочек ваты и насыпьте на нее тонкий слой белого порошка безводного сульфата меди(II). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец трубки должен почти упираться в комочек ваты с сульфатом меди. Нижний конец газоотводной трубки должен быть погружен в пробирку с известковой водой. Нагрейте пробирку в пламени горелки. Если пробка плотно закрывает пробирку, то через несколько секунд из газоотводной трубки начнут выходить пузырьки газа. Как только известковая вода помутнеет, пробирку с ней следует удалить и продолжать нагревание, пока пары воды не до-

стигнут белого порошка сульфата меди и не вызовут его посинения. После изменения окраски сульфата меди прекратить нагревание.

Напишите уравнения происходящих реакций. Почему помутнела известковая вода? Почему посинел безводный сульфат меди (II)?

2.2.1.2. Обнаружение галогенов

Галогены можно обнаружить при помощи реакции окрашивания пламени, предложенной русским химиком Ф.Ф. Бейльштейном. Для проведения опыта требуется медная проволока длиной около 10 см, загнутая на конце петлей и вставленная другим концом в небольшую пробку. Держа за пробку, прокалите петлю проволоки до исчезновения посторонней окраски пламени. Остывшую петлю, покрывшуюся черным налетом оксида меди (II), опустите в пробирку с хлорсодержащим органическим соединением, например, хлорметаном, затем вновь внесите ее в пламя горелки. Немедленно появляется характерная зеленовато-голубая окраска пламени, т.к. образующиеся при сгорании галогениды меди окрашивают пламя.

2.2.1.3. Обнаружение азота, серы, галогенов

В сухую пробирку помещают несколько кристаллов органического вещества и кусочек металлического натрия величиной с пшеничное зерно. Осторожно нагревают пробирку в пламени горелки (**выполнять в вытяжном шкафу и в очках!**). Через некоторое время происходит вспышка, и содержимое нагревают до красного каления еще 1–2 мин. Необходимо проследить, чтобы натрий плавился вместе с исследуемым веществом, так как в противном случае опыт окажется неудачным. После сплавления пробирку охлаждают и добавляют к расплаву 3–4 капли этилового спирта для удаления остатков натрия. Затем в пробирку вливают 2 мл воды и нагревают, помешивая до растворения расплава. Бесцветный раствор переливают в другую пробирку (при необходимости его фильтруют через маленький складчатый фильтр).

Если органическое вещество разрушено не полностью, то жидкость имеет бурый или черный цвет. В таком случае сплавление исследуемого вещества с натрием повторяют.

Открытие азота. Нагревают фильтрат до кипения с несколькими кристаллами сульфата двухвалентного железа (если вещество содержит серу, то иногда образуется черный осадок сернистого железа). Затем раствор охлаждают под струей холодной воды и по каплям добавляют разбавленную (1:1) соляную кислоту до кислой реакции. При наличии в веществе азота выпадает синий (в некоторых случаях зеленовато-синий) осадок берлинской лазури. Если осадка образуется очень мало, раствор окрашивается в зеленый цвет, постепенно переходящий в синий.

Открытие серы. К 1 мл раствора нитрата свинца добавляют раствор едкого натра по каплям до растворения первоначально образующегося гидроксида свинца, затем вводят несколько капель отфильтрованной щелочной жидкости. Образование темно-коричневого или черного кольца сульфида свинца ускоряется при нагревании и указывает на наличие серы в органическом веществе.

К 1–2 мл фильтрата добавляют несколько капель раствора плюмбита натрия, который готовят из раствора уксуснокислого свинца и едкого натра; черный осадок сульфида свинца указывает на присутствие серы.

Более чувствительный способ – прибавление двух капель водного раствора нитропруссиды натрия с 0,5 мл щелочного фильтрата. В присутствии серы смесь сразу или постепенно приобретает красно-фиолетовую окраску, медленно переходящую в бурую.

Открытие галогенов. Галогены открывают в фильтрате после подкисления азотной кислотой реакцией с азотнокислым серебром. При наличии галогена выпадает осадок галогенида серебра (AgCl – белый, AgBr – желтый). Если вещество содержит азот, то перед проведением реакции с азотнокислым

серебром следует удалить образующуюся синильную кислоту нагреванием раствора на водяной бане (**в вытяжном шкафу!**).

Напишите уравнения происходящих реакций. Как называется метод сплавления органического соединения с металлическим натрием?

2.2.1.4. Качественные реакции на кратные связи

А. 0,5 мл (винилацетат) или 0,5 г (β -нитростирол, коричная кислота) исследуемого вещества разбавляют в 5 мл четыреххлористого углерода и по каплям при встряхивании добавляют 5 % раствор брома в четыреххлористом углероде. Наблюдается исчезновение окраски.

Напишите уравнение происходящей реакции.

Б. К 1 мл исследуемого вещества прибавляют 1 мл 5 % раствора соды, а затем по каплям 1% раствор перманганата калия. Малиновая окраска исчезает.

Напишите уравнение происходящей реакции. Как называется этот метод?

2.2.1.5. Качественные реакции на ароматические углеводороды

А. К 1–2 мл хлороформа (над хлоридом меди) прибавить 2–3 капли бензола (или другого ароматического соединения), перемешивают и пробирку слегка наклоняют, чтобы смочить стенки. Затем добавляют 0,5–0,6 г хлорида алюминия так, чтобы часть порошка попала на стенки пробирки. Обращают внимание на окраску порошка на стенке и на цвет раствора.

Напишите уравнение происходящей реакции.

Б. К 1 мл концентрированной серной кислоты добавляют 1–2 капли формалина, а затем 1–2 капли ароматического соединения.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

2.2.1.6. Обнаружение одноатомных спиртов

А) Раствор 1,6 г хлорида цинка в 1 мл соляной кислоты делят на три части. К каждой из них прибавляют 3–4 капли первичного, вторичного, третич-

ного спирта, энергично встряхивают и оставляют в стакане с водой при 20–30 °С.

Какие изменения Вы наблюдаете? Как называется эта проба? Напишите уравнения происходящих реакций.

Б. В течение 5 мин кипятят с обратным холодильником по 1 мл первичного (пропилового) и вторичного (изопропилового) спирта с 10 мл реактива Бекмана. Реакционную смесь перегоняют, собирая несколько миллилитров дистиллята в приемник с раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Другую часть собирают в приемник с реактивом Фелинга.

Какие изменения Вы наблюдаете? Напишите уравнения происходящих реакций.

В. К 2 мл спирта этилового 95 % прибавляют 0,5 мл кислоты уксусной, 1 мл кислоты серной концентрированной и нагревают до кипения.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнения происходящих реакций.

Г. Смешивают 0,5 мл спирта этилового 95 % и 5 мл раствора натрия гидроксида, прибавляют 2 мл 0,1 М раствора йода.

