**Идентификация органических веществ**

I. Определение элемента

## Открытие углерода и водорода в органическом веществе.

1) Нагрев с меди(II) оксидом.

При нагревании органического вещества с меди(II) оксидом выделяется углекислый газ. Углекислый газ определяют по помутнению баритовой или известковой воды.

Ход работы: Образец для анализа смешивают с меди(II) оксидом с весом в несколько раз больше, чем его собственный, и нагревают в сухой пробирке. При направлении отходящего газа в баритовую воду (водный раствор Ba(OH)2) образование мути указывает на наличие углерода. Капли воды, образующиеся на стенках пробирки, представляют собой водород, содержащийся в образце для анализа.

Ва(ОН)2+ СО2→ВаСО3 + Н2О

2) Нагрев с триоксидом молибдена

В этой реакции органическое вещество превращает триоксид молибдена желтого цвета в тетраоксид молибдена синего цвета.

Ход работы: Несколько миллиграмм вещества смешивают с порошком триоксида молибдена. Смесь слегка нагревают, образование синего пятна свидетельствует о присутствии водорода.

## Открытие азота, серы и галоидов в органическом веществе.

При использовании трех различных методов плавления каждый элемент определяется отдельно.

1. Плавление с Na (металлический).

2. Плавка с смоченной гашеной известью.

3. Плавление со смесью нитрата калия и карбоната натрия.

*1) Плавление с Na (металлический).*

В результате сплавления органических веществ с Na (металлический) углерод превращается в углекислый газ и монооксид азота, цианистый натрий, сера в сульфид натрия, галогены превращаются в натриевые соли. По этим веществам проводят определение азота, серы и галогенов.

Ход работы:

Несколько миллиграмм вещества смешивают с кусочком Na (металла) в сухой пробирке и нагревают. Затем температуру повышают и Na полностью плавится, смесь оставляют охлаждаться при комнатной температуре. Добавляют 5 мл метанола для отделения непрореагировавшего натрия, добавляют 2 мл воды, кратковременно кипятят и фильтруют. На полученном фильтрате проводят элементный анализ.

**Определение серы.**

Ход работы:

К 0,2 мл фильтрата добавляют 1 каплю 5% ацетата свинца и подкисляют 6N HNO3. Черный осадок PbS указывает на присутствие в фильтрате серы.

Na2S + CH3COOH⎯→H2S + CH3COONa

H2S + Pb(CH3COO)2⎯→PBS↓+ СН3СООН

1. К 0,2 мл фильтрата по каплям добавляют 0,1% раствор Na-нитропруссида (Na2[Fe(CN)5NO]). Получение красного цвета свидетельствует о наличии серы.

**Определение азота.**

Осуществляется по цианид-иону.

Ход работы:

1. К 0,6 мл фильтрата прибавляют одну каплю 10%-ного NaOH, одну каплю 30%-го KF, а затем 15-20 мг железа сульфата. Нагревают 1-2 минуты, затем прибавляют 1 каплю 1%-ной соляной кислоты и кипятят. Добавляют 6 н. серную кислоту до растворения оксида железа. Если через минуту появляется какое-либо окрашивание, это указывает на присутствие азота. KFe[(Fe(CN)6)

2. 0,2 мл фильтрата подкисляют добавлением 1 капли 10% уксусной кислоты. К нему добавляют несколько капель реагента меди ацетат/бензидин. Наличие синего кольца на контактной поверхности указывает на присутствие иона (CN), и следовательно азота.

**Определение галогенов.**

Серебра нитрат используют для определения галогенов (хлора, брома и йода) кроме фтора. Если в результате плавки обнаружено присутствие элементов азота и серы, в качестве реактива используют серебра нитрат.

*Образование цианистых и сульфидных солей серебра под действием цианида и ионов серы.*

Для предотвращения этого растворенный фильтрат подкисляют азотной кислотой и кипятят с Na (металлический). При добавлении серебра нитрата к оставшемуся раствору образование белого и бледно-желтого осадка доказывает присутствие галогенов. При отсутствии азота и серы плавят с Na (металлический), фильтрат подкисляют азотной кислотой, проверяют серебра нитратом.

Элементарно-органические соединения (R-CH2-Hal) с галогенами (Hal.) в молекуле образуют галогениды под действием цинковой пыли в щелочной или кислой среде:

R-CH2-Hal + Zn + H2SO4 → R-CH3+ HHal + ZnSO4

R-CH2-Hal+Zn+3NaOH→R-CH3+NaHal+Na2ZnO2+H2O

Идентификация образующихся в результате реакции галогенид-ионов проводят с помощью указанных характерных реакций (см.: идентификация неорганических лекарственных веществ).

Ионы фтора и хлора, содержащиеся в органических лекарственных веществах, определяют соответствующими аналитическими реакциями после разложения органической части молекулы сплавом металлического натрия:

R-CH2 *Hal* Na *Hal*

Йод можно обнаружить, нагревая органическое соединение, содержащее йод, в пробирке в газовом пламени или обработав его концентрированной серной кислотой:

R

C

H

2

I

t

o

q

atı

.

H

2

S

O

4

I

2

В результате реакции наблюдаются фиолетовые пары йода или пурпурная окраска хлороформного экстракта.

