

КІЛЬКІСНИЙ ЕЛЕМЕНТНИЙ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ АНАЛІЗ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Ю.М. Воловенко, В.В. Іщенко

Навчальний посібник для студентів хімічного та біологічного факультетів

Визначення Карбону та Гідрогену

Кількісний елементний аналіз органічних сполук в першу чергу включає визначення Карбону та Гідрогену. Вперше метод аналізу цих елементів був запропонований Лібихом 1837 року. В основі цього методу був піроліз речовини в повітряному потоці в скляній трубці, яка містила оксид купруму. Продукти піролізу та окиснення – вода і діоксид карбону – поглиналися відповідно хлоридом кальцію та гранульованим гідроксидом калію. Цей макроаналітичний метод (наважка речовини біля 1 г) вимагав 2-3 години на одне визначення і мав багато обмежень, в першу чергу, за якісним складом речовини, яку аналізували. Фактично, за цих умов можна було аналізувати виключно сполуки, що містили Карбон, Гідроген та Оксиген. Наявність інших елементів: Сульфуру, Нітрогену, Галогенів, які за умов проведення визначення переходили в окиснені форми, заважала проведенню аналізу.

На початку ХХ століття Ф. Прегль розробив перший аналітичний метод визначення Карбону та Гідрогену. За методом Прегля наважку речовини спалюють в присутності кисню в кварцевій трубці, яка заповнена оксидом купруму, пероксидом плюмбуму, платиновим каталізатором та срібною сіткою. Всі ці компоненти необхідні для забезпечення повноти деструкції і окиснення зразка, а також поглинання оксидів сульфуру, нітрогену та галогенів. Прегль використав ангідрон для поглинання води та аскарит для поглинання діоксиду карбону. Всі ці нововведення дозволили аналізувати наважки масою 6-8 мг.

Недоліки первинного методу Прегля полягають в значному опорі проходженню кисню крізь трубку для спалювання, внаслідок щільної набивки, а також необхідності заміни цієї набивки після кожних 20-30 спалювань. Крім того, наповнення трубки було кропіткою і тривалою роботою. В методі Прегля зустрічається стільки труднощів і невирішених питань, що в 1931 році М. Бостіус навіть написав монографію повністю присвячену висвітленню цих проблем. І все ж великою заслугою Прегля є формулювання основних принципів проведення мікроаналізу органічних сполук на вміст Карбону та Гідрогену. За цю роботу він одержав Нобелівську премію.

Пізніше цей метод було модифіковано Р. Бельчером, Г. Інграмом та М.О. Коршун, В.О. Клімовою, які запропонували проводити спалювання зразка в ненаповненій трубці в атмосфері значного надлишку чистого кисню. Відсутність в зоні спалювання будь-яких каталізаторів та поглиначів повністю знищує можливість появи похибок, що притаманні методу Прегля. Єдина проблема, яка може виникнути – це неповна деструкція зразка. Але вона розв'язується шляхом спалювання сполуки в швидкому струмені кисню за умов, які забезпечують достатній контакт продуктів деструкції цієї речовини з киснем при температурі 900-1000⁰С. При цьому Карбон кількісно окиснюється до СО₂, а Гідроген – до Н₂О. Вода поглинається безводним перхлоратом магнію (ангідроном), а діоксид карбону – твердим лугом (NaOH) нанесеним на азбест (аскаритом). Кількість речовини, яка поглинулася, визначається різницею у вазі поглинальних апаратів.

Прилад для визначення Карбону та Гідрогену складається з:

- ☑ **газометра**, який містить кисень;
- ☑ **осушувальної колонки** заповненої хлоридом кальцію для осушування кисню;
- ☑ **кварцевої каталізаторної трубки** заповненої оксидом купруму у вигляді дротинок;
- ☑ **U-подібної трубки** заповненої послідовно ангідроном, аскаритом і знову ангідроном; кожен шар поглинача відокремлюється прошарком азбесту;
- ☑ **трубки для спалювання**, яка виготовлена з кварцу, має внутрішній діаметр 10 мм та довжину 450-500 мм. З відкритого кінця до трубки припаяно відвід, що має діаметр як і у U-подібної трубки для подачі кисню. З іншого боку вона звужується до діаметра 3 мм. Ця частина трубки нагрівається електричною піччю до температури 950-1000⁰С.

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

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

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

Поглинальний апарат для оксидів нітрогену наповнюють силікагелем, що насичений розчином біхромату калію в концентрованій сульфатній кислоті. Шліфи у двох апаратів, перед тим як закрити, змащують мастилом Креніга.

В кінці приладу знаходиться захисна трубка, яка запобігає потраплянню водяної пари та діоксиду карбону в систему. Вона наповнена ангідроном та аскаритом.

Всі складові частини приладу з'єднуються між собою вакуумними гумовими трубками. Всі з'єднання сполучаються виключно встик. Внутрішній діаметр трубки приблизно вдвічі менший за діаметр відповідної скляної або кварцевої трубки. Внутрішня поверхня гумової трубки змащується гліцерином.

Для контролю швидкості проходження кисню прилад з'єднують зі склянкою Маріотта, яка має кран та відвід.

Реактиви

Кисень, яким наповнюють газометр, беруть з балону.

Ангідрон – зневоднений перхлорат магнію, який готують з гексагідрату перхлорату магнію ($Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$) шляхом нагрівання в порцеляновій чашці при 145-147°C. За цих умов кристалогідрат розтоплюється, вода починає випарюватися, а згодом кристалізується тригідрат перхлорату магнію. В цей час суміш необхідно енергійно перемішувати. Поступово температуру підвищують до 170-200°C і витримують суміш при цій температурі впродовж 1-2 годин. Після охолодження тверду масу подрібнюють до зерен розміром 1-2 мм і переносять в круглдонну колбу, яку приєднують до масляного насосу і продовжують нагрівати при залишковому вакуумі 0,1 мм рт.ст. спочатку 2-3 години при 170°C, а потім впродовж 3 годин при 220-240°C. При більш високій температурі препарат може розкластися з вибухом.

Після такої сушки ангідрон містить приблизно 12% води. Щоб запобігти забрудненню препарату органічними сполуками необхідно зберігати його в запаяних ампулах.

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

Препарат для поглинання оксидів нітрогену - готують 1% розчин біхромату калію в концентрованій сульфатній кислоті і цим розчином насичують силікагель марки КСК. Чистий сухий силікагель в гранулах діаметром 1-2 мм нагрівають в сушильній шафі 4-5 годин при температурі 210-240°C. Гарячі гранули насипають в суху колбу на шліфу і додають розчин біхромату калію в сульфатній кислоті в кількості, яка приблизно дорівнює масі силікагелю. Після додавання кожної порції кислоти колбу щільно закривають та енергійно перемішують її вміст. Готовий препарат майже не прилипає до стінок колби і при подальшому перемішуванні не стає більш сухим. За необхідністю, якщо було прилито надлишок кислоти, додають ще деяку кількість сухого силікагелю. Приготовлений таким чином силікагель має бути забарвлений в жовтогарячий колір.

Під час роботи цієї поглинальної трубки під дією оксидів нітрогену забарвлення силікагелю

проступово змінюється з жовтогарячого на зелене. Повна зміна кольору свідчить про необхідність заміни поглинача.

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

Збірка апаратури

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

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

Зважування

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

Підготовка наважки

Тверді речовини зважують, використовуючи платинову лодочку або маленьку пробірку. Рідини переносять в лодочку або пробірку за допомогою капіляра. Слід зауважити, що речовина, яку аналізують і тара, мають знаходитися поряд з вагами щонайменше 20-30 хвилин. Це необхідно для того, щоб речовина мала ту ж саму температуру, що і ваги.