Какие изменения Вы наблюдаете? Напишите уравнения происходящих реакций.

2.2.1.7. Обнаружение многоатомных спиртов

В пробирку поместите 1 мл многоатомного спирта, прибавьте 3–5 капель гидроксида натрия и 3–5 капель раствора сульфата меди.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

2.2.1.8. Обнаружение фенолов

А. В пробирку помещают 2–3 кристалла фенола (или другого исследуемого вещества) и растворяют в 2–3 мл воды, затем прибавляют 1–2 капли 3 % раствора хлорида железа.

Какие изменения Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

Б. В пробирку помещают несколько кристаллов фенола и добавляют постепенно при встряхивании 5 % раствор гидроксида натрия до полного их растворения. Одновременно в другую пробирку добавляют 0,2–0,3 мл бутилового или амилового спирта и приливают щелочь.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

В. В пробирку помещают несколько кристаллов фенола и добавляют 0,5 мл бромной воды.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

Г. Крупинку вещества помещают в фарфоровую чашку и смачивают 2 – 3 каплями 1 % раствора натрия нитрита в кислоте серной концентрированной. Затем добавляют натрия гидроксид.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

2.2.1.9. Обнаружение кетонов

А. В пробирку наливают 1 мл солянокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина добавляют 1–2 капли ацетона.

Какие изменения Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

Б. В пробирку с 1 мл ацетона добавляют 1 мл раствора нитропрусида натрия (пентацианонитрозоферрата натрия).

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

В. В пробирку наливают 1 мл ацетона, затем приливают 1 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия и взбалтывают.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

2.2.1.10. Обнаружение альдегидов

А. В пробирку вносят 1мл формалина, добавляют 1 мл реактива Фелинга и нагревают на водяной бане.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

Б. В хорошо вымытую пробирку с 5 мл аммиачного раствора серебра добавляют 5 капель формалина и осторожно нагревают смесь на водяной бане при температуре 60–70 °С. Выделяющееся серебро оседает на стенках пробирки в виде металлического зеркала.

Как называется эта реакция? Напишите уравнение происходящей реакции.

2.2.1.11. Обнаружение карбоновых кислот

В пробирку вносят 4 мл раствора бензойной кислоты и добавляют раствор карбоната натрия.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

2.2.1.12. Обнаружение сложных эфиров

В пробирке нагреть 2–3 капли сложного эфира (бутилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат) с 2 каплями насыщенного раствора солянокислого гидроксилamina в метиловом спирте и оставляют стоять на 1 мин. Затем прибавляют 1 каплю насыщенного раствора (спиртового) гидроксида калия и осторожно нагревают до начала кипения. После охлаждения смесь подкисляют 3–5 каплями 1М соляной кислоты и добавляют 1 каплю 3 % раствора хлорида железа(III).

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнения происходящих реакций.

2.2.1.13. Обнаружение нитросоединений

А. В пробирку наливают 1 мл нитробензола, добавляют 1 мл ацетона и 2–3 капли 30 %-ого раствора гидроксида натрия.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

Б. В пробирку вносят 1 мл нитробензола, добавляют 0,5 мл раствора гидроксида калия и 3–5 капель раствора хлорида железа(III).

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

В. Несколько капель нитрометана растворяют в 1–2 мл 30 % раствора гидроксида натрия, затем вносят небольшой кусочек цинка и смесь нагрева-

ют. Отмечают характерный запах метиламина и посинение поднесенной к отверстию пробирки влажной лакмусовой бумажки.

Напишите уравнение происходящей реакции.

Г. Несколько капель нитрометана смешивают с 1,5 мл 1 н. раствора гидроксида натрия. Полученный раствор охлаждают и добавляют 0,5–1 мл 10 % раствора азотистой кислоты и затем 5 % серной кислоты, по каплям до оранжево-красного окрашивания и последующего его исчезновения. Добавление щелочи вызывает окрашивание.

Напишите уравнение происходящей реакции.

2.2.1.14. Обнаружение аминов

А. К 2 каплям пиридина (хинолин, диметиланилин) приливают 2 мл воды и взбалтывают. Эту смесь добавляют к 1–2 мл концентрированного раствора гексацианоферрата (II) калия.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

Б. В пробирку наливают 2 мл ледяной уксусной кислоты, добавляют несколько кристаллов биндона и несколько капель раствора амина или его соли. Смесь нагревают в пламени спиртовки и наблюдают появление окраски.

Третичные амины окраску не дают.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

В. К 0,5 мл 5% раствора амина или его соли в 50% спирте добавляют 1 мл 2,5 % раствора хингидрона в метиловом спирте. Через 1–2 минуты разбавляют смесь 2 мл 50% спирта. Наблюдают появление окраски. В случае применения солей аминов окраска появляется после подщелачивания 1–2 каплями 0,1 н. раствора щелочи.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

Г. Определение первичных аминов.

а). В пробирку вносят 1 мл первичного амина, прибавляют 0,5 мл азотистой кислоты и нагревают содержимое пробирки.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

б). Раствор 0,2 г сульфаниловой кислоты в 0,5 мл 2 н. раствора гидроксида натрия нагревают и каплю полученного раствора наносят на фильтровальную бумагу. На образовавшееся пятно наносят каплю 10 % раствора нитрита натрия, каплю 1 М соляной кислоты, а затем каплю раствора 2-нафтола в 2 н. растворе гидроксида натрия.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнения происходящих реакций.

Д. Определение вторичных аминов

В пробирку помещают 1 каплю диметиланилина и 2 капли соляной кислоты конц. (закрывать пробкой). Содержимое пробирки охлаждают. Затем прибавляют 2 капли 30 % раствора нитрита натрия. После добавления каждой капли пробирку закрывают пробкой, встряхивают и охлаждают. Смесь окрашивается в желто-бурый цвет вследствие образования солянокислой соли *n*-нитрозодиметиланилина. Для выделения свободного *n*-нитрозодиметиланилина в пробирку добавляют по каплям 5 % раствора соды до образования зеленой окраски, а затем добавляют 2 мл эфира и встряхивают. Эфирный слой приобретает изумрудно-зеленую окраску *n*-нитрозодиметиланилина.

Напишите уравнения происходящих реакций.

Е. Определение третичных аминов.

В пробирку наливают 2 мл третичного амина, прибавляют 1–2 капли соляной кислоты (1:1) и несколько капель раствора висмутйодата калия. Смесь хорошо перемешивают и выдерживают 5–10 мин на кипящей водяной бане.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

Ж. Определение ароматических аминов (анилина).

В пробирку наливают 2 мл анилина, добавляют 2 мл раствора *n*-диметиламинобензальдегида и 2–3 капли раствора соляной кислоты.

Что Вы наблюдаете? Напишите уравнение происходящей реакции.