Йодоорганическое соединение можно определить и расплавлением его в смеси натрия карбоната и калия нитрата:

R

C

H

2

I

K

N

O

3

,

N

a

2

C

O

3

t

o

N

a

I

После этого определяют иодид-ионы. Этот метод можно применять и к соединениям, содержащим в своей молекуле хлор и серу. Хлорид и сульфат ионы определяются соответствующими реакциями.

**Проба Бейльштейна.**

Атом хлора в органической молекулой дает реакцию Бейльштейна (окрашивание пламени в зеленый цвет при сжигании препарата на медной проволоке).

**Совместное определение хлорид-, бромид-, йодид-ионов**

При плавлении с Na (металлический) галогенны превращаются в натрий. Если они обнаружены вместе, для их различения используется следующий тест.

Ход работы:

Встряхнуть 0,5 мл фильтрата с таким же количеством четыреххлористого углерода и 3 каплями азотной кислоты. Если в органическом слое появляется фиолетовая окраска, значит, присутствует йодид-ион.

Слой четыреххлористого углерода удаляют пипеткой. Оставшийся в пробирке маточный раствор снова подкисляют 2 мл азотной кислоты, расслаивают четыреххлористым углеродом. Красно-коричневый цвет органического слоя указывает на присутствие брома. Когда бром полностью исчерпан, описанная выше процедура продолжается.

Органическую часть отделяют, и при добавлении 3 капель 5% серебра нитрата образование белого осадка свидетельствует о наличии иона хлора.

**Разделение ионизированных и неионизированных галогенов**

Наличие галогена обнаруживается в фильтрате, полученном с расплавление Na (металлический). Необходимо определить, находится ли галоген в ионизированной или неионизированной форме.

1. Ионизированный галоген. Ионизированные соединения галогенов растворимы в воде. Галоген определяют серебра нитратом (азотнокислое серебро) в водных растворах и в растворах, полученных фильтрованием суспензии. Положительный результат доказывает, что галоген ионизирован.

2. Неионизированный галоген. Отрицательный тест на ионизированный галоген означает, что галоген не ионизирован.

3. При наличии как ионизированного, так и неионизированного галогена в этом случае должен быть получен положительный результат как в фильтрате, полученном в результате плавления, так и в водных растворах.

Ход работы: Пробу для анализа растворяют в воде, подкисляют азотной кислотой, осаждают ионизированный галоген азотнокислым серебром. Экстракцию проводят органическим растворителем. В органической части образуется неионизированная галогенсодержащая часть, а в слое, не переходящем в органическую часть, образуется ионизированная галогенсодержащая соль серебра. Ионы хлора, брома и йода определяют в этой части 10% раствором карбоната аммония.

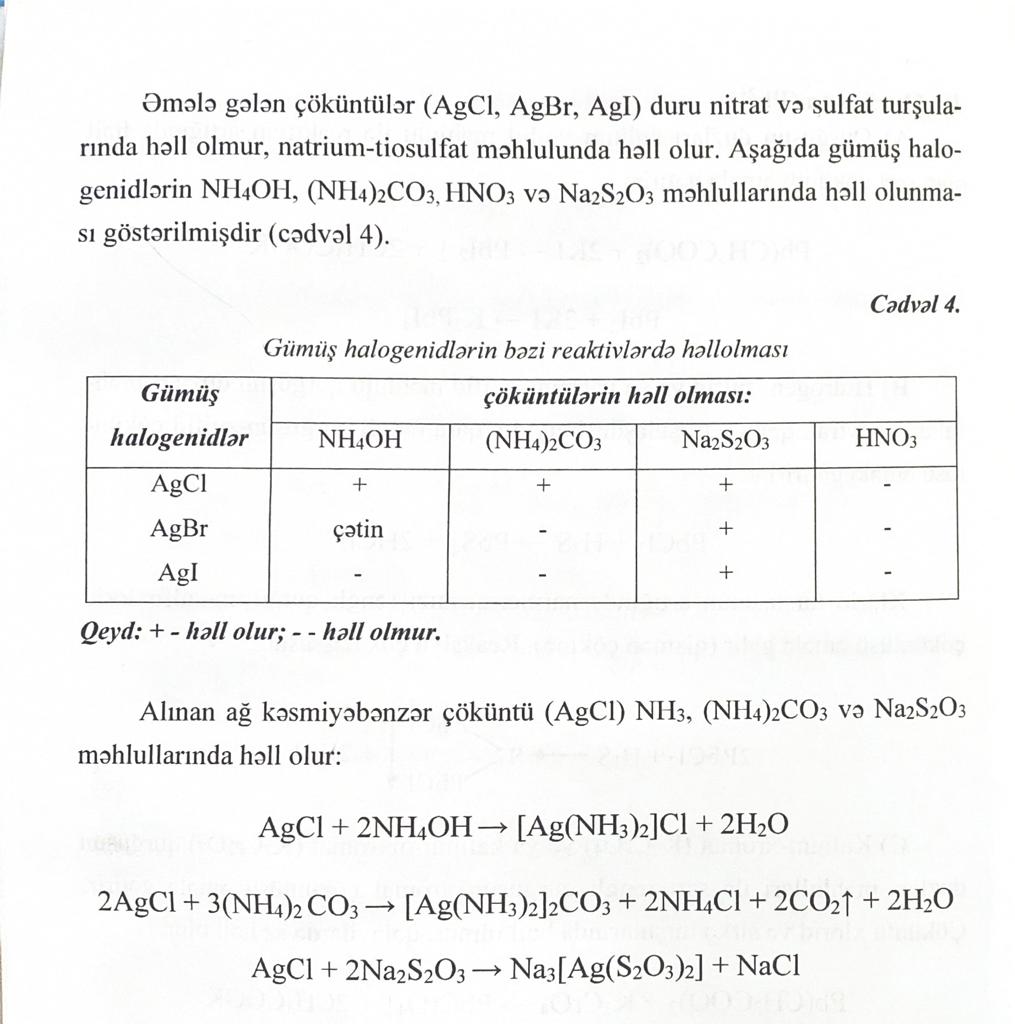
AgCl – растворим в карбонате аммония;