Наважку вносять в трубку для спалювання і закривають її. Потім необхідно впевнитись, що кисень проходить через установку з необхідною швидкістю. Нагрівання наважки починають від печі для спалювання, пересуваючи пальник проти потоку кисню до наважки. Безпосередньо під наважкою пальник затримують на 3-5 хвилин до повної деструкції наважки. За цей час відбувається повне витіснення продуктів спалювання в поглинальні апарати. Відставляють пальник і відокремлюють поглинальні апарати від трубки для спалювання, а потім один від одного і витримують їх впродовж 15-20 хвилин для того, щоб їх температура зрівнялась з температурою докільця. Після цього їх витирають і зважують, як було вказано раніше.

Розрахунок проводять за формулами:

$$X_C = K_{CO_2} \times 100 \times (a - n_{CO_2}/g); \quad K_{CO_2} = M_C / M_{CO_2} = 0,2729;$$

$$X_H = K_{H_2O} \times 100 \times (b - n_{H_2O}/N); \quad K_{H_2O} = M_{H_2} / M_{H_2O} = 0,1119$$

Визначення Сульфур

Сульфур входить до складу багатьох органічних сполук і тому його кількісному визначенню приділяється багато уваги. Як складова органічних сполук він може знаходитись в різних ступенях окиснення: від -2 до $+6$. Тому більшість методів кількісного визначення Сульфур базується на окисненні органічної сполуки з подальшим визначенням сульфат-іону. До 60 років минулого століття дуже поширеним був метод Каріуса. Він полягає в окисненні сполуки, яка містить Сульфур, концентрованою нітратною кислотою в присутності хлориду натрію при температурі $280-300^{\circ}\text{C}$. За цих умов органічна сполука розкладається, а Сульфур окиснюється до сульфатної кислоти, яка реагує з хлоридом натрію з утворенням сульфату натрію. За належних умов сульфат натрію переводять у сульфат барію і потім відфільтровують. Після висушування та прожарювання сульфат барію зважують і розраховують кількість Сульфур у вихідній сполуці.

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

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

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

Визначення Сульфур за методом Шонігера

Колбовий метод Шонігера полягає в деструкції сполуки шляхом спалювання наважки, яка загорнута у фільтрувальний папір. Цей папір закріплюють у платиновому контакті, який знаходиться в колбі, заповненій киснем. На дно колби наливають розчин для поглинання продуктів деструкції. За цих умов Сульфур окиснюється до сульфат-іону, який потім і визначають.

При роботі за цим методом необхідно пам'ятати, що інколи спалювання супроводжується вибухом. Тому необхідно загорнути колбу в рушник або в металічну сітку.

Виконання аналізу

Вирізують з беззольного фільтрувального паперу квадрат 25×25 мм з виступаючим з одного боку кінцем. На цей папір викладають наважку і щільно загортають її так, щоб кінець залишився зовні. Папір з наважкою закріплюють в платиновому контакті. На дно колби для спалювання наважки і поглинання продуктів деструкції наливають 10 мл водного розчину лугу, який містить 4-5 крапель пергідролу. Відкривають балон з киснем і продувають колбу слабким струменем кисню впродовж 30-40 секунд. Виймають шланг. Підпалюють кінець фільтрувального паперу і одразу ж вставляють в колбу. Впродовж спалювання колбу тримають під кутом 45° . Корок притискають до горла колби до кінця горіння фільтрувального паперу. Спочатку в колбі тиск піднімається, а після охолодження утворюється розрідження і гумовий корок щільно пристає до горла колби. Варто зазначити, що в атмосфері чистого кисню горіння відбувається майже миттєво, а температура піднімається до 1200°C . Колбу витримують впродовж 30 хвилин або струшують 5-10 хвилин для поглинання продуктів деструкції. Обережно відкривають корок і змивають з корка та стінок колби дистильованою водою поглинальний розчин, який потім випарюють на плитці до об'єму 10 мл. Охолоджують і додають 30 мл етилового спирту та 2 краплі індикатора торона. Титрують розчин $0,01\text{N Ba}(\text{ClO}_4)_2$ до точки еквівалентності. Розрахунки проводять за формулою:

$$\%S = \frac{V \times N \times E_k \times 100}{g}$$

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

N – нормальність розчину;

E_k – еквівалент Сульфору в сульфатній кислоті (16);

g – наважка.

Для приготування розчину $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 2 г твердої солі (кваліфікації чда) розчиняють в 200 мл дистильованої води, додають 800 мл етилового спирту і 3-5 крапель HClO_4 .

Аналіз галогеновмісних сполук

Галогени – Флуор, Хлор, Бром та Йод часто входять до складу органічних сполук. Міцність зв'язків між атомом Карбону і атомами галогенів різна. Також різні властивості галогенід-іонів, які найчастіше використовуються як аналітична форма. Все це зумовлює необхідність розробки специфічних методів деструкції та аналізу органічних сполук, які містять ті, чи інші галогени. Раніше дуже поширеним методом аналізу на Хлор і Бром був метод Каріуса. Суть цього методу полягає в окисненні органічної сполуки з запаєній трубці нітратною кислотою в присутності нітрату аргентуму при температурі 280-300⁰С. За цих умов галоген кількісно переходить в галогенід-іон, який утворює з іоном Аргентуму відповідну сіль. Цей метод дуже схожий з методом Каріуса для аналізу Сульфору.

Виконання аналізу за методом Каріуса

Наважку речовини вносять в трубку для деструкції, додають навеликий надлишок (до 10%) нітрату аргентуму і 0,3 мл (5-6 крапель) концентрованої нітратної кислоти. Трубку ретельно запаюють і після охолодження вміщують в нагрівальну піч. Нагрівають трубку впродовж 1 години при температурі 280-300⁰С. Як правило, цього достатньо для деструкції більшості галогеновмісних сполук.

Після закінчення деструкції, трубку залишають на ніч в печі для охолодження до кімнатної температури. Відкривають трубку, додають 2-3 мл дистильованої води і ставлять в стакан з водою, яку кип'ятять впродовж 3-5 хвилин. Гарячу воду в стакані замінюють на холодну. Охолоджений розчин фільтрують і послідовно промивають осад дистильованою водою, спиртом, ще раз дистильованою водою, і ще раз спиртом. Осад висушують при температурі 110-115⁰С. Сухий охолоджений осад зважують і роблять розрахунки:

$$\%X = \frac{f_x \times a \times 100}{b}$$

X – галоген, який визначають;

a – вага AgX в мг;

f – фактор перерахування:

$f_{\text{Cl}} = \text{Cl}/\text{AgCl} = 0,2474$;

$f_{\text{Br}} = \text{Br}/\text{AgBr} = 0,4255$;

$f_{\text{I}} = \text{I}/\text{AgI} = 0,5405$;

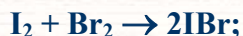
b – наважка в мг.

Визначення Йоду за методом Лейперта

В 1938 році Т. Лейперт запропонував метод визначення Йоду, який базується на спалюванні органічної речовини, що містить Йод в атмосфері кисню в присутності платинового катализатора. За цих умов утворюються йод, діоксид карбону та вода. Йод поглинають 5%-м розчином лугу. Спалювання наважки відбувається в спеціальній трубці, яка містить скляну спіраль або може бути заповнена скляними бусами. Ця розвинута поверхня необхідна для кількісного поглинання йоду. Поглинутий йод змивають 10%-м розчином ацетату натрію в оцтовій кислоті, який містить 2-3

краплі бром, в 20%-й водний розчин ацетату натрію. Надлишок брому кількісно окиснює іод до іодату. А для видалення надлишку бром, додають 2-3 краплі мурашиної кислоти і перемішують вміст колби. До знебарвленого розчину додають 2 мл 10%-вого розчину іодиду калію та 5 мл 2N сульфатної кислоти і залишають розчин в закритій конічній колбі на 5 хвилин. Потім титрують іод 0,01N розчином тіосульфату натрію, використовуючи крохмаль як індикатор.