2.2.2. Количественный анализ

Вычисление поправочного коэффициента производят одним из указанных ниже способов.

Способ 1: по навеске исходного стандартного вещества:

$$K = \frac{a}{TV},$$

где a – навеска вещества, по которому устанавливают титр, г;

T – количество вещества, содержащееся в 1 мл раствора заданной нормальности, по которому устанавливается титр, г;

V – объем приготовленного раствора, израсходованный на титрование, мл.

Способ 2: по титрованному раствору известной концентрации:

$$K = \frac{V_o K_o}{V},$$

где V_o – объем раствора вещества, по которому устанавливается титр, мл;

V – объем приготовленного раствора, израсходованного на титрование, мл;

K_o – поправочный коэффициент раствора, по которому устанавливается титр.

Коэффициент K должен находиться в пределах от 0,98 до 1,02. Если коэффициент K отличается от указанных пределов (более чем на $\pm 2\%$), то раствор следует разбавить или укрепить.

2.2.2.1. Элементный анализ

2.2.2.1.1. Определение серы

Варианты испытуемых веществ:

- 1) р-соль,
- 2) гамма-кислота,
- 3) соль Шеффера.

2.2.2.1.1.1. Определение серы по методу Либиха – Дю-Мениля

Метод основан на окислении органических веществ селитрой (NaNO_3 или KNO_3) в присутствии едкой щелочи. При этом сера органического вещества окисляется до серной кислоты, которую определяют весовым способом в виде сульфата бария.

Метод применяют для определения серы в труднолетучих органических соединениях, содержащих много серы (ароматические сульфокислоты).

М е т о д и к а о п р е д е л е н и я

В чашке на песчаной бане сплавляют смесь 8 г KOH и 1 г KNO_3 , прибавив немного воды. **ВНИМАНИЕ!** Может происходить разбрызгивание щелочи!!!

По окончании сплавления массу охлаждают. В охлажденный сплав вносят навеску мелко растертого исследуемого вещества, содержащую 0,03–0,05 г серы, и снова нагревают на спиртовке до плавления. Содержимое чашки осторожно перемешивают. Постепенно нагрев усиливают, пока черная от образующегося угля реакционная масса снова не станет белой. Если масса не белеет, то в нее добавляют небольшими порциями растертый нитрат калия. **ВНИМАНИЕ!** Может происходить разбрызгивание щелочи!!!

Сплав охлаждают и растворяют в горячей воде. Раствор выливают в стакан, ополаскивают несколько раз чашку водой, промывные воды присоединяют к раствору и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции по бумаге конго. Раствор должен иметь объем 300–400 мл.

Серную кислоту, образовавшуюся при окислении серы, содержащейся в испытуемом веществе, осаждают раствором хлорида бария в виде сульфата бария. Для этого кислый раствор, содержащий серную кислоту, нагревают до кипения и при перемешивании стеклянной палочкой быстро (около 5 с) приливают к нему также нагретый почти до кипения раствор хлорида бария. Этот раствор готовят, смешивая 10 мл 5 % раствора хлорида бария (5 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 95 мл воды) с 50 мл воды. Дают осадку образоваться на дне стакана и проверяют полноту осаждения, добавляя несколько капель раствора хлорида бария. Если в верхнем слое прозрачного раствора при этом появится новый осадок, приливают еще немного раствора BaCl_2 и снова проверяют полноту осаждения. После прибавления избытка хлорида бария стакан накрывают часовым стеклом и выдерживают на водяной бане 1–2 часа, так чтобы жидкость в стакане не кипела.

Осадок BaSO_4 отфильтровывают на стеклянной воронке через бумажный фильтр и количественно переносят его из стакана на фильтр стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Осадок на фильтре промывают горячей водой до отсутствия ионов хлора в промывных водах (проба с AgNO_3).

Осадок тщательно сушат до постоянной массы.

Содержание серы в присутствии испытуемого вещества вычисляют по формуле, %:

$$L = 100 (\text{As}/M_{\text{BaSO}_4})(m_{\text{BaSO}_4} - m_{\text{BaSO}_4}')/m_{\text{нав.}} = 13,73 (m_{\text{BaSO}_4} - m_{\text{BaSO}_4}')/m_{\text{нав.}},$$

где m_{BaSO_4} – вес сульфата бария, осажденного при анализе, г;

m_{BaSO_4}' – вес сульфата бария, осажденного в контрольном опыте, г

2.2.2.1.1.2. Определение серы по Мельникову

Методика определения

В колбу с обратным холодильником вносят 0,2 г испытуемого вещества и нагревают с 10–15 мл *орто*-фосфорной кислоты до 100–140 °С. К горячей смеси при интенсивном перемешивании небольшими порциями вносят 2,5 г мелко истёртого перманганата калия. Реакция идет быстро. После прибавления KMnO_4 жидкость должна быть окрашена в фиолетово-красный цвет. После добавления всего перманганата реакционной смеси дают постоять 60 минут и разрушают избыток окислителя перекисью водорода (до обесцвечивания раствора).

Смесь разбавляют водой до объема 300 мл и приливают к ней небольшое количество соляной кислоты. Содержание серы определяют весовым методом. Для этого к смеси прибавляют насыщенный водный раствор хлорида бария.

Дают осадку образоваться на дне стакана и проверяют полноту осаждения, добавляя несколько капель раствора хлорида бария. После прибавления избытка хлорида бария стакан накрывают часовым стеклом и выдерживают на водяной бане 1–2 часа, так чтобы жидкость в стакане не кипела. Осадок BaSO_4 отфильтровывают на стеклянной воронке через бумажный фильтр, затем промывают горячей водой до отсутствия ионов хлора в промывных водах (проба с AgNO_3).

Осадок тщательно сушат до постоянной массы.

Содержание серы в присутствии испытуемого вещества вычисляют по формуле, %:

$$L = 100 (\text{As}/M_{\text{BaSO}_4}) (m_{\text{BaSO}_4} - m_{\text{BaSO}_4}')/m_{\text{нав.}} = 13,73 (m_{\text{BaSO}_4} - m_{\text{BaSO}_4}')/m_{\text{нав.}},$$

где: m_{BaSO_4} – вес сульфата бария, осажденного при анализе, г;

m_{BaSO_4}' – вес сульфата бария, осажденного в контрольном опыте, г.