AgBr – растворим в концентрированном аммиаке, нерастворим в карбонате аммония;

AgI нерастворим в аммиаке и карбонате аммония.

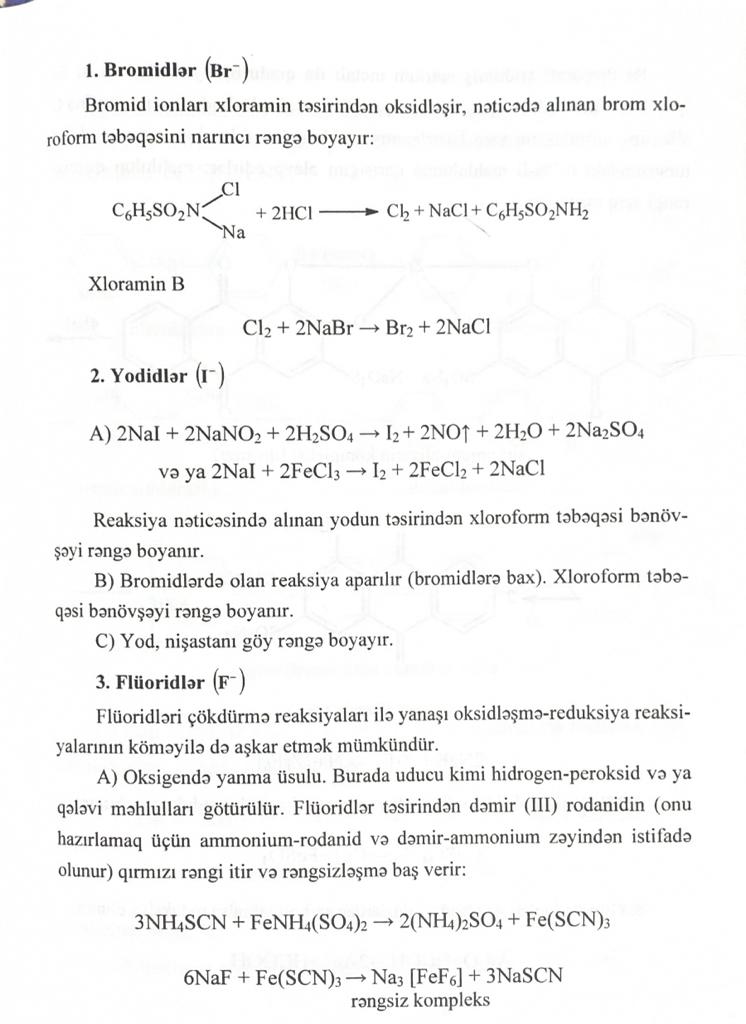


Полученная соль серебра нитрата растворяется в аммиаке, карбонате аммония и тиосульфате натрия.



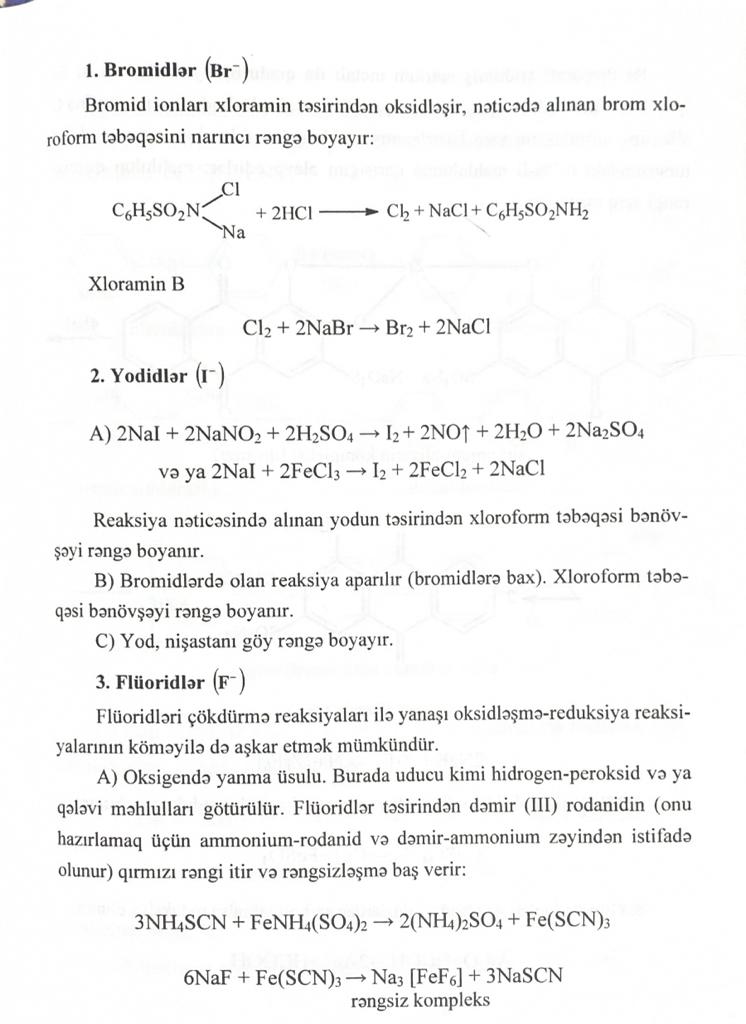
**Определение брома.**

Используют хлорамин Б в среде хлороформа (хлороформный слой окрашивается в оранжевый цвет).