Хімізм процесів, що відбуваються можна відобразити наступними рівняннями:



Визначення Флуору

Кількісне визначення вмісту Флуору в органічних сполуках провести набагато складніше порівняно з іншими галогенами. Це обумовлено кількома причинами. По-перше, зв'язок C-F один з найміцніших простих ковалентних зв'язків в органічних сполуках, тому деструкцію речовини, яка містить Флуор необхідно проводити в жорстких умовах, щоб бути впевненим в кількісному утворенні фторид-іону. Найкращі результати деструкції твердих флуороорганічних сполук досягнуті при проведенні реакції в металевій бомбі Парра при температурі 600-800⁰С в присутності пероксиду натрію. Бомба має об'єм приблизно 2,5 см³ і виготовлена з нікелю та нержавіючої сталі і має ушільнююче кільце з міді. По-друге, аналітичні властивості фторид-іонів дуже відрізняються від властивостей інших галогенід-іонів, хімія яких добре досліджена. Відомо, що фторид-іони утворюють важкорозчинні осадки з деякими іонами металів: BaF₂, PbF₂, MgF₂, SrF₂, CaF₂. Але використати їх для гравіметричного аналізу важко, оскільки ці осадки знаходяться в колоїдному стані. Для визначення фторид-іонів найчастіше використовують титрування.

Фторид-іони утворюють стійкі комплекси з багатозарядними іонами металів. Найбільш висока стабільність спостерігається у флуоровмісних комплексів цирконію та торію. В аналітичній хімії найчастіше застосовують стандартні розчини нітрату торію. Торій (IV) та фторид-іон утворюють декілька комплексних сполук, з яких найбільш стабільним є іон [ThF₆]⁻².

При титруванні як індикатор використовують алізаринсульфонат натрію. Його водний розчин забарвлений в жовтий колір, який при утворенні комплексу з іонами торію змінюється на червоний. Таким чином, при титруванні іони торію спочатку зв'язують фторид-іони і розчин залишається жовтим. Після досягнення точки еквівалентності, тобто коли всі фторид-іони будуть зв'язані, поява надлишку іонів торію обумовить утворення торій-алізаринового комплексу червоного кольору. Необхідно зазначити, що швидкість утворення торій-фторидного комплексу відносно невелика і тому при додаванні великої кількості розчину нітрату торію може утворитися його комплекс з алізаринсульфонатом, який випадає у вигляді так званого лаку. Найгірше те, що навіть в присутності фторид-іонів цей лак не знебарвлюється, а це, в свою чергу, викликає заниження результатів. Тобто необхідно застосовувати не дуже концентровані розчини титранту (0,05N розчин Th(NO₃)₄) і проводити титрування не дуже швидко при перемішуванні розчину.

Визначення Хлору і Бром за методом Шонігера

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

Виконання аналізу

Наважку речовини загортають в фільтрувальний папір і вставляють в платиновий контакт. В колбу для спалювання наливають 10 мл 0,2N розчину NaOH, 4 краплі пергідролу і наповнюють

колбу киснем з балона. Надалі спалювання відбувається, як описано для аналізу Сульфуру за Шонігером. Після спалювання колбу відкривають, змивають дистильованою водою гумовий корок і стінки колби, і додають 5 мл 0,5N розчину нітратної кислоти та кип'ячать 5 хвилин. Це необхідно для деструкції карбонату натрію і повного видалення з розчину діоксиду карбону. Охолоджений розчин титрують 0,01N розчином $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ з 8-9 краплями 1%-го спиртового розчину індикатора дифенілкарбазону.

Розрахунки проводять за формулою:

$$\% \text{Hal} = \frac{V \times N \times E_k \times 100}{g}$$

V – об'єм $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$;

N – нормальність розчину;

E_k – еквівалент Hal ($\text{Cl} = 35,5$; $\text{Br} = 80$);

g – наважка.

Визначення Нітрогену

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

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

Проводити сплавлення з натрієм можна двома методами.

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

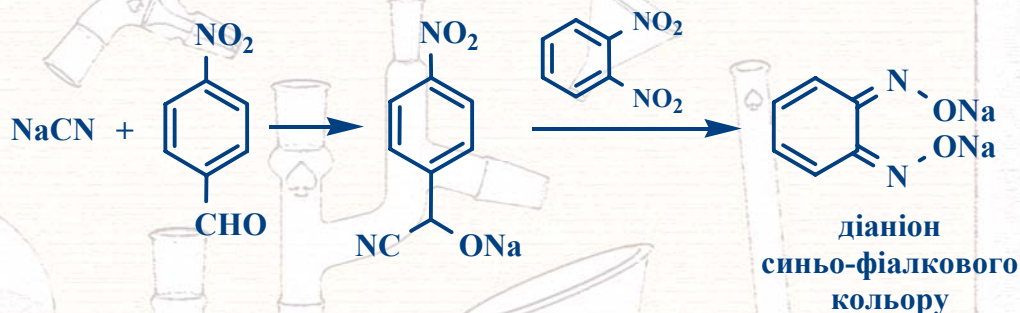
Метод Б. У невелику пробірку зі скла пірекс розміром 100x13 мм вносять 10 мг твердої невідомої речовини або близько 0,01 мл (10 мкл) рідини і свіжевідрізаний шматочок металічного натрію величиною з горошину і масою близько 50 мг (**обережно**). Пробірку нагрівають, як і за методом А. Розпечений обвуглений залишок охолоджують до кімнатної температури. Для повного розчинення надлишку натрію додають декілька крапель метанолу і перемішують суміш. Цю операцію повторюють доки не припиниться подальше виділення бульбашок водню. До отриманого розчину додають близько 2 мл дистильованої води, потім розчин кип'ячать (додають кілька шматочків порцеляни, пемзи або скляних капілярів) та фільтрують. Якщо на цій фазі аналізу є ознаки неповного розкладу проби (забарвлений фільтрат), то необхідно повторити весь описаний вище процес розкладу з новою порцією невідомої речовини. Якщо при додаванні першої порції невідомої речовини при сплавленні з натрієм відбувається бурхлива реакція або вибух, процес деструкції переривають і близько 0,5 г невідомої речовини відновлюють при обережному кип'ятінні з 5 мл льодяної оцтової кислоти і 0,5 г цинкового пилу (**обережно**). При виконанні цієї

операції розчин не слід нагрівати дуже сильно, тому що це може призвести до втрати внаслідок випаровування деяких речовин, наприклад, ацетатів амінів з низькою молекулярною масою. Після розчинення більшої частини доданого цинкового пилу суміш випарюють досуха і сухий залишок розкладають за допомогою описаних вище методів А чи Б.

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

Перший спосіб виявлення Нітрогену

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



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

Другий спосіб виявлення Нітрогену

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



Третій спосіб виявлення Нітрогену

Приблизно 3 мл **розчину 1** підкислюють оцтовою кислотою, додають 2 краплі 1%-го розчину бензидину у 50%-й оцтовій кислоті і суміш перемішують. При наявності Нітрогену додавання краплі 1%-вого розчину сульфату купруму викликає появу синього забарвлення або осаду синього кольору. Хлориди та броміди не дають забарвлення, але іодисті сполуки викликають утворення осаду зеленуватого кольору. При одночасній наявності Нітрогену у вигляді ціаністої сполуки та іодистих солей одержується синій осад.

Четвертий спосіб виявлення Нітрогену

Декілька кристаликів нітрату натрію розчиняють у 3 мл **розчину 1**, додають 2 краплі розчину хлориду феруму (III) і суміш підкислюють розбавленою сульфатною кислотою. Потім цю суміш нагрівають до кипіння, доводять до лужної реакції амоніаком та фільтрують. У присутності Нітрогену додавання до фільтрату 1 краплі сірководневої води або розчину сульфиду лужного металу викликає появу фіалкового забарвлення.