2.2.2.1.2. Определение галогенов (по Фольгарту)

2.2.2.1.2а. 2,4-Динитрохлорбензол (*орто*-нитрохлорбензол)

Методика определения

0,5 г испытуемого вещества помещают в колбу на 500 мл, соединенную с обратным холодильником и прибавляют к навеске 20–25 мл этилового спирта и 7–8 мл 15 % раствора NaOH. Колбу помещают над водяной баней так, чтобы ее нижняя часть находилась в парах кипящей воды, и держат её в таком положении в течение часа. Затем раствор охлаждают, прибавляют 150 мл воды, подкисляют азотной кислотой до реакции по бумаге конго, прибавляют 50 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра, 2–3 мл насыщенного раствора железно-аммонийных квасцов, подкисленного азотной кислотой, и титруют избыток нитрата серебра 0,1 Н раствором роданида аммония.

$$L = 100 E_{Cl} (KNV_{AgNO_3} - KNV_{NH_4SCN})/m_{нав},$$

где L – содержание определяемого вещества в исходном продукте;

K – поправочный коэффициент к нормальности титрующего раствора;

N – нормальность титрующего раствора;

V – объем, израсходованный на титрование, мл;

E – миллиграмм-эквивалент определяемого вещества;

$$E_{Cl} = 0,03546.$$

$$L = 0.3546 (KV_{AgNO_3} - KV_{NH_4SCN})/m_{нав}.$$

Если после омыления получается сильно окрашенный раствор, затрудняющий титрование, его количественно переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, омывают колбу, в которой проводилось омыление, водой, прибавляют азотную кислоту до кислой реакции по бумаге конго, 50 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра и доводят объем до метки водой. Содержимое колбы тща-

тельно взбалтывают, пока осадок хлорида серебра не соберется в комки, и фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую колбу.

Далее 250 мл полученного фильтрата, отмеренные мерной колбой, титруют 0,05 н. раствором роданита аммония в присутствии раствора железоаммонийных квасцов.

2.2.2.1.26. Хлористый бензил

Метод основан на отщеплении хлора, находящегося в боковой цепи, при действии едкого натра и последующем определении иона хлора по Фольгарту.

Методика определения

В круглодонную колбу емкостью 150–250 мл вносят около 0,3 г хлористого бензила и 25 мл 4 н. раствора NaOH.

Колбу соединяют с обратным холодильником и содержимое ее кипятят 1 час. После охлаждения раствора прибавляют 50 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 и 1–2 мл насыщенного раствора железно-аммонийных квасцов. Избыток AgNO_3 титруют 0,1 н. раствором NH_4SCN .

Содержание хлора в боковой цепи вычисляют по формуле, %:

$$L = 100 (E_{\text{Cl}}/M_{\text{AgNO}_3}) (\text{KNV}_{\text{AgNO}_3} - \text{KNV}_{\text{NH}_4\text{SCN}})/m_{\text{нав.}}$$

где K – поправочный коэффициент к нормальности титрующего раствора;

N – нормальность титрующего раствора;

V – объем, израсходованный на титрование, мл;

E – миллиграмм-эквивалент определяемого вещества;

$E_{\text{Cl}} = 0,03546$.

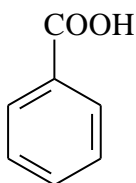
$$L = 0.3546 \cdot 50 (\text{KNV}_{\text{AgNO}_3} - \text{KNV}_{\text{NH}_4\text{SCN}})/m_{\text{нав.}},$$

где m_{BaSO_4} – вес сульфата бария, осажденного при анализе, г;

m_{BaSO_4}' – вес сульфата бария, осажденного в контрольном опыте, г.

2.2.2.2. Функциональный анализ

2.2.2.2.1. Анализ бензойной кислоты



$$M = 122,12$$

Навеску бензойной кислоты около 1,5 г растворяют в 20 мл этилового спирта и титруют раствор 0,5 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до устойчивого розового окрашивания.

Содержание бензойной кислоты, определяют по формуле, %:

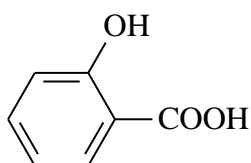
$$x = \frac{KNV_{NaOH} \Xi 100}{m 1000},$$

где Ξ – грамм-эквивалент бензойной кислоты = 122,12.

При значениях величин, указанных в методике,

$$x = 6,106 \frac{KV_{NaOH}}{m},$$

2.2.2.2.2. Анализ салициловой кислоты



$$M = 138,12$$

Навеску салициловой кислоты около 3 г растворяют в конической колбе емкостью 250 мл при взбалтывании в 100 мл 96 % этилового спирта. Раствор титруют раствором 0,5 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до устойчивого розового окрашивания.

Содержание салициловой кислоты, определяют по формуле, %:

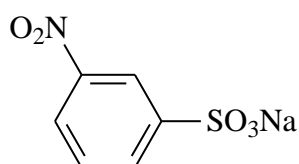
$$x = \frac{KNV_{NaOH} \Xi 100}{m 1000},$$

где Ξ – грамм-эквивалент бензойной кислоты = 138,12.

При значениях величин, указанных в методике,

$$x = 6.906 \frac{KV_{NaOH}}{m}.$$

2.2.2.2.3. *m*- Нитробензолсульфо́кислота (натриевая соль)



$M = 225,17$

Навеску натриевой соли *m*-нитробензолсульфо́кислоты около 2,5 г смывают 50 мл воды в фарфоровый стакан и прибавляют туда же 25 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор нагревают до 90 °С, медленно прибавляя 25 г цинковой пыли, и нагревают еще 5–10 минут. Раствор должен иметь сильную реакцию по бумаге Конго и давать бесцветный вытек на фильтрованной бумаге (признак полного восстановления). Затем раствор фильтруют через воронку Бюхнера.

К остатку в стакан последовательно приливают три порции горячей воды по 100 мл; промывные воды также фильтруют через воронку Бюхнера и присоединяют к фильтрату. К полученной смеси прибавляют еще 25 мл концентрированной соляной кислоты и титруют 0,5 Н раствором нитрита натрия при температуре 10–15 °С. Индикатор – йодокрахмальная бумага. Выдержка 2 минуты.

Содержание натриевой соли *m*-нитробензолсульфо́кислоты, определяют по формуле, %:

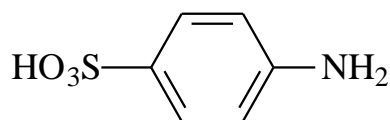
$$x = \frac{KNV_{NaNO_2} \Xi 100}{m 1000},$$

где $\mathcal{E} = 225,17$ – грамм-эквивалент натриевой соли *m*-нитробензол-сульфокислоты.

При значениях величин, указанных в методике,

$$x = 11,258 \frac{KV_{NaNO_2}}{m}.$$

2.2.2.2.4. Сульфаниловая кислота



$$M = 173,2$$

Навеску сульфаниловой кислоты около 1 г растворяют в стакане в 100 мл воды с 0,5 г бикарбоната натрия.

Раствор подкисляют соляной кислотой до кислой реакции по бумаге Конго, прибавляя еще 7 мл концентрированной соляной кислоты и титруют 0,1 н раствором нитрита натрия до появления темного пятна на йодокрахмальной бумаге. Выдержка – 5 минут.