**Определение йодидов.**

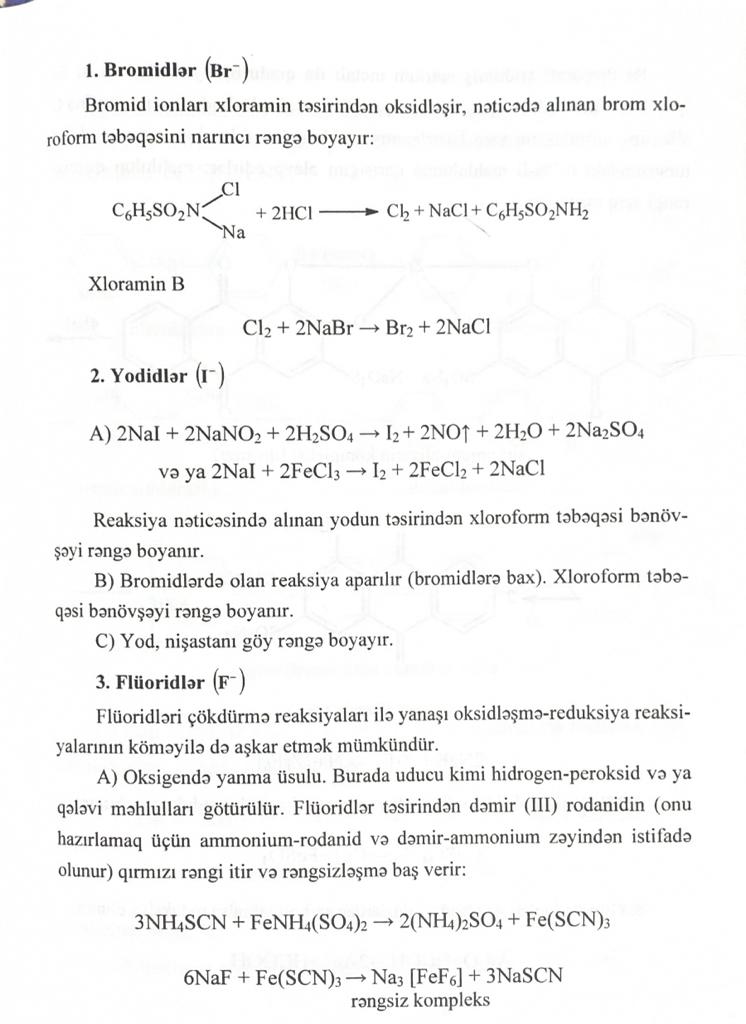
А)Образовавшийся йод окрашивает хлороформный слой в фиолетовый цвет.



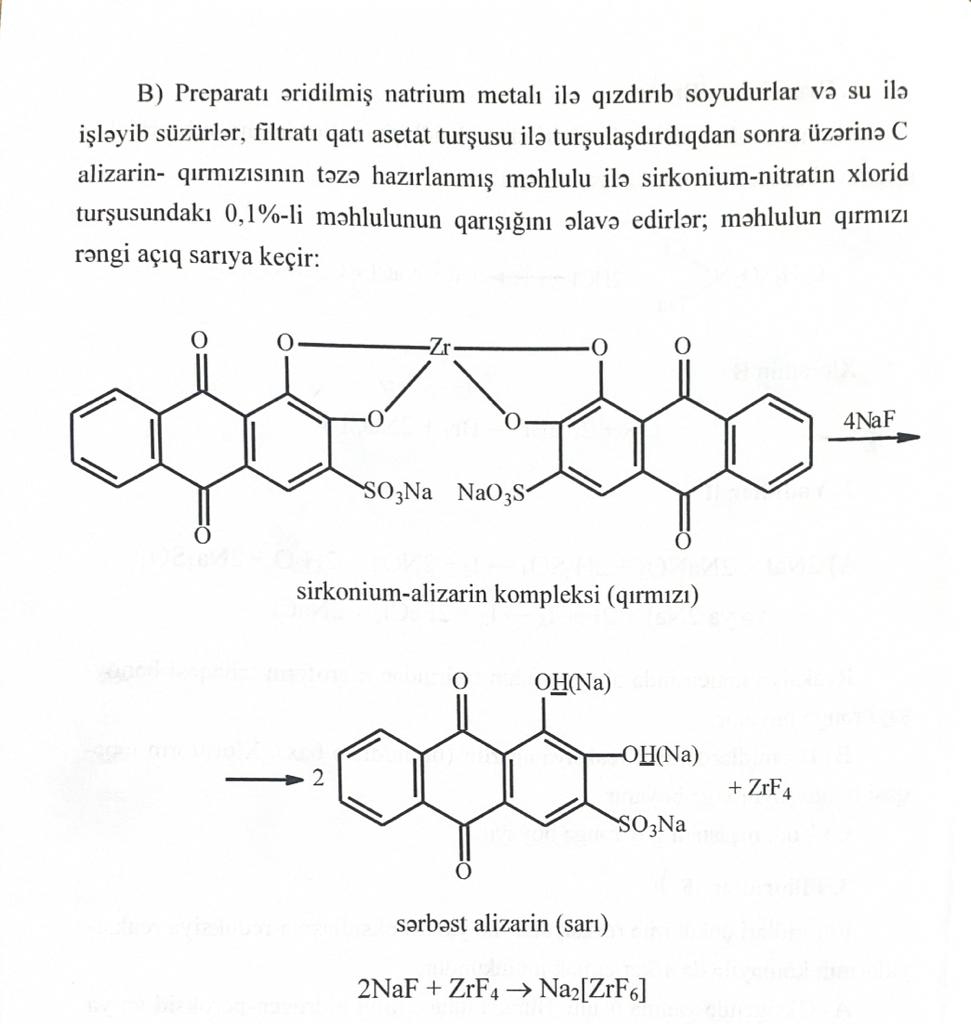
Б)Йод окрашивает крахмал в синий цвет.