П'ятий спосіб виявлення Нітрогену

До 5 мл **розчину 1** додають по 5 крапель 10%-го розчину гідроксиду натрію, 4%-го розчину солі Мора ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та 20%-го розчину фториду калію. Суміш нагрівають до кипіння

та кип'ятять 30 секунд. Якщо доведено наявність Сульфуру, розчин варто відфільтрувати від осаду сульфиду феруму (II). Потім пробірку з фільтратом охолоджують під краном, додають краплю 5%-вого розчину хлориду феруму (III) і підкислюють розведеною (6N) сульфатною кислотою до розчинення гідрату оксиду феруму. Поява характерного осаду берлінської лазурі є доказом наявності Нітрогену. Якщо осад не з'являється, а утворюється розчин синього або зеленувато-синього кольору, то, ймовірно, деструкція речовини натрієм була неповною. Варто повторити дослід з більшою кількістю речовини. Якщо змішати до нагрівання з натрієм досліджувану речовину з рівною за вагою кількістю розтертої у порошок цукрози та провести дослід з цією сумішшю, то перетворення Нітрогену на ціанід натрію відбуватиметься легше.

Спроби визначення Нітрогену не завжди дають позитивний результат. Особливо буває важко одержати позитивну реакцію на Нітроген у нітросполуках. Нітрогрупу можна виявити завдяки властивості багатьох нітросполук забарвлюватись в темно-червоний колір при дії лугів. Багато нітрогеновмісних органічних сполук при нагріванні їх у пробірці з натронним вапном виділяють амоніак, який, в свою чергу, можна виявити за запахом або за допомогою лакмусового папірця.

Кількісне визначення Нітрогену дає можливість оцінити харчову цінність продуктів тваринного і рослинного походження.

Для визначення вмісту Нітрогену в органічних речовинах можна виділити три найважливіших методи, що базуються на різних принципах.

До 70-х років минулого століття найбільш вживаним був **метод К'ельдаля**, що базується на повній деструкції органічної сполуки при кип'ятінні у концентрованій сульфатній кислоті в присутності каталізаторів та інших окисників. Карбон, Гідроген і Нітроген при цьому перетворюються відповідно на діоксид карбону, воду і бісульфат амонію. До прозорого розчину, що утворюється, додають надлишок лугу і виділяють амоніак перегонкою з парою. Амоніак поглинають певною кількістю стандартного розчину якої-небудь сильної кислоти та відтитровують стандартним розчином відповідно лугу або кислоти.

За **методом Дюма**, найбільш старому з відомих методів визначення Нітрогену, наважку органічної речовини змішують з подрібненим оксидом купруму і спалюють при температурі 550-650°C в атмосфері чистого діоксиду карбону. Нітроген, що міститься в органічній речовині, при цьому перетворюється головним чином на молекулярний азот, який витісняють продуванням діоксидом карбону і потім поглинають концентрованим розчином гідроксиду калію. Оксиди нітрогену, що також можуть утворитися, повністю відновлюють, пропускаючи через шар нагрітої металічної міді. Кількість азоту вимірюють за допомогою азотометра.

Третій метод, **метод гідрування**, запропонований Тер-Мейленом. За цим методом при нагріванні органічної речовини в струмені водню в присутності нікелевого каталізатора Нітроген перетворюється на амоніак, який визначають різними способами, наприклад, титруванням. Переваги методу Тер-Мейлена полягають в простому апаратурному оформленні і швидкості аналізу (один вимір займає лише 12 хв), крім того його можна використовувати для визначення Нітрогену в летких речовинах (зважених у капілярах), що неможливо виконати за методом К'ельдаля.

Деякі нітрогеновмісні органічні сполуки, такі як піридин, анілін, хінолін, акридин, первинні, вторинні і третинні аліфатичні, ароматичні та гетероциклічні аміни, є сильними основами і їх можна відтитрувати розчином перхлоратної кислоти у льодяній оцтовій кислоті в присутності відповідного індикатора. В порівнянні з методами К'ельдаля і Дюма титрування у водному середовищі є більш зручним і швидким, а точність визначення у більшості випадків виявляється майже однаковою з точністю класичних методів.

Але нітрогеновмісні органічні речовини можуть виявляти властивості не тільки основ, а й кислот, окисників або відновників, а іноді можуть утворювати забарвлені комплекси. Їх хімічні властивості дуже різноманітні і тому для кількісного визначення можна використовувати майже всі класичні методи.

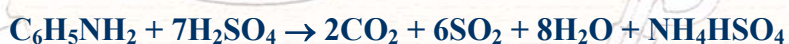
За своєю значимістю розглянуті методи нерівноцінні. Жоден з них не можна вважати найкра-

шим і розглядати як універсальний метод визначення Нітрогену в органічних сполуках. Найчастіше використовують методи К'ельдаля і Дюма, в той час як відновний метод Тер-Мейлена, який за останніми даними у ряді випадків виявився більш швидким і надійним, ніж методи К'ельдаля і Дюма, не знайшов широкого застосування.

Метод К'ельдаля часто використовувався завдяки простоті проведення і можливості виконання серійних аналізів. Це мабуть чи не єдиний метод визначення Нітрогену в природних речовинах, де Нітроген знаходиться у формі аміно-, іміно- або нітрильної групи. При аналізі таких сполук він дає дуже гарні результати. Метод К'ельдаля має переваги над методами Дюма і Тер-Мейлена ще й тому, що дозволяє дуже точно визначати Нітроген при низькому його вмісті. Крім того, для виконання цього аналізу не потрібна складна апаратура, можна застосовувати реagentи звичайного ступеня чистоти й одночасно досліджувати 30-50 зразків. Разом з цим необхідно пам'ятати, що сфера застосування цього методу обмежена. Без попереднього відновлення не завжди можна аналізувати речовини, що містять Нітроген у окисненій формі, речовини, які розкладаються при взаємодії з холодною сульфатною кислотою з виділенням азоту, а також речовини, що легко виділяють азот при нагріванні. Кількісне утворення бісульфату амонію не відбувається при руйнуванні за методом К'ельдаля і деяких нітрогеновмісних сполук, наприклад, нітро-, нітросо-, азо-, азокси- і гідрозосполук. Замість нього частково, а іноді і повністю утворюються нітратна кислота, оксиди нітрогену або молекулярний азот, що можуть випаровуватись з нагрітого до 338°C розчину сульфатної кислоти. Речовини, що не містять амінного Нітрогену, перед розкладом сульфатною кислотою в присутності каталізаторів варто відновити, наприклад, цинком у хлоридній кислоті, елементною сіркою, порошкоподібною міддю, трихлоридом титану або дитіонітом натрію до аміносполук. Деякі автори для попереднього відновлення пропонують використовувати також іодоводень і червоний фосфор, алюмогідрид літію, етиленбісмеркаптоацетат і лужний розчин хлориду стануму (II), саліцилову кислоту. Таку ж відновну дію мають пірогалол, тіосаліцилова кислота і сахароза. Деструкцію речовин сульфатною кислотою можна здійснити, попередньо обробивши їх фенолом і сульфатною кислотою, тіосульфатом натрію і т.д. У цьому випадку виключені втрати нітрогену.

Для визначення вмісту Нітрогену в сироватці, білках і в подібних речовинах Якобі запропонував розкласти зразок сульфатною кислотою в закритій або відкритій посудині. Амоніак, що утворюється при цьому, навіть у дуже малих кількостях визначають за реакцією з нінгідрином.

Питання про механізм реакції розкладу сульфатною кислотою, коли аміногрупи перетворюються на бісульфат амонію, вивчалось декількома авторами, але ясності в цьому так і не було досягнуто. Очевидно, відбувається низка паралельних і послідовних реакцій. Деякі автори вважають, що органічні нітрогеновмісні речовини розкладаються в сульфатній кислоті при температурі кипіння або при більш високих температурах за реакцією першого порядку. У випадку простих речовин аміний Нітроген при цьому перетворюється на бісульфат амонію, а сульфатна кислота і триоксид сульфуру відновлюються до діоксиду сульфуру, що виводиться з реакційної суміші:



Така реакція відбувається і у випадку аліфатичних амінів. Кінцевим продуктом реакцій більш складних речовин, що не містять амінного Нітрогену, також є бісульфат амонію, але також можуть утворюватись продукти реакцій сульфування, естерифікації, омилення, дегідрування, полімеризації та циклізації амінокислот.