Содержание сульфаниловой кислоты, определяют по формуле, %:

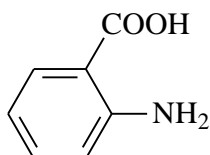
$$x = \frac{KNV_{NaNO_2} \mathcal{E} 100}{m 1000},$$

где \mathcal{E} – грамм-эквивалент сульфаниловой кислоты = 173,2.

При значениях величин, указанных в методике,

$$x = 1,732 \frac{KV_{NaNO_2}}{m},$$

2.2.2.2.5. Антраниловая кислота



$$M = 137,14$$

Навеску антраниловой кислоты 2–2,5 г растворяют в стакане в 40 мл 10% раствора соды. К раствору прибавляют 300 мл воды, подкисляют соля-

ной кислотой до кислой реакции по бумаге Конго, прибавляют еще 20 мл концентрированной кислоты и при температуре 20 °С титруют 0,5 н. раствором нитрата натрия. Выдержка – 2 минуты.

Содержание антраниловой кислоты, определяют по формуле, %:

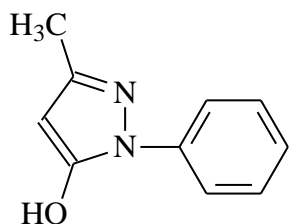
$$x = \frac{KNV_{NaNO_2} \Xi 100}{m 1000},$$

где $\Xi = 137,14$ – грамм-эквивалент антраниловой кислоты.

При значениях величин, указанных в методике,

$$x = 6,855 \frac{KV_{NaNO_2}}{m}.$$

2.2.2.2.6. 1-Фенил-3-метилпиразол-5-он



$$M = 174,21$$

Навеску фенилметилпиразолона около 2 г растворяют в 25 мл 2 % раствора едкого натра; к раствору прибавляют 200 мл воды, 13 мл концентрированной соляной кислоты и титруют 0,5 н. раствором нитрита натрия при температуре 10–15 °С. Индикатор – йодокрахмальная бумага. Выдержка – 5 минут.

$$x = \frac{KNV_{NaNO_2} \Xi 100}{m 1000},$$

где $\Xi = 174,21$ – грамм-эквивалент 1-фенил-3-метилпиразол-5-она.

При значениях величин, указанных в методике,

$$x = 8,71 \frac{KV_{NaNO_2}}{m}.$$

2.3. Оценка химических констант

Для оценки чистоты масел, жиров, воска, некоторых сложных эфиров используют такие химические константы, как кислотное число, число омыления, эфирное число, йодное число.

Кислотное число – масса гидроксида калия (мг), которая необходима для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г исследуемого вещества.

Число омыления – масса гидроксида калия (мг), которая необходима для нейтрализации свободных кислот и кислот, образующихся при полном гидролизе сложных эфиров, содержащихся в 1 г исследуемого вещества.

Эфирное число – масса гидроксида калия (мг), которая необходима для нейтрализации кислот, образующихся при гидролизе сложных эфиров, содержащихся в 1 г исследуемого вещества (т.е. разность между числом омыления и кислотным числом).

Йодное число – масса йода (г), которая связывает 100 г исследуемого вещества.

2.4. Подготовка к выполнению лабораторных работ и составление отчета

Перед выполнением лабораторной работы студент должен предварительно теоретически проработать вопросы, связанные с анализом того или иного соединения. Это необходимо для сознательного понимания процессов, происходящих во время реакций, принятия необходимых мер техники безопасности и охраны труда. До начала выполнения работы студент должен пройти собеседование по теоретическим и практическим вопросам, после чего преподаватель разрешает приступить к работе, проверив правильность выполненных расчетов и утвердить план работы.

Лабораторный журнал должен быть аккуратно оформлен, используется при его заполнении только правая страница.

Рекомендуется следующая форма заполнения лабораторного журнала.

РАБОТА №

Дата

Анализ (наименование анализируемого вещества)

Химизм процесса: приводятся уравнения химических реакций, протекающих в ходе анализа.

План работы

В плане по пунктам перечисляются все операции анализа с указанием веществ и условий проведения реакций, при необходимости отмечаются вопросы техники безопасности, например, работа под тягой, нагревание на масляной бане, охлаждение и т. д.

Приводится рисунок лабораторной установки.

Отчет о выполнении синтеза

Отчет составляется во время выполнения анализа. Он отражает наблюдения за ходом работы, замечания об отступлениях от намеченного плана, причину этих отступлений и их последствия.

После оформления отчет сдается на проверку преподавателю.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. <http://flatik.ru/kachestvennij-analiz-organicheskikh-soedinenij>.
2. Ластовский, Р.П. Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей / Р.П. Ластовский, Ю.И. Вайнштейн. – М.: Гос. науч.-техн изд-во. хим. лит., 1958. – 496 с.
3. Климова, Р.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / Р.А. Климова. – 2-е изд., доп. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
4. Фаворская, И.А. Быстрый каталитический микрометод определения углерода и водорода / И.А. Фаворская, О.П. Арцыбашева, В.И. Лукина // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. хим. и физ., Вып. 1. 1965. –N1. – С. 137–140.
5. Методы количественного органического элементного микроанализа / Н.Э. Гельман [и др.] – М: Химия, 1987. – 295 с.
6. Мазор, Л. Методы органического анализа / Л. Мазор // М.: Мир, 1986. – 584 с.
7. Новиков, Н.И. Практическое руководство по анализу органических соединений / Н.И. Новиков, М.А. Панюкова; – Свердловск: Изд-во «УрГУ», 1972. – 186 с.
8. Качественный элементный анализ органических соединений: методические указания / сост. О.А. Зубкова, П.В. Зибарев; изд-во Томск. гос. архит.-строит. ун-та; Томск:, 2009. – 11 с.
9. Анисимова, Н.А. Идентификация органических соединений: учебное пособие (для студентов, обучающихся по специальности «химия») / Н.А. Анисимова; ГАГУ, – Горно-Алтайск: 2009. – 95с.
10. Баженова, Л.Н. Количественный элементный анализ органических соединений: курс лекций / Л.Н. Баженова; Уральский гос. ун-т им. А.М. Горького. – Екатеринбург, 2008. – 356 с.