Определение фторидов.

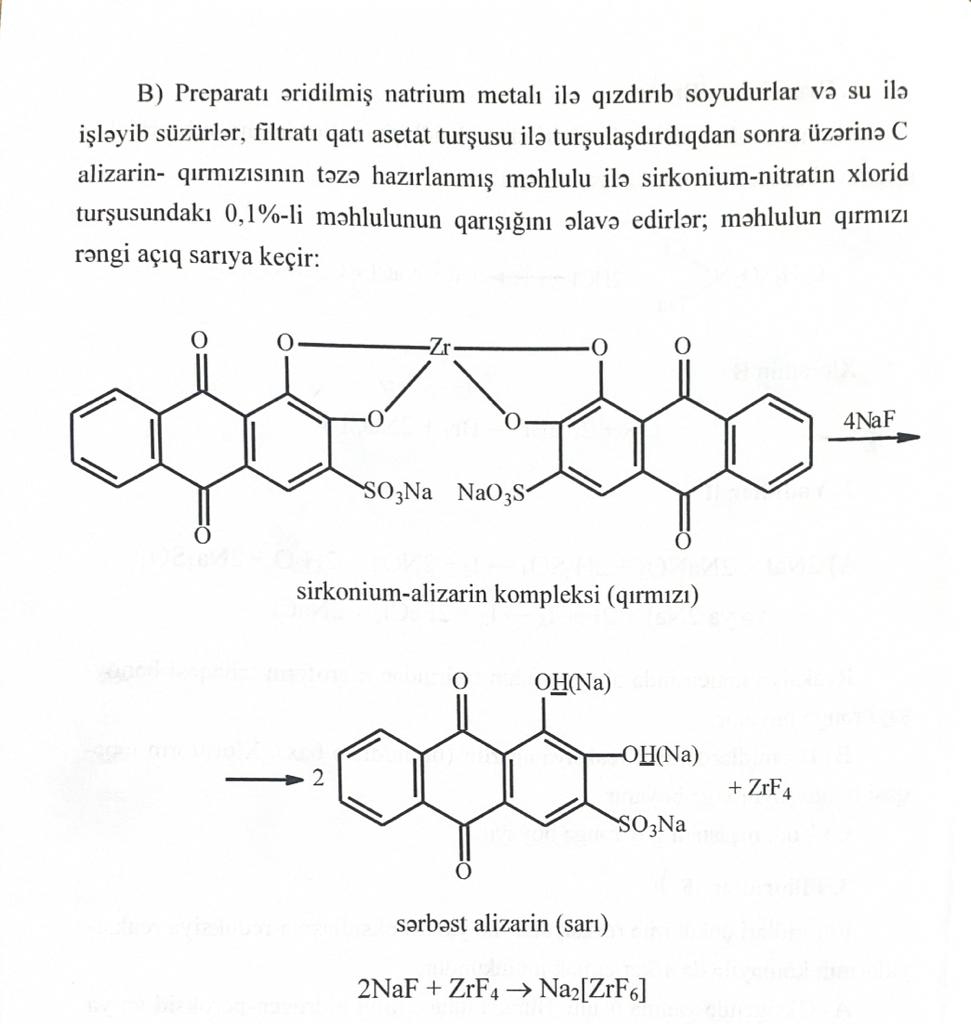
А) Метод горения в кислороде. Образуется бесцветный комплекс железа (III) роданида.

.