Деструкцію речовин за К'ельдалем при макровизначенні (при наважці зразка 5-10 г) проводять у довгогорлій колбі – так званій колбі К'ельдаля, об'ємом 500-1000 мл. В неї наливають 50-100 мл концентрованої сульфатної кислоти, що при нагріванні конденсується на стінках колби і повертається в зону реакції. При мікровизначенні використовують колбу тієї ж грушоподібної форми, але меншого об'єму (не більше 100 мл), в яку наливають 3-6 мл сульфатної кислоти (не більше 10 мл).

Відомо, що деструкція речовин за допомогою сульфатної кислоти відбувається досить

повільно. Час, що витрачається на цей процес при однакових наважках, та кількість сульфатної кислоти, що використовується, залежить від природи речовини, яку аналізують. Наприклад, з амінокислот найважче розкладаються триптофан і лізин, тоді як розклад вуглеводів і целюлози відбувається значно легше.

Для прискорення деструкції використовують каталізatori, головним чином металічну ртуть, сульфат купруму, а також суміші цих речовин. Каталізatori, що складаються головним чином із сульфату натрію або калію, пресуються у вигляді таблеток. При їх розчиненні збільшується температура кипіння сульфатної кислоти, у результаті чого деструкція стає більш ефективною. Лейк та ін. підвищували температуру кипіння сульфатної кислоти до 380°C, додаючи в неї сульфат калію. В результаті навіть піридинове кільце, яке важко руйнується, розкладалося з утворенням бісульфату амонію за 1 год. Але не варто надмірно підвищувати температуру кипіння сульфатної кислоти, оскільки в результаті деструкції можливі втрати бісульфату амонію. Експериментально доведено, що температура кипіння сульфатної кислоти не повинна перевищувати 360°C. Підвищувати ефективність такого "спалювання" краще за рахунок збільшення часу реакції. Щодо кількості сульфатної кислоти, необхідної для деструкції зразка, то буває досить 6-20-кратного надлишку: у випадку білків необхідний 8-10-кратний надлишок, а для розкладу жирних кислот і вуглеводів надлишок сульфатної кислоти досягає 18-20-кратного. Для розкладу речовин з великим вмістом Оксигену можна використовувати менші кількості сульфатної кислоти. Варто пам'ятати, що деяка кількість сульфатної кислоти втрачається за рахунок випаровування. З іншого боку, не слід використовувати занадто велику кількість сульфатної кислоти, тому що після розкладу та подальшої нейтралізації розчин буде мати великий об'єм і підвищену концентрацію солей.

Для полегшення розкладу наважки використовують пероксид Гідрогену, надлишок якого можна повністю видалити з розчину. Оскільки реакція за цих умов проходить дуже бурхливо, 30%-вий розчин пероксиду Гідрогену додають у колбу краплями з великою обережністю.

Деструкцію наважки звичайно вважають завершеною, коли розчин стає безбарвним. Але для повного перетворення деяких безбарвних нітрогеновмісних речовин на бісульфат амонію час обробки (іноді зі зниженням температури) бажано збільшити на 0,5-1,5 год. Після знебарвлення розчину варто уникати випаровування сульфатної кислоти, тому що при цьому температура розчину може перевищити 400°C і внаслідок надмірного збільшення концентрації розчину, може відбутися часткове руйнування бісульфату амонію.

Визначення амоніаку можна проводити титруванням перхлоратною кислотою з потенціометричним визначенням точки еквівалентності. Значно більш чутливим виявилось змішане оксидиметрично-іодометричне визначення. У цьому методі амоніак окиснюють відомим надлишком гіпоброміту натрію, який, в свою чергу, визначають іодометрично. Метод дуже чутливий, тому що окиснення в цьому випадку проходить до кінця.

При спектрофотометричному визначенні амоніаку найбільш поширеною є реакція утворення барвника індофенолового синього. Реакція була запропонована Ван-Слайком і Гіллером, її використовували для визначення вмісту Нітрогену в зразках біологічного походження. При найбільш оптимальній довжині хвилі (630 нм) було визначено 1,1-15 мкг/мл Нітрогену.

Метод Дюма

Більш детально ми розглянемо **метод Дюма**, який використовується для кількісного визначення Нітрогену в нашій лабораторії і вважається абсолютно надійним для аналізу сполук, що містять Нітроген в різних ступенях окиснення. Оскільки молекулярний азот настільки інертний, що кількісно окиснити чи відновити його майже неможливо, то значно простіше весь Нітроген, що міститься у речовині, перетворити на азот. Саме тому метод газометричного визначення Нітрогену (метод Дюма модифікований Преглем), за яким весь Нітроген речовини переходить в елементний, є найбільш універсальним. Особливі умови потрібні лише для речовин, що схильні до утворення стійких сполук Нітрогену з Карбоном. Недолік цього методу, в порівнянні з методом К'ельдаля, полягає в можливості аналізувати за його допомогою лише дуже малих кількостей речовин

(декілька міліграмів). Навіть при напівмікрОВизначенні величина наважки не повинна перевищувати 100 мг. Саме тому метод Дюма непридатний для аналізу речовин з відносно низьким вмістом Нітрогену.

Нітроген визначають спалюванням наважки у кварцевій трубці за рахунок кисню твердих окисників в атмосфері діоксиду карбону. Продукти спалювання витісняються діоксидом карбону в азотометр з лугом. Оксиди нітрогену відновлюються, проходячи через шар відновника – розпеченої металічної міді. Отже, до азотометра має надходити лише суміш двох газів – азоту та діоксиду карбону. Останній поглинається лугом, а азот збирається в азотометрі. Його об'єм вимірюють і розраховують вміст Нітрогену в сполуці.

На перший погляд – це дуже простий метод, але зовсім недаремно його називають методом, що базується на геніальній компенсації помилок. Справді, при термічній деструкції нітрогеновмісних речовин відбувається багато різноманітних процесів, в результаті яких крім азоту можуть утворитися сполуки Нітрогену з Оксигеном, Гідрогеном і навіть Карбоном. Варто ще врахувати, що спалення в атмосфері діоксиду карбону тільки за рахунок твердих окисників набагато важче провести кількісно, ніж спалення в кисні, а отже, виникає небезпека проникнення в азотометр оксиду карбону, летких вуглеводнів та ін. Таким чином, не зважаючи на свою удавану простоту, газометричне визначення Нітрогену супроводжується численними побічними процесами, які можуть призвести до помилок. Виникнення помилок пов'язане з властивостями сполуки, що аналізується, характером її термічного розкладу, зі способом спалення і, нарешті, з недоліками в роботі установки (останні можуть бути викликані недостатньою чистотою діоксиду карбону, недостатньою активністю наповнення трубки для спалення, неправильним нагріванням печей).

При спаленні нітрогеновмісних органічних сполук відбуваються два процеси: термічний розклад речовини й окиснення як самої речовини, так і продуктів її деструкції. У тому випадку, коли спалення пройшло кількісно, у газах горіння не повинно бути речовин, що не окиснилися повністю. Тому, хоча при термічному розкладі нітрогеновмісних речовин і можуть, в залежності від їхніх властивостей, утворитися такі продукти піролізу, як амоніак, диціан, ціановодень, геміоксид, оксид та діоксид нітрогену, азот, оксид карбону та метан або інші леткі вуглеводні, насправді в газах горіння є лише азот, оксид або діоксид нітрогену. Значно рідше при спаленні деяких нітрогеновмісних речовин з'являється реальна можливість недоокиснення вуглеводнів або нітрильної групи. В останньому випадку одержуються занижені результати оскільки нітрильна група зв'язується з міддю в ціанід купруму, який потім надзвичайно важко розкласти.

До занижених результатів призводить попадання в азотометр діоксиду нітрогену, що розчиняється в лузі. Навпаки, оксид нітрогену, вуглеводні та оксид карбону призводять до завищених результатів.