11. Скобун, А.С. Органическая химия. Качественный анализ биоорганических соединений: лабораторный практикум / А.С. Скобун, Ж.В. Белодова; СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2014. – 57 с.
12. Фадеева, В.П. Количественный элементный анализ органических веществ и материалов: учебно-методическое пособие / В.П. Фадеева, В.Д. Тихова; Новосибирский нац. исслед. гос. ун-т. – Новосибирск, 2013. – 128 с.
13. http://window.edu.ru/catalog/pdf2txt/313/70313/45560?p_page=2.
14. <http://works.doklad.ru/view/tI9mrVlGEr0.html>.
15. <http://foxford.ru/wiki/himiya/osnovy-metodov-analiza-i-opredeleniya-struktury-organicheskikh-veschestv#!>.
16. <http://rudocs.exdat.com/docs/index-236103.html>.
17. Александрова, Э. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Химические методы анализа: учебник и практикум / Э. Александрова, Н. Гайдукова. – М: Юрайт, 2014. – 556 с.
18. Другов, Ю. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов / Ю. Другов, А. Родин // Бином. Лаборатория знаний. Методы в химии. – 2014. – 272 с.
19. Химический анализ в теплоэнергетике. Титриметрический и гравиметрический методы анализа / В. Кулешов [и др.]; Моск. эконом. ин-т. М.: МЭИ, 2004. – 132 с.
20. Жебентяев, А. Аналитическая химия. Химические методы анализа / А. Жебентяев, А. Жерносек. – М: Инфра-М; Новое знание. Высшее образование, 2011. 544 с.

Методы приготовления реактивов для проведения опытов

1. Аммиачный раствор хлорида меди (I). 10 г хлорида меди(I) встряхивают с 15 – 20 мл концентрированного раствора аммиака, затем разбавляют его 100 мл воды. После отстаивания бесцветный раствор сливают с осадка и хранят в плотно закрывающейся склянке над кусочками очищенной медной проволоки. Если раствор окрашен в синий цвет (от примеси ионов двухвалентной меди), то его слегка подогревают и добавляют по каплям до обесцвечивания 2 %-й раствор солянокислого или сернокислого гидроксилamina.

2. Анилинфталатный реактив. Смесь 1 мл свежеперегнанного анилина, 100 мл насыщенного водой бутанола и 1,5 г фталевой кислоты нагревают на водяной бане до полного растворения. Реактив хранят в склянке из темного стекла.

3. Баритовая вода, насыщенный раствор. 70 г кристаллического гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ растворяют при кипячении в 200 мл воды. Затем разбавляют водой до 1 л и дают отстояться. Через несколько часов прозрачный раствор осторожно сливают.

4. Бромная вода, насыщенный раствор. Бромную воду готовят так, чтобы на дне склянки оставалось немного жидкого брома (**работают под тягой!**), и при энергичном перемешивании добавляют воду до 500 мл (в 1 л насыщенного раствора брома содержится 28–30 г брома – около 10 мл). Полученную бромную воду осторожно переливают в склянку с притертой пробкой. Хранят в вытяжном шкафу.

5. Железа (III) хлорид, 3 % раствор. 3 г хлорида железа(III) растворяют в 100 мл воды. Если раствор не прозрачный, к нему добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты.

6. Известь натронная.

А. Влажную натронную известь сушат в сушильном шкафу при температуре 100–200 °С. Если она содержит большое количество карбонатов (проба с соляной кислотой), то ее прокаливают в муфельной печи.

Б. Негашеную известь (оксид кальция) в виде порошка смешивают с насыщенным раствором гидроксида натрия (в соотношении 2:1), выпаривают и прокаливают.

7. Крахмал (0,5 % раствор). 1 г сухого крахмала взбалтывают с 5 мл воды, после отстаивания воду сливают. Промывание крахмала повторяют 2–3 раза. Добавив новую порцию воды, взмучивают крахмал и выливают при помешивании в 100 мл кипящей воды.

8. Меди сульфат (безводный). Кристаллический сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нагревают в фарфоровой чашке на песчаной бане при непрерывном перемешивании. Температура бани не должна превышать 220 °С. Полученный белый порошок растирают в ступке и хранят в плотно закрытой банке.

9. Медно-аммиачный реактив (реактив Швейцера). 10 г кристаллического сульфата меди растворяют в 200 мл воды и доливают 100 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. Осадок гидроксида меди(II) промывают водой методом декантации и фильтруют на воронке Бюхнера. Полученный осадок гидроксида меди(II) растворяют в 25 % растворе аммиака. Аммиак прибавляют постепенно при постоянном перемешивании. На дне колбы должно остаться небольшое количество осадка гидроксида меди (II). После отстаивания раствор отфильтровывают. Хранят реактив Швейцера в плотно закрытой склянке.

10. Орциновый реактив. 1 г орцина растворяют в 500 мл 25 % раствора соляной кислоты и добавляют 20 капель 3 % раствора хлорида железа (III).

11. Раствор Люголя (раствор йода в йодиде калия). 60 г йодида калия растворяют в 60 мл воды. К полученному раствору прибавляют 20 г йода. После растворения йода добавляют воду до 1 л.

12. Реактив Лукаса. 100 г безводного хлорида цинка растворяют в 100 мл концентрированной кислоты (**приготовление и хранение под тягой!**).

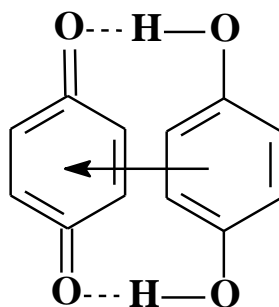
13. Реактив Селиванова на кетогексозы. 50 мл концентрированной соляной кислоты смешивают с 50 мл воды. В 100 мл полученного раствора соляной кислоты (1:1) растворяют 0,5 г резорцина.

14. Реактив Толленса. К 20 мл 5 % раствора нитрата серебра прибавляют 10 мл 10 % раствора гидроксида натрия. К выпавшему осадку оксида серебра добавляют 5 мл разбавленного раствора аммиака (10 мл концентрированного раствора аммиака разбавляют 100 мл дистиллированной воды). Колбу закрывают пробкой и встряхивают. Повторяют операцию до полного растворения осадка, избегая избытка аммиака. Затем добавляют воду до объема 100 мл.

15. Реактив Фелинга (Фелингова жидкость). Предварительно готовят два раствора: а) 34,5 г кристаллического сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл раствора; б) смешивают в 500 мл раствора 178 г натриево-калиевой соли винной кислоты и 70 г гидроксида натрия. Перед проведением опыта смешивают равные объемы этих двух растворов.

16. Биндон – ангидробис(альфа,гамма-дикетогидринден), ангидробисиндандион-1,3; 2-(3-оксо-1-инданилиден)индандидион-1,3

17. Хингидрон – молекулярный комплекс пара-бензохинона (1,4-бензохинона) и гидрохинона (1 :1)



Метаниловая желтая бумага

Метаниловая желтая бумага представляет собой фильтровальную бумагу, пропитанную 0,1 % раствором индикатора метанилового желтого. Окрашена в желтый цвет и приобретает фиолетовую окраску в интервале $\text{pH} = 2,4\text{--}0,3$, т.е. при действии сильных кислот.