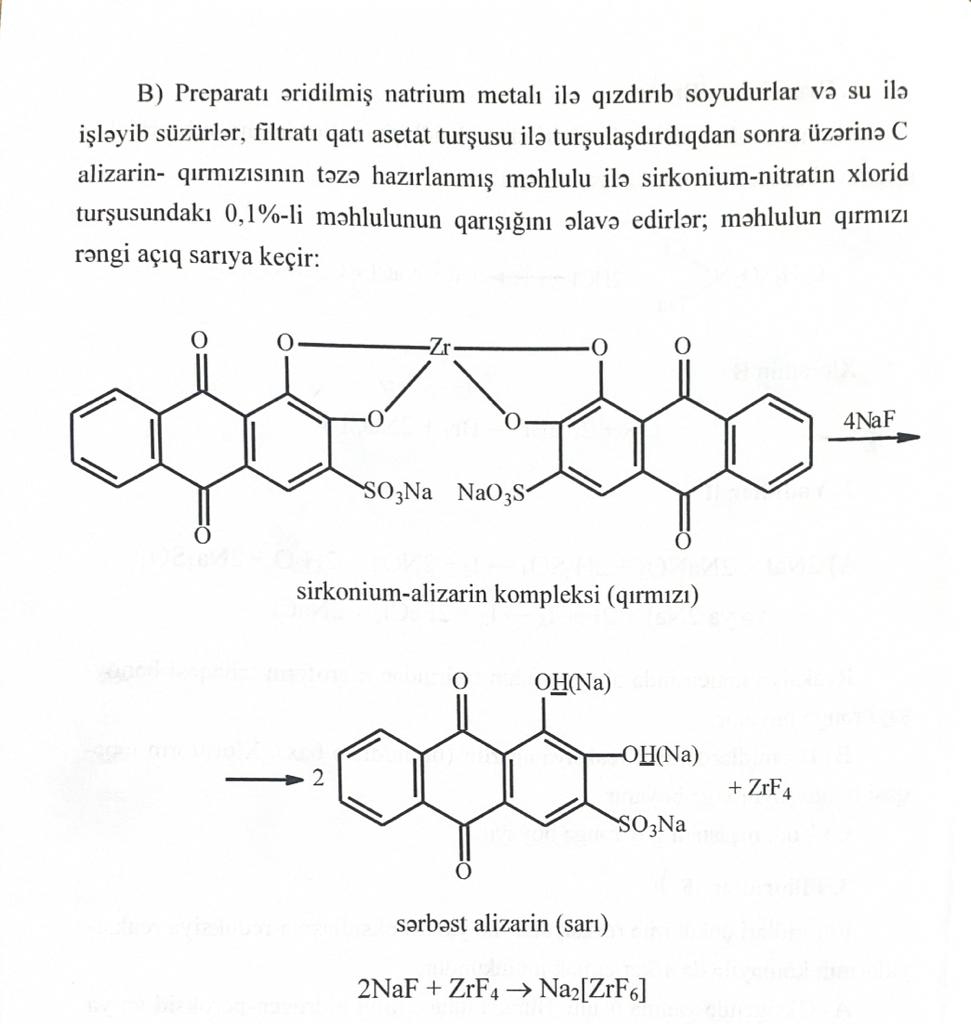
Б) реакция образования цирконий ализаринового комплекса.



Цирконий-ализариновый комплекс (красного цвета)



Свободный ализарин (синий)



**Определение фтора**

Определяют с титановым реактивом. Ионы титаната (TiO2) в титановом реагенте окисляются до желтого пертитаната (TiO4) с добавлением перекиси водорода.

Ход работы: Используют 2 трубки. В одну добавляют 0,5 мл фильтрата, в другую – 0,5 мл дистиллированной воды. В каждую добавляют по одной капле серной кислоты и 2-3 капли раствора перекиси водорода (3%). В присутствии фторид-иона трубка с водой окрашена в желтый цвет, трубка с фильтратом бесцветна (TiF6).

**2. Плавка с смоченной гашеной известью**

Идет поиск азота и галогена.

**Вещество(N, X) + CaO + NaOH→NaX + NH3↑**

Ход работы:

100 мг органического вещества смешивают с 200 мг смоченной гашеной извести, нагревают в нещелочной сухой трубке. Синий цвет, возникающий, когда смоченную водой лакмусовую бумажку подносят к выходному отверстию газа, указывает на присутствие азота.

Определение азота в некоторых соединениях становится затруднительным. Если тест отрицательный, его повторяют. К остатку, оставшемуся в пробирке после поиска азота, добавляют дистиллированную воду, перемешивают и фильтруют. В этом фильтрате галоген находится в сплаве с Na (металлический).

**3. Растворение с KNO3 и NaCO3**

Определяют галоген и сеуа. В результате окисления сера превращается в сульфат, а галоген в галогенид.

Ход работы:

В одной капсуле растворяют 50 мг нитрата калия. К нему добавляют 100 мг KNO3, 100 мг NaCO3 и 50 мг органического вещества. Плавят в муфельной печи. Охлаждают, добавляют воду и фильтруют. Часть фильтрата подкисляют твердой соляной кислотой и добавляют BaCl2 для поиска сульфат-иона (BaSO4).

Другую часть подкисляют азотной кислотой и добавляют AgNO3 для поиска галогена.

**Расчет эмпирической формулы**

В конце элементного анализа, когда известно процентное содержание каждого элемента в соединении, рассчитывается эмпирическая формула.

Например, если результат анализа выглядит так, как показано ниже:

С - 67,38%

Н - 7,92%

Н - 15,72%

О - 8,98%

Процентное содержание каждого элемента сначала рассчитывается по атомному весу этого элемента, затем эти значения делятся на наименьшее значение, полученное при первом делении.

С= 67,38/12 = 5,61/0,56 = 10

Н = 7,92/1 = 7,92/0,56 = 14

N=15,72/14,01=1,12/0,56=2

О= 8,98/16,00 = 0,56/0,56 = 1

Эмпирическая формула соединения оказалась **C10H14N2O**

Если молекулярная масса соединения 178 г.

178 (10 х 12+ 14 х 1+2 х 14 +1 х 16)n

n=1.

Следовательно, формула соединения является **C10H14N2O**

Если молекулярная масса соединения 356 г.

356 (10 х 12+ 14 х 1+2 х 14+1 х 16) n.

n=2. Формула соединения является **C20H28N4O2**

**Расчет числа двойных связей.**

Количество ненасыщенных связей в молекуле рассчитывается по следующей формуле.



где N - количество двойных связей

ni - количество атомов элемента i в молекуле

vi — число валентности элемента.

Число валентности C равно - 4.

Для Н - 1

Для О - 2

Для галогена - 1.

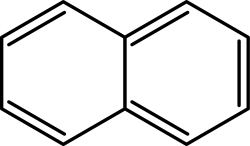
Число валентности для S - должно быть сообщено.

В этом расчете каждое циклическое кольцо C=C, C=O, C=N, N=O или любая система с двойной связью соответствует одной ненасыщенности. C=C и C=N 2 считаются ненасыщенными.

Координированные ковалентные связи =PO- и =S+-O рассматриваются как одинарные связи.

Для эмпирической формулы C6H6



для



5 из них показывают связи C=C, а 2 — кольца.

Для формулы C12H9NS

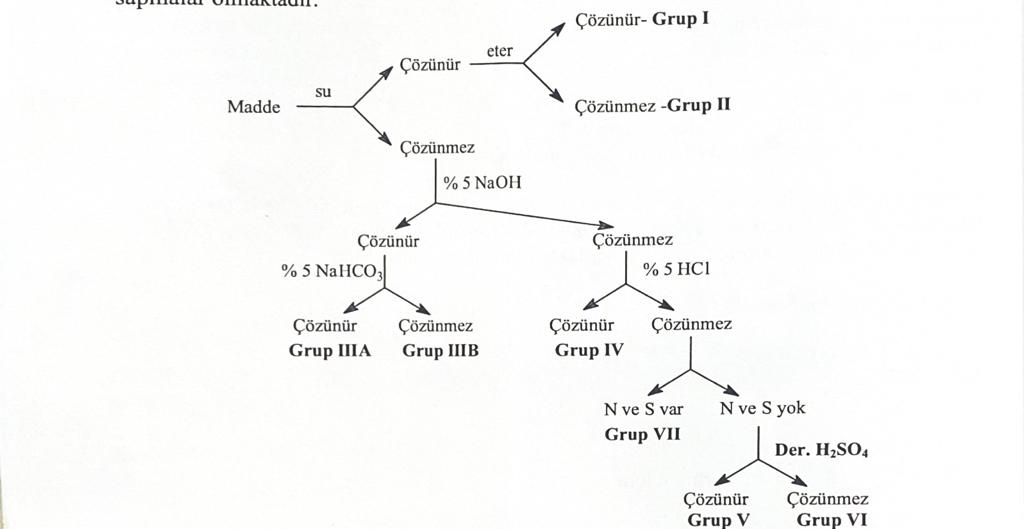


**Определение растворимости**

Определение растворимости образца для анализа может предоставить информацию о его структуре. Соединения, сохраняющие полярные связи, растворимы в воде, сильные кислоты растворимы в бикарбонате натрия, основания растворимы в соляной кислоте, растворимость слабокислых соединений в бикарбонате натрия дает некоторую информацию перед химическим анализом.

При определении растворимости берут 30 мг образца и растворяют в 1 мл растворителя при комнатной температуре. Вещества с кристаллической структурой измельчают в порошок, а смеси необходимо разделить. Определение растворимости обязательно проводится после элементного анализа. Используемые растворители: вода, спирт, 5% NaOH, 5% NaHCO3, 5% HCl, серная кислота.

Классификация проводится по следующей таблице:



конц

N и S отсут

N и S присут

Не растворим

растворим

Не растворим

растворим

Не растворим

растворим

растворим

Не растворим

Не растворим

растворим

спирт

Не растворим

растворим

вода

вещество

**Группа I -** низкомолекулярные спирты, альдегиды, кетоны, ангидриды, фенолы, амины, нитрилы, соединения галогенов.

**Группа II -** многоосновные и гидрокси кислоты, полиспирты, полиоксиальдегиды и кетоны, некоторые амиды, аминокислоты, аминоспирты, соли органических кислот аминов, соли металлов кислот, сульфонильные кислоты, сульфиниловые кислоты.

**Группа III-А -**кислоты, их ангидриды и галогенангидриды, нитро- и цианокислоты, полинитрофенолы, полигалогенированные фенолы, некоторые сульфонилкислоты.

**Группа III Б -**фенолы, енолы, оксимы, имиды, аминокислоты, простые и двойные нитросоединения, сульфаниламиды. меркаптаны, тиофенолы.

**Группа IV-** моноамины, вторичные алифатические и аралкил амины, третичные алифатические и аралкиламины.

**Группа V -**ненасыщенные углеводороды, некоторые алкилированные ароматические углеводы, высокомолекулярные альдегиды, спирты, кетоны, ангидриды, сложные эфиры и ацетилы, лактоны, ацилгалогениды.