Утворення в продуктах розкладу летких речовин, нітрилів та інших продуктів піролізу, що містять Нітроген, пов'язане, в першу чергу, зі структурою та фізичними властивостями сполуки, що аналізується. Але не варто забувати, що істотну роль при цьому відіграє спосіб спалення речовини. Важче за все уникнути утворення оксидів нітрогену, тому їхньому відновленню в газах горіння надається велике значення.

За кількістю оксидів нітрогену, що утворюються при спаленні, всі нітрогеновмісні сполуки можна розділити на три групи:

- ☑ сполуки, в яких Нітроген зв'язаний з Оксигеном, тобто нітросполуки, ефіри нітратної та нітритної кислот, нітрозосполуки, що дають велику кількість оксидів нітрогену;
- ☑ гетероциклічні сполуки, що утворюють невелику кількість оксидів;
- ☑ сполуки, в яких Нітроген зв'язаний з Гідрогеном, тобто аміни, іміни, гідразини, що горять практично без утворення оксидів.

На кількість оксидів нітрогену, що утворюються, на процеси термічної деструкції речовини і на утворення тих або інших продуктів руйнування істотно впливають леткість та температура кипіння речовини, а також спосіб її спалення. Так, при повільному випаровуванні речовини на нагрітій окисник відбувається в основному окиснення і одержується велика кількість оксидів, тоді

як при піролітичному спаленні в напівзамкнутій зоні домінують процеси термічного розпаду, і оксидів утворюється менше. Тому однакові результати (навіть при спаленні однієї і тієї ж речовини) можуть бути отримані лише в тому випадку, якщо застосовується один і той самий спосіб спалення і його умови відтворюються досить точно. При газометричному визначенні Нітрогену відтворюваність умов спалення майже завжди досягається, тому в результатах визначення може з'явитись постійна помилка, пов'язана з проникненням оксидів нітрогену в азотомер. Отже, одержання результатів паралельних визначень, що сходяться, ще не гарантує їхню правильність. Тобто для одержання вірних результатів необхідно відновити оксиди нітрогену ще до того, як гази горіння потраплять в азотомер. Для цього використовують відновлену мідь. Аналогічно, але при більш високій температурі відновлює оксиди нітрогену металічний нікель. Значно активніше в цьому відношенні нікель Ренея, але працювати з ним важко. Запропоновано також проводити спалення нітрогеновмісних речовин, попередньо змішавши їх з якою-небудь органічною сполукою, продукти піролізу якої відновлювали б оксиди нітрогену. Але такий спосіб недостатньо надійний, оскільки температура руйнування нітрогеновмісної речовини може і не збігатися з температурою піролізу допоміжної сполуки і тоді відновлення не відбудеться.

Багатьох негативних процесів при спалюванні можна уникнути за допомогою методу газометричного визначення Нітрогену, оскільки спалення за цим методом проводять у великій напівзамкнутій зоні. Таким чином, виключається або, у всякому разі, знижується ймовірність проникнення речовини в постійне наповнення до того, як вона пройде стадію повного піролізу. Ця обставина знижує навантаження на постійне наповнення і допомагає кількісному протіканню процесу спалення. Крім того, наявність напівзамкнутої зони дозволяє багаторазово прожарити і зруйнувати малолеткі продукти спалення (смоли, ціаніди купруму і т.п.), які у прямій трубці можуть пересуватися слідом за нагрівачем, не піддаючись ніяким змінам.

Користуючись цим методом, можна визначати Нітроген у нітрилах, гетероциклах типу триазолів, високонітрованих сполуках та речовинах, що містять метильні чи етильні групи, які легко відщеплюються при нагріванні, наприклад у триалкіламінах. Аналіз вище згаданих речовин іншими способами не завжди вдається. Метод простий, за процесом спаленням не потрібно ретельного спостереження, немає необхідності в додаткових пристроях, наприклад у приладах для одержання чистого кисню, ртутних затворах і т.п.

Другий метод – це **класичний мікрометод Дюма**. Він придатний для більшості випадків, простий у виконанні, дає хороші результати.

Прилад для проведення аналізів за цим методом складається з трьох основних частин: системи для одержання та подачі діоксиду карбону (апарат Кіппа), трубки для спалення та азотометра, в якому збирають азот, що утворився. Зупинимося детальніше на кожній з основних частин приладу.

Одержання діоксиду карбону

Апарат Кіппа слугує для одержання діоксиду карбону з мармуру та хлоридної кислоти. Діоксид карбону повинен бути дуже добре очищеним, не мати навіть незначної кількості домішок кисню та нітрогеновмісних сполук. Тому відповідно і мармур повинен бути високоякісним, а хлоридна кислота – хімічно чиста без домішок нітратної кислоти.

Для очищення мармур поміщають у чашку, заливають розведеною хлоридною кислотою, перемішують, зливають кислоту, ополіскують водою, потім заливають водою і кип'ятять декілька годин. Хлоридну кислоту для апарата Кіппа готують змішуванням рівних частин концентрованої хлоридної кислоти і води. Очищеним мармуром заповнюють на 2/3 об'єму середню частину апарата Кіппа.

Чистоту діоксиду карбону, що виділяється, перевіряють таким чином: пропускають газ через азотомер, заповнений 50%-ним розчином гідроксиду калію, і спостерігають за величиною бульбашок. Мікробульбашки характеризуються тим, що не блищать і рухаються уздовж стінок градуйованої частини азотометра, а не піднімаються по середині трубки. За 10-15 хв. в азотометрі не повинно бути ніякого об'єму газу.

Спалення наважки

Для спалення наважки нітрогеновмісної речовини використовують оксид купруму та відновлену мідь, які повинні бути відповідно приготовлені. Оксид купруму у вигляді дроту повинний бути прожарений в муфельній печі при 800°C впродовж 3-4 годин. Відновлену мідь для аналізу готують наступним чином: прожарений дротоподібний та мілко нарізаний оксид купруму насипають у пряму кварцеву трубку, таку ж, як трубка для спалення, приєднують до апарата Кіппа, у якому знаходяться цинк, вільний від арсену та 10% сульфатна кислота, і продувають трубку воднем до повного витіснення з неї повітря; потім на те місце трубки, де знаходиться оксид купруму, насувають піч, нагріту до 500°C , пропускають струмінь водню, ні на хвилину не припиняючи його, доки весь оксид купруму не відновиться і не набуде характерного для міді кольору. Знімають піч і дають міді охолонути в струмені водню. Потім переносять трубку до джерела діоксиду карбону, продувають ним трубку 20-30 хв. і пересипають мідь у банку з гумовим корком.

В кінець кварцевої трубки для спалювання вставляють срібну спіраль, потім насипають шар (6-7 см) оксиду купруму у вигляді нарізаного дроту, потім ставлять азбестову прокладку, потім шар (4-6 см) відновленої міді, знову азбестову прокладку, насипають шар (6-7 см) оксиду купруму і все це закріплюють азбестовою прокладкою. Ці три шари є постійним наповненням, яке змінюють тільки після того, як відновлена мідь набуде темного забарвлення. Найближчий до азотометру шар оксиду купруму (3-4 см) має бути поза зоною нерухомої печі, що нагріває постійне наповнення (тут окиснюється оксид карбону). Іншу частину трубки заповнюють шаром оксиду купруму на 10-15 см (змінне наповнення), у середину якого вносять наважку речовини. Трубку закривають гумовим корком, приєднують до джерела діоксиду карбону і продувають її діоксидом карбону 2-3 хв. Потім на трубку насувають електропіч таким чином, щоб наважка знаходилася поза зоною цієї печі, приєднують до трубки азотометр і продувають діоксидом карбону вже всю систему 1-2 хв. Далі закривають кран сполучної трубки, піднімають грушу азотометра вгору настільки, щоб луг піднявся в лійку, закривають кран азотометра і кладуть грушу на стіл. Потім відкривають обережно кран сполучної трубки і пропускають діоксид карбону в азотометр доки не з'являться мікробульбашки, які повинні дуже повільно підніматися уздовж стінок каліброваної частини азотометра. Якщо немає мікробульбашок, то відкривають кран азотометра, спускають луг у грушу і знову повністю відкривають кран сполучної трубки, щоб ще раз продути систему. Для одержання мікробульбашок іноді буває достатньо енергійно продути установку.