Конго красная бумага

Конго красная бумага представляет собой фильтровальную бумагу, пропитанную 0,05 % раствором индикатора конго красного. Окрашена в красный цвет и приобретает синюю окраску в интервале $\text{pH} = 4,0\text{--}2,5$, т.е. при действии сильных (минеральных) кислот. При действии довольно концентрированной уксусной кислоты окрашивается в промежуточный фиолетовый цвет. При действии разбавленных органических кислот не изменяет красной окраски.

Бромфеноловая синяя и бромкрезоловая пурпуровая бумаги

Индикаторные бумаги бромфеноловая синяя и бромкрезоловая пурпуровая представляют собой фильтровальную бумагу, пропитанную 0,1 % растворами индикатора бромфенолового синего или бромкрезолового пурпурового.

Бромфеноловая синяя бумага окрашена в серый цвет, соответствующий $\text{pH} = 4$, и окраска ее изменяется на желтую при действии минеральных и наиболее сильных органических кислот (при $\text{pH} = 3$) и на синюю – при действии оснований или солей сильных оснований (при $\text{pH} = 5$).

Бромкрезоловая пурпуровая бумага окрашена в желтый цвет и окраска ее изменяется на фиолетовую в интервале $pH = 5,0-7,0$.

Лакмусовая бумага (красная и синяя)

Лакмусовая бумага представляет собой фильтровальную бумагу, пропитанную раствором лакмуса. Индикатор лакмус чувствителен к слабым и сильным кислотам и основаниям. Кислоты окрашивают его в красный цвет, основания – в синий. Лакмус – природный продукт, содержащий всего 4,5 % красящего вещества (азолитмина) и до 90 % минеральных веществ. В нейтральной среде лакмус окрашен в сиреневый цвет, его окраска изменяется на красную при $pH \approx 6$ и на синюю при $pH \approx 8$.

Бриллиантовая желтая бумага

Бриллиантовая желтая бумага представляет собой фильтровальную бумагу, пропитанную 0,1 % раствором индикатора бриллиантового желтого. Окрашена в желтый цвет, ее окраска изменяется сначала до оранжевой, а затем до красной в интервале $pH = 6,8-8,5$, т.е. при действии даже очень слабых оснований.

Фенолфталеиновая бумага

Фенолфталеиновая бумага представляет собой фильтровальную бумагу, пропитанную 0,5 % раствором индикатора фенолфталеина. Имеет белый цвет, который изменяется на красный в интервале $pH = 9,0-10,2$, т.е. при действии довольно сильных оснований, например, растворов аммиака или соды, но в присутствии бикарбоната натрия остается белым.

Свинцовая бумага

Растворимые соли свинца являются реактивами на сероводород, в присутствии которого бумага темнеет в результате образования сульфида свинца.

Йодокрахмальная бумага

Йодокрахмальная бумага служит индикатором на все окислители, и в частности на азотистую кислоту и на бром.

Ученые, внесшие значительный вклад в развитие химических методов анализа органических соединений



Жозеф Луи Гей-Люссак
1778–1850 гг.

Жозеф Луи Гей-Люссак – французский химик и физик родился в Сен-Леонаре в 1778 году. В 1800 году окончил Политехническую школу в Париже, где учился у Клода Бертолле. Работал там же, в 1800-1802 гг. был ассистентом Бертолле. С 1809 года Гей-Люссак – профессор химии в Политехнической школе и профессор физики в Сорбонне. С 1832 года – профессор химии в Ботаническом саду Парижа. Работы Гей-Люссака относятся к различным областям химии (свойства галогенов и их соединений, дициана

синильной кислоты, бора и борной кислоты, щелочных металлов и т.д.) и физики (газовые законы). Ученый впервые построил кривые зависимости растворимости солей в воде от температуры (политермы растворимости), усовершенствовал методы объемного анализа, изобрел башню для получения серной кислоты нитрозным методом, способ получения щавелевой кислоты из древесных опилок и способ производства стеариновых свечей (совместно с Шеврелем).



Луи Жак Тенар
1777–1857 гг.

Луи Жак Тенар - французский химик, с 1810 года член Парижской АН и ее президент (1823 г.). В 1798 году окончил Политехническую школу в Париже, где прошел курс наук у Л. Воклена, и остался там же работать. С 1810 года стал профессором Парижского университета и Политехнической школы в Париже. Совместно с Ж. Гей-Люссаком разработал способ получения калия и натрия, в 1808 году получил бор, обнаружил действие света на реакцию хлора с водородом (1809 г), предложил метод анализа органических

веществ, доказал, что натрий, калий, йод и хлор – химические элементы, а хлороводородная и йодоводородная кислоты не содержат кислорода (1810 г.). Открыл (1818 г.) пероксид водорода, амид натрия. В 1818 – 1824 годах он обнаружил каталитическое действие твердых тел на разложение пероксида водорода, и с тех пор эта реакция служит эталонной для определения каталитической активности различных веществ. В 1813 году провел серию экспериментов по термическому разложению аммиака под влиянием железа, серебра, меди, золота и платины. Провел ряд успешных синтезов производных фосфинов, впервые сформулировал и подтвердил экспериментально различия между простыми (диэтиловый) и сложными эфирами, выделил холиновую кислоту из желчи. В 1826 году стал иностранным почётным членом Петербургской АН. Его именем назван минерал тенардит.



Йёнс Якоб Берцелиус
1779–1848

химический обиход удобные современные обозначения элементов и химические формулы.

Йёнс Якоб Берцелиус уже в 29 лет он был избран членом Шведской королевской Академии наук, а двумя годами позже – ее президентом. Он экспериментально подтвердил многие химические законы, известные к тому времени. На протяжении своей двадцатилетней научной деятельности исследовал более двух тысяч веществ и точно определил их состав. Открыл три новых химических элемента (церий Ce, торий Th и селен Se), впервые выделил в свободном состоянии кремний Si, титан Ti, тантал Ta и цирконий Zr. Ввел в



Юстус фон Либих
1803–1873

из фундаментальных законов экологии — закон ограничивающего фактора (известный как бочка Либиха).

Юстус Фон Либих университетское образование получил в Бонне и Эрлангене. Разработал метод отделения никеля от кобальта, определения кислорода воздуха при помощи пирогалловой кислоты, а также определения соли и мочевины в моче. Усовершенствовал аппарат для сжигания органических соединений (печь Либиха) и улучшил метод анализа; исследовал почти все важнейшие органические кислоты. Выделил цинтонин — главную составную часть вещества мускулов — от кровавого фибрина. Совместно с Вёлером предпринял исследование циановой и мочевой кислот, радикала бензойной кислоты и масла горьких миндалей. Открыл один



**Фридрих Раймунд
Михаэль Прегль**
1869–1930

все компоненты, кроме воды и углекислого газа. В дальнейшем разработал методы микроанализа галогенов, карбоксильных и метильных групп, сконструировал аппаратуру, определяющую молекулярную массу по температуре кипения вещества. При этом время анализа было сокращено до одного часа. В

Фриц Прегль поступил в 1887 году на медицинский факультет Грацкого университета. Окончил университет в 1894 году с докторской степенью, был ассистентом профессора физиологии и гистологии Александра Роллетта, с 1903 года занял его кафедру. В Грацком университете Прегль также получил глубокие знания в области химии под руководством Зденко Скраупа. Создал метод микроанализа. Для анализа веществ, содержащих, помимо углерода, водорода и кислорода, другие химические элементы создал фильтр, отсеивающий

1923 году ему была присвоена **Нобелевская премия по химии** «за изобретение метода микроанализа органических веществ».