**Группа VI -**насыщенные алифатические углеводороды, циклические углеводороды, ароматические углеводороды и их галогенпроизводные, диариловые эфиры.

**Группа VII -** нитросоединения, продукты восстановления нитросоединений, нитрилы, анилиды, некоторые амиды, электроотрицательно замещенные амины, сульфиты, сульфоны, другие соединения серы.

**Первоначальные опыты.**

Прежде чем перейти к функционально-групповому анализу, проводят проверку ароматической структуры, активной ненасыщенности, кислотной структуры с помощью железа(III) хлорида и реактива Драгендорфа.

**Определение ароматической структуры**

Ароматические и полициклические углеводороды с хлоридом алюминия или пентахлоридом сурьмы дают в среде хлороформа окрашенные соединения. В конце характерной реакции подщелачивания Фриделя-Кравца образуются окрашенные трифенилметановые соединения. Эта реакция резко различает ароматические соединения и их хлорпроизводные от неароматических соединений и их хлорпроизводных.

Ход работы:

В сухой трубке нагревают, возгоняют и охлаждают 100 мг хлорида алюминия. С края пробирки добавляют 20 мг органического вещества, растворенного в хлороформе. Реакцию считают завершенной, если в месте контакта появляется окраска. Моноциклические ароматические соединения имеют желтый, оранжевый или красный цвет, бициклические ароматические соединения — синий, фиолетовый, а более сложные соединения — зеленый цвет.

**Тест на формальдегид/серную кислоту**

Ароматические и полициклические углеводороды и их производные, ненасыщенные циклические углеводороды дают характерную окраску с формальдегидом/серной кислотой. Образование этого цвета объясняется полимеризацией ионов углерода.

**Ароматическая структура + HCHO + H2SO4→Ар-СН2-Ар-СН2-Ар-СН2---**

Ход работы:

30 мг вещества растворяют в неароматическом растворителе. При добавлении 1-2 капель этой смеси (1 мл концентрированной серной кислоты и 1 капля формалина) получают окраску на линии контакта реактивов.

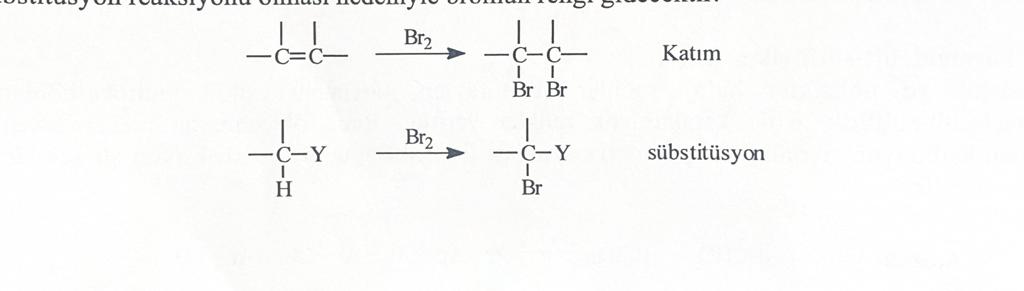
В этом тесте бензин, толуол, н-бутилбензол имеет красное окрашивание. Вторичный бутилбензол — розовое, третичный бутилбензол — оранжевое, ди- и трифенилы — синее, нафталин и фенантрен — зеленое, нафтиловые эфиры — фиолетовое, нециклические ненасыщенные углеводороды — коричневое окрашивание. Ненасыщенные углеводороды, ненасыщенные алифатические углеводороды и циклические насыщенные углеводороды не вступают в эту реакцию.

**Определение активной ненасыщенности.**

1.Бромный тест: к активным ненасыщенным соединениям добавляют бромную воду. В некоторых функциональных группах бром становится бесцветным из-за реакции замещения.

Ход работы:

50 мг образца растворяют в подходящем растворителе в объеме 1-2 мл. К нему добавляют бромную воду. Если бром обесцвечивается, реакция завершена.



2.Перманганатная проба: алкены, алкины и легкоокисляемые соединения изменяют окраску перманганат-иона.

Ход работы: 25-30 мг вещества растворяют в 2 мл воды или безспиртового ацетона. Добавляют 1 каплю 3,2% KMnO4 и промывают. Исчезновение фиолетовой окраски означает, что реакция положительная.

3. Реакция с железа(III) хлоридом: Фенолы, гидроксамовые кислоты, некоторые изонитрилы, енолизованные соединения образуют комплекс с железа(III) хлоридом, образуя пурпурную или темно-красную окраску.

Ход работы:

10 мг вещества растворяют в 1-2 мл воды или спирта. Прибавляют 3 капли железа(III) хлорида, образуются указанные выше цвета или осадок.

**Обнаружение кислотной структуры.**

Йодидо-йодатный тест. Водорастворимые кислоты, содержащие йодид- и йодат-ионы, удаляют йод из раствора.

Ход работы:

10 мг навески растворяют в воде или спирте, добавляют 2 капли 2%-ного KJ и 2 капли 4%-ного KJ. Нагревают и охлаждают на водяной бане в течение 1 минуты. На образование йода указывает розовый цвет. Если образец растворим в спирте, при добавлении свежеприготовленного 0,1% раствора крахмала получается синяя окраска.

**Реактив Драгендорфа:**

Этот реактив используется для определения азота и третьего азота в различных кольцах. В результате реакции образуется оранжевый цвет.