Якщо після витіснення повітря діоксидом карбону починають виділятися мікробульбашки, то закривають кран, через який надходить діоксид карбону, відкривають цілком кран сполучної трубки і починають спалювання наважки за допомогою газового пальника, що поступово просувають в напрямку нерухомої печі від наважки. По закінченні спалення, що триває 10-15 хв, після припинення виділення бульбашок азоту в азотометрі, починають витіснення залишків газів. Для цього спочатку закривають кран сполучної трубки, відкривають кран, через який надходить діоксид карбону, а потім обережно відкривають кран сполучної трубки, стежачи за тим, щоб витіснення відбувалося не дуже швидко. Припиняють пропускання діоксиду карбону коли з'являться мікробульбашки. Електропечі з трубки не знімаються впродовж усього робочого дня.

Азотометр

Мікроазотометри виготовляють ємністю 1,5-2,5 мл. Нульова точка розташована в місці переходу отвору крана у вимірювальну трубку. В азотометрі не повинно бути "мертвого простору" під пробкою крана. Ціна ділення градуйованої частини азотометра – 0,01 мл. "На око" легко можна визначати тисячні частки мл. Дрібні ділення при градуйовці нанесені з двох боків. Через кожні 0,05 мл зроблені ділення по всьому обводу вимірювальної трубки. Цифри проставлені через кожну 0,1 мл.

Перехід вузької частини азотометра в розширену повинний бути поступовим, положистим, щоб бульбашки газу могли легко скочити по внутрішній поверхні скла. Розширена частина

азотометра має два відводи: нижній для приєднання до установки і джерела газу, верхній – для зрівняльної груші. Внутрішній діаметр нижньої відвідної трубки, по якій газ надходить в азотометр, дорівнює 0,1 мм. Він має бути постійним по всій довжині до самого входу в азотометр. Ніякі розширення отвору в місці спаю не припустимі. Для виготовлення азотометра застосовується стійке до дії лугу скло.

Азотометр наповнюють 50%-м розчином лугу, який готують з рівних вагових кількостей гідроксиду калію та дистильованої води. Якщо утворюється мутний розчин, його фільтрують через скляний або складчастий беззольний фільтр. Застосовувати для наповнення азотометра гідроксид натрію не можна, оскільки сода, на відміну від поташу, нерозчинна в лужних розчинах і поглинальний розчин мутніє при перших же аналізах.

Підготовка азотометра до роботи

Обидві частини крана з нарізкою з'єднують за допомогою мастила Креніга, попередньо помістивши в розширену частину ватний тампон. На обидва відводи крана надягають трубки з вакуумної гуми. Азотометр та зрівняльну грушу миють хромовою сумішшю і водою. Потім до нижнього відводу розширеної частини азотометра приєднують кран з нарізкою. До верхнього відводу приєднують грушу. Гумова трубка, що з'єднує азотометр із грушею, повинна бути такої довжини, щоб грушу можна було підняти вище лійки. Верхній кран азотометра і кран з нарізкою змащують вакуумним силіконовим мастилом або безводним ланоліном, стежачи за тим, щоб мастило не потрапило в отвір крана. Крани після змащення повинні бути зовсім прозорими без смуг мастила. Азотометр через грушу наповнюють ртуттю так, щоб меніск її був на 0,5 см вище нижньої трубки. Абсолютно чисту ртуть не слід застосовувати, тому що до неї прилипають пухирці газу. Ртуть забруднюють введенням в грушу невеликої кількості оксиду меркурію або пилоподібного оксиду купруму, які потім змивають розчином лугу в азотометр. Ртуть не повинна бути забруднена жиром, наприклад, мастилом для кранів, тому що таке забруднення теж може викликати налипання бульбашок газу. Після наповнення ртуттю в азотометр заливають розчин лугу. Для цього наливають у грушу стільки 50%-го розчину гідроксиду калію, щоб при підніманні її вгору весь азотометр міг заповнитися лугом, а в груші ще залишився луг приблизно на одну третину її об'єму. Горло груші потім закривають гумовим корком, у якому зроблений наскрізний прокол для сполучення з атмосферою. Після всіх пророблених операцій азотометр можна вважати готовим до роботи.

Щоб закінчити кількісне визначення Нітрогену, грушу азотометра підвішують над лійкою. Якщо на меніску лугу помітні бульбашки, то від них позбавляються, стискаючи і розтискаючи двома пальцями гумову трубку. Через 15 хв. реєструють показання. Трапляється, що під час визначення великі бульбашки газу застряють у звуженій частині азотометра і ростуть за рахунок наступних бульбашок, утворюючи великий міхур у нижній частині азотометра. Об'єднати цю частину газу з азотом, що знаходиться в градуйованій частині азотометра можна, якщо наповнити лійку азотометра 50%-м розчином лугу, опустити грушу до рівня ртуті і на короткий час відкрити кран під лійкою. В цьому випадку луг, що швидко опускається, захопить і перенесе газ із градуйованої частини вниз, у розширену частину азотометра, де він об'єднається з останньою частиною азоту. Піднімаючи знову грушу, витісняють газ у градуйовану частину азотометра. Закривши кран, реєструють об'єм азоту, що виділився. Для цього опускають грушу доки рівні лугу в азотометрі та у груші не зрівняються.

Розрахунок

Вміст Нітрогену (X) у відсотках обчислюють за формулою:

$$X = \frac{a (V-n) 100}{g}$$

a – маса 1 мл азоту при даній температурі (t) та даному виправленому значенні тиску (P);

V – об'єм азоту, мл;

n – поправка, оодержана для даного об'єму при калібровці азотометра, мл;

g – наважка, мг.

$$P = P_1 - \frac{t}{8} - b$$

P_1 – атмосферний тиск, мм.рт.ст.;

$t/8$ – поправка на розширення ртутного стовпа, мм;

b – поправка на тиск насиченої пари води над 50%-м розчином гідроксиду калію.

Приклад розрахунку та табличні дані див. у [1].

Було зроблено багато спроб автоматизувати цей метод, головним чином шляхом заміни мікроазотометра на цифровий вимірювач об'єму. Пізніше в автоматичному приладі для визначення Карбону, Гідрогену і Нітрогену застосовували полум'яно-іонізаційний детектор. Як газ-носії використовували головним чином гелій. Останнім часом для одержання діоксиду карбону стали використовувати сухий лід після відповідного очищення або великі кристали бікарбонату калію, що обробляють сульфатною кислотою в автоматично регульованому приладі Хоенеггера, оскільки видалення повітря з мармуру вимагає багато часу.

Оксид купруму часто замінюють більш ефективними каталізаторами окиснення, наприклад оксидами кобальту (II, III), сумішшю перманганату калію з оксидом купруму, пентаоксидом ванадію і оксидом нікелю, оксидом п्लумбуму (II), платинованим азбестом, оксидом магнію і діоксидом церію. Модифіковано і так зване постійне наповнення, що раніше готували з оксиду купруму і металічної міді. Для відновлення оксидів нітрогену замість металічної міді запропоновано використовувати металічний нікель (найкращі результати отримані з нікелем Ренея). Сьогодні ряд фірм випускає кілька типів автоматичних аналізаторів для визначення Карбону, Гідрогену й Нітрогену з однієї наважки. Спалювання в них проводять хімічним способом, а діоксид карбону, воду і азот, що утворюються, розділяють газохроматографічно і визначають за допомогою детектора за теплопровідністю.