**Йохан Густав
Кристоффер Торсагер
Кьельдаль**
1849–1900

Йохан Густав Кристоффер Торсагер Кьельдаль – датский химик. родился 16 августа 1849 года в городе Егерсприс. С 1875 года работал в Карлсбергской высшей сельскохозяйственной школе и Карлсбергской лаборатории (г. Копенгаген). Изучал ферменты, например, инвертин, оптическую активность белковых тел. В 1883 году предложил метод определения содержания азота в органических соединениях (метод Кьельдаля). Также ему принадлежит изобретение колбы Кьельдаля и аппарата Кьельдаля. Скончался 18 июля 1900 года в городе Тисвильде.



**Коршун Мирра
Осиповна**
1900–1958

Коршун Мирра Осиповна – кандидат химических наук, награждена орденами Трудового Красного Знамени и «Знак Почёта». Основатель отечественной школы органического элементного микроанализа. Организатор и руководитель лаборатории микроанализа (1937 г.) в Институте органической химии АН СССР, а с 1954 по 1958 гг. – в Институте элементоорганических соединений АН СССР. Разработчик комплектов специальной аппаратуры для элементного органического микроанализа. Автор метода экспресс-гравиметрического определения С, Н и других элементов из

одной навески, основанного на ускоренном пиролитическом сжигании образца в токе кислорода с количественным выделением и определением каждого из элементов в соответствующей аналитической форме (метод Прегля-Коршун). Разработанный М.О. Коршун в соавторстве с В.А. Климовой (ИОХ АН СССР) метод экспресс-гравиметрии является наиболее универсальным методом анализа веществ сложного и разнообразного элементного состава. С помощью этого метода наряду с углеродом и водородом можно определить более 50 элементов периодической системы в органических и элементоорганических соединениях, а также полимерах и других материалах на их основе.

Оглавление

Введение.....	3
1. Продукты органического синтеза и их анализ.....	5
1.1. Элементный анализ.....	15
1.1.1. Определение углерода и водорода.....	15
1.1.2. Определение азота.....	23
1.1.3. Определение кислорода.....	35
1.1.4. Определение серы.....	38
1.1.5. Определение галогенов (фтора, хлора, брома, йода).....	43
1.1.6. Определение металлов.....	57
1.1.7. Автоматические элементные анализаторы.....	60
1.1.8. Вопросы для самоконтроля.....	64
1.2. Функциональный анализ.....	68
1.2.1. Определение строения углеводородного скелета.....	71
1.2.2. Определение активного водорода.....	75
1.2.3. Кислородсодержащие соединения.....	76
1.2.4. Азотсодержащие соединения.....	94
1.2.5. Серосодержащие соединения.....	101
1.2.6. Вопросы для самоконтроля.....	103
2. Лабораторный практикум.....	106
2.1. Организация работ в лаборатории.....	106
2.1.1. Правила безопасной работы с кислотами, щелочами и металлическим натрием.....	109
2.1.2. Правила безопасной работы с токсичными веществами.....	110
2.1.3. Правила безопасной работы с легковоспламеняющимися (ЛВЖ) и взрывоопасными веществами.....	112
2.1.4. Правила безопасности при возникновении пожара.....	114
2.1.5. Первая помощь при травмах и отравлениях.....	115
2.2. Качественный и функциональный анализ органических веществ.....	118
2.2.1. Качественный анализ.....	118
2.2.1.1. Обнаружение углерода и водорода в органических соединениях....	118
2.2.1.2. Обнаружение галогенов.....	119
2.2.1.3. Обнаружение азота, серы, галогенов.....	119
2.2.1.4. Качественные реакции на кратные связи.....	121
2.2.1.5. Качественные реакции на ароматические углеводороды.....	121
2.2.1.6. Обнаружение одноатомных спиртов.....	121
2.2.1.7. Обнаружение многоатомных спиртов.....	122
2.2.1.8. Обнаружение фенолов.....	122
2.2.1.9. Обнаружение кетонов.....	123
2.2.1.10. Обнаружение альдегидов.....	123
2.2.1.11. Обнаружение карбоновых кислот.....	124
2.2.1.12. Обнаружение сложных эфиров.....	124

2.2.1.13. Обнаружение нитросоединений.....	124
2.2.1.14. Обнаружение аминов.....	125
2.2.2. Количественный анализ.....	127
2.2.2.1. Элементный анализ.....	128
2.2.2.1.1. Определение серы.....	128
2.2.2.1.1.1. Определение серы по методу Либиха – Дю-Мениля.....	128
2.2.2.1.1.2. Определение серы по Мельникову.....	130
2.2.2.1.2. Определение галогенов (по Фольгарту).....	131
2.2.2.1.2.а. 2,4-Динитрохлорбензол (орто-нитрохлорбензол).....	131
2.2.2.1.2.б. Хлористый бензил.....	132
2.2.2.2. Функциональный анализ.....	133
2.2.2.2.1. Анализ бензойной кислоты.....	133
2.2.2.2.2. Анализ салициловой кислоты.....	133
2.2.2.2.3. m-Нитробензолсульфокислота (натриевая соль).....	134
2.2.2.2.4. Сульфаниловая кислота.....	135
2.2.2.2.5. Антраниловая кислота.....	135
2.2.2.2.6. 1-Фенил-3-метилпиразол-5-он.....	136
2.3. Оценка химических констант.....	137
2.4. Подготовка к выполнению лабораторных работ и составление отчета.....	138
Библиографический список.....	139
Приложение.....	141
Методы приготовления реактивов для проведения опытов.....	141
Ученые, внесшие значительный вклад в развитие химических методов анализа органических соединений.....	146

Учебное издание

**Знойко Серафима Андреевна
Тихомирова Татьяна Вячеславовна
Майзлиш Владимир Ефимович
Шапошников Геннадий Павлович**

**МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 09.02.2018. Формат 60 × 84 1/16 .
Бумага писчая. Усл. печ. л. 8,84. Тираж 50 экз. Заказ

**ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»**

153000, г. Иваново, Шереметевский пр, 7