

Міністерство освіти і науки України
Дніпровський державний аграрно-економічний університет

Андрій ТОКАР
**ДОВІДНИК З ФУНКЦІОНАЛЬНОГО
АНАЛІЗУ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ТА ПОЛІМЕРІВ**

Дніпро
ЛІРА
2023

УДК 678-1:54-126(038)

Д 58

*Друкується за рішенням вченої ради
Дніпровського державного аграрно-економічного університету
(протокол № 8 від 25.05.2023 р.).*

Рецензенти:

Олег КАБАТ – доктор технічних наук, завідувач кафедри інноваційної інженерії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет, професор

Віталій ПАЛЬЧИКОВ, доктор хімічних наук, директор Науково-дослідного інституту хімії та геології Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара, професор

Ігор ЯРЧУК – доктор сільськогосподарських наук, професор кафедри агрохімії Дніпровського державного аграрно-економічного університету, професор

Андрій ТОКАР

Довідник з функціонального аналізу низькомолекулярних органічних сполук та полімерів. Дніпро: ЛІРА, 2023. 136 с.

ISBN 978-966-981-767-9

УДК 678-1:54-126(038)

© Андрій ТОКАР, 2023

ВСТУП

Для полімерних матеріалів, так само як й у випадку низькомолекулярних органічних сполук, не існує єдиних схем для здійснення якісного систематичного аналізу, подібних до тих, які знаходять широке практичне застосування в аналізі неорганічних речовин. У цьому випадку першочергового значення набувають сучасні фізико-хімічні та фізичні методи дослідження, зокрема спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), ІЧ- та УФ-, а також мас-спектрометрія, що відкривають принципово нові можливості щодо якісної ідентифікації окремих представників різних класів органічних сполук, у тому числі й полімерів. При цьому головною метою попередніх випробувань, як правило, є виявлення основних елементів, типу структури, функціональних груп, встановлення кислотного або основного характеру речовини тощо.

За структурою представлений довідник містить три розділи зі стислим описом методів якісного визначення та ідентифікації низькомолекулярних органічних сполук та полімерів за допомогою типових реакцій, а також фізико-хімічних та фізичних методів аналізу. При цьому значної уваги приділено встановленню характеру окремих функціональних груп та якісному систематичному аналізу полімерів. У додатках наведено корисну інформацію, що стосується характеристичних сигналів у ІЧ- та ЯМР-спектрах. Довідник може бути корисним для здобувачів вищої освіти хімічних та технологічних спеціальностей закладів вищої освіти, а також широкому колу працівників суміжних галузей.

РОЗДІЛ 1. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Елементний аналіз органічних сполук надає інформацію щодо того, з атомів яких елементів складається молекула даної органічної сполуки. Однак цих даних може виявитись цілком недостатньо для визначення структури речовини. Цю задачу можна розв'язати за допомогою функціонального аналізу органічних сполук, за якого використовується специфічна реакційна здатність окремих груп атомів. У функціональному аналізі, як правило, застосовуються хімічні, фізичні та фізико-хімічні методи дослідження. При цьому найбільшого значення набуває спектроскопія в ІЧ- та УФ-області, ядерний магнітний резонанс (ЯМР), мас-спектрометрія. На основі аналізу відповідних спектрів можна зробити висновок про наявність певних функціональних груп у даній речовині та встановити її будову. Однак хімічний якісний аналіз на окремі функціональні групи й на теперішній момент не втратив свого практичного значення. Для якісних проб зазвичай використовують такі реакції, що характеризуються найбільшою вибірковістю та чутливістю.

1.1. Ідентифікація невідомої речовини

При виконанні завдання необхідно не лише провести якісний функціональний аналіз, тобто визначити приналежність речовини до певного класу, але й ідентифікувати її. Зокрема, встановити, що досліджувана речовина має фізичні та хімічні властивості, подібні до тих, що були вже описані раніше. Перш за все, визначають фізичні властивості зразка, а саме: колір, запах, агрегатний стан, температуру кипіння та плавлення, показник заломлення, розчинність тощо. Потім здійснюють аналіз на присутність Карбону, Гідрогену, Нітрогену, Галогенів, Сульфуру. Відсутність певних елементів виключає у подальшому необхідність проведення якісних реакцій на функціональні групи, що містять ці елементи, та дозволяє суттєво заощадити час та зусилля на виконання аналітичних визначень.

За допомогою якісних реакцій визначають функціональну приналежність досліджуваної речовини до певного класу. Для повноти ідентифікації іноді одержують характеристичні похідні. Їх вибір визначається доступністю реактивів, а також легкістю одержання та очищення. При цьому перевагу надають твердим зразкам речовини, оскільки за допомогою перекристалізації простіше здійснювати їх очистку від домішок. На основі порівняння констант одержаних похідних із наявними літературними даними можна зробити висновок про будову досліджуваної сполуки.

Попередні дослідження зразка. Перш за все, необхідно з'ясувати, чи є невідома речовина чистою індивідуальною сполукою, або являє собою суміш. Аналіз розпочинають із опису її зовнішнього вигляду. Також звертають увагу на однорідність та колір речовини.

Визначення фізичних констант. Для твердих зразків визначають температуру плавлення, для рідких – температуру кипіння. Якщо інтервал температури плавлення становить більше 3 °C, а кипіння – більше 5 °C, то тверду речовину варто перекристалізувати, попередньо дібравши відповідний розчинник, а рідку – піддати дистиляції.

Проба на спалювання. На кришку порцелянового тигля наносять 2–3 краплі досліджуваної речовини (тверду сполуку на кінчику шпателя). Кришку тигля беруть тигельними щипцями та поступово вносять у верхню частину безбарвного полум'я, стежачи за процесом спалювання, а потім сильно прожарюють. На основі спостережень за характером горіння речовини можна зробити попередній висновок про її приналежність до певного класу сполук. Якщо речовина горить кіптявим полум'ям, то це вказує на присутність ароматичних чи ацетиленових сполук. Аліфатичні вуглеводні, навпаки, згоряють світнім полум'ям, а оксигеновмісні речовини – із блакитним відтінком. Утворення залишку на шпателі чи кришці тигля після горіння свідчить про присутність металу у пробі.

Визначення розчинності у неорганічних та органічних розчинниках допомагає встановити наявність функціональних груп у даному зразку. Зазвичай обирають наступні розчинники: воду, етер, 5% розчин NaOH, NaHCO₃ та HCl, концентровану сульфатну кислоту, бензен, петролейний ефір. У пробірку вносять 1–2 краплі рідини або 0,01–0,05 г твердої речовини та поступово додають по краплях 0,3 мл розчинника, ретельно струшуючи пробу протягом 2–3 хв. Якщо речовина погано розчиняється за кімнатної температури, суміш обережно нагрівають до кипіння. При цьому необхідно зафіксувати розчинність сполуки у різних розчинниках як за кімнатної, так й підвищеної температури. В останньому випадку варто зазначити, що присутність у розчині кислот та лугів може викликати гідроліз деяких сполук, тому одразу після нагрівання розчин охолоджують та виділяють вихідну речовину. Після розчинення зразка у агресивних середовищах розчин доцільно нейтралізувати. Цей дослід також допомагає встановити природу досліджуваної сполуки.

У розбавленій хлоридній кислоті розчиняються речовини основного характеру (наприклад, аміни), у розчині натрій гідрогенкарбонату сильно-кислотні (сульфонові та карбонові кислоти), а у лугах речовини кислого характеру (феноли, меркаптани тощо). У концентрованій сульфатній кислоті розчинення часто супроводжується розігріванням або зміною кольору розчину, що безпосередньо пов'язане з хімічною взаємодією вихідної речовини з H₂SO₄. У такий спосіб реагують численні оксигеновмісні сполуки (етери, спирти). При цьому сульфатну кислоту наливають у пробірку (2–3 мл), а потім поступово додають досліджувану речовину.

1.2. Якісний елементний аналіз

У досліджуваному зразку Карбон відкривають пробою на спалювання. Якісним елементним аналізом зразка визначають присутність Нітрогену, Сульфуру та Галогенів. Для цього невелику частину зразка сплавляють із натрієм (проба Лассена), а потім сплав розчиняють у воді та проводять

якісні реакції на утворені іони. Під час виконання дослідів варто дотримуватися правил безпеки, оскільки деякі сполуки (хлороформ, тетрахлорометан, нітромаган) реагують з металічним натрієм із вибухом. Роботу проводять у захисних окулярах та у витяжній шафі! У пробірку вносять 0,05–0,1 г речовини та закріплюють її під нахилом у штативі, а потім додають очищений від плівки шматочок (горошину) металічного натрію.

Пробірку обережно нагрівають до спалаху в ній, а потім прогрівують ще 1–2 хв до стану червоного гартування; знявши пробірку щипцями, занурюють її кінець у стакан чи порцелянову чашку з 5–10 мл дистильованої води. При цьому можливий легкий вибух від залишків натрію, які не прореагували. Пробірка розтріскується, а її вміст вимивається водою. Шматочки плаву подрібнюють скляною паличкою, розчин відфільтровують від уламків та вугілля й використовують для проведення наступних дослідів:

1. До однієї частини розчину приливають льодяної ацетатної кислоти та розчин плюмбум(II) ацетату. Утворення чорного осаду свідчить про наявність Сульфуру.

2. До другої частини розчину додають 4–5 кристалів ферум(II) сульфату та приливають кілька крапель солі феруму(III) – хлориду або сульфату й підкислюють хлоридною кислотою. Поява синього забарвлення або синього осаду берлінської блакиті свідчить про наявність Нітрогену.

3. Третю частину розчину підкислюють нітратною кислотою та додають кілька крапель розчину аргентум(I) нітрату. Утворення білого осаду вказує на присутність у зразку галогенів. Для їх відкриття можна також скористатися пробою Бейльштейна. Мідний дріт прожарюють на полум'ї пальника до зникнення характерного забарвлення та утворення чорного шару купрум(II) оксиду на його поверхні. Після охолодження її кінець занурюють у досліджувану речовину. Потім знову вносять у полум'я пальника. Поява зеленого кольору свідчить про присутність галогенів.

1.3. Відкриття