Визначення альдегідів і кетонів

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

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

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

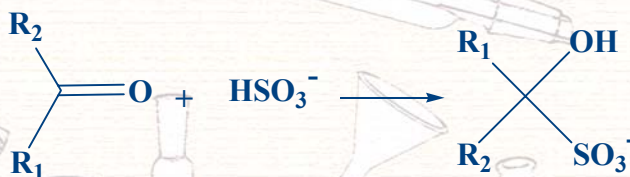


Кількісно провести реакцію в умовах досліду (нагрівання протягом 15 хв. при 100°C) можна лише з усіма класичними альдегідами. Кетони, в яких карбонільна група знаходиться між двома ядрами бензену (за винятком флуоренону), а також вуглеводи за цих умов з фенілгідразином кількісно не реагують. Інші сполуки, наприклад, α -дикетони та хінони реагують менш ніж з одним молекулою фенілгідразину або не реагують взагалі. Точність методу не дуже велика, але цілком

достатня для того, щоб маючи малу кількість речовини невідомої будови, встановити, скільки реакційноздатних карбонільних груп є в її молекулі

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

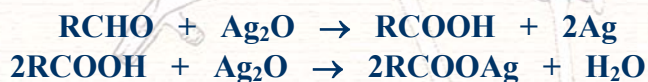
Серед численних продуктів приєднання за карбонільною групою особливо важливе значення мають бісульфітні сполуки, оскільки на їх утворенні базуються методи кількісного визначення багатьох низькомолекулярних альдегідів та метилкетонів. Вони реагують з бісульфітом натрію у водних розчинах з утворенням солі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



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

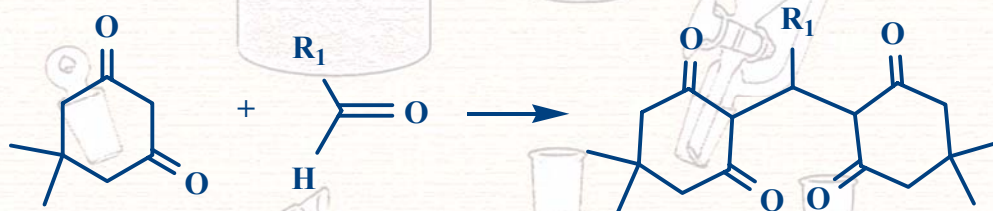
Після утворення бісульфітної похідної надлишок бісульфіту визначають іодиметрично.

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



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

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



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

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

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

хлоридом гідроксиламіну.

Визначення карбонільної групи методом оксимування

Реактиви

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

Хлоридна кислота, 0,02N розчин.

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

Хід роботи

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

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

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

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

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

Розрахунок

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

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

N – нормальність розчину хлоридної кислоти;

K – поправка до титру розчину хлоридної кислоти;

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

b – об'єм хлоридної кислоти, який витрачено на титрування наважки, мл;

g – наважка в мг.

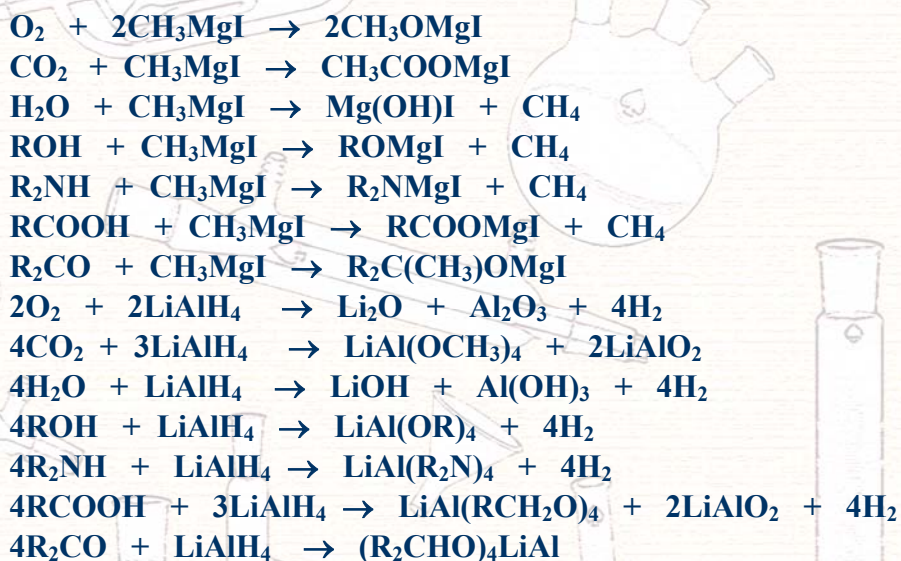
Визначення активного Гідрогену

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

Для визначення активного Гідрогену в органічних сполуках, як правило, використовувався відомий реактив Гриньяра (CH_3MgI), який дозволяв здійснювати це визначення досить точно. Але

останнім часом почали застосовувати новий реагент – алюмогідрид літію (LiAlH_4). І перший, і другий реагент кількісно взаємодіють з активними атомами Гідрогену і при цьому виділяється еквімолекулярна кількість газу, яку і вимірюють.

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



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

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

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

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

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

Мікрометод визначення активного Гідрогену з метилмагнійїодидом

Реактиви

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

Спирт етиловий ректифікат або гідролізний.

Вода дистильована свіжоперегнана.

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

В середнє горло трьохгорлої колби на 200 мл вставляють холодильник, в одне з бічних – крапельну лійку, а в інше – термометр, так, щоб кулька ртуті була занурена в реакційну суміш (колба, холодильник, термометр і лійка попередньо висушені). Усю збірку роблять або на шліфах, або за допомогою корків. На дно колби, відкривши будь-яке горло, поміщають 4 г магнію (у вигляді тонкої стружки або стрічки), попередньо висушеного впродовж 1- 2 годин у сушильній шафі при 110°C і охолодженого в ексікаторі над сульфатною кислотою. Туди ж додають 40-50 мл ефіру. Закривають корком, подають в холодильник воду і заливають в крапельну лійку розчин 15 г сухого іодистого метилу, висушеного над хлоридом кальцію у 30 мл ефіру. Потім доливають 1-2 мл розчину метил іодиду з крапельної лійки в реакційну колбу.

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

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

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

Апаратура

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

Хід визначення

Наважку вносять в карман реакційної колби. В саму реакційну колбу наливають піпеткою

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

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

Примітка. В тому випадку, коли речовина, яку аналізують не розчиняється в ефірі, використовують інший сухий розчинник, що не реагує з метилмагнійїодидом. Готують суміш цього розчинника з ефіром (1:4) і для кожного досліду беруть приблизно 5 мл суміші. Потім у кишеньку реакційної колби вносять наважку речовини, а розчинник і 1,5 мл розчину метилмагнійїодиду наливають у колбу. При витисненні повітря з колби відганяють майже весь ефір і реакція проходить в середовищі розчинника в присутності невеликої кількості ефіру. Іноді для кращої взаємодії реагентів варто підвищити температуру реакційної суміші до 50-70°C. Метан витісняється ефіром, що сконденсувався в кишеньку колби.

Розрахунок

Вміст Гідрогену (X) у відсотках обчислюють за формулою:

$$X = \frac{1,008 \times 100 \times V_0}{22,43 \text{ g}} = 4,5 \frac{V_0}{g} \quad V_0 = \frac{V \times 273(P-W)}{760(273 + t)}$$

V – об'єм (л) газу, що виділився при температурі $t^\circ\text{C}$ и тиску P , мм рт. ст.;

W – тиск водяної пари при температурі $t^\circ\text{C}$;

g – наважка, мг.

Кількість атомів Гідрогену (N) в молекулі речовини, що аналізують, обчислюють за формулою:

$$N = \frac{MV_0}{22,43 \text{ g}}$$

M – молекулярна вага речовини, що аналізують.

Література

1. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М: Химия, 1975, 205 с.
2. Губен – Вейль. Методы органической химии (методы анализа). М: Химия, 1967, 1031 с.
3. Мазор Л. Методы органического анализа. М: Мир, 1986, 535 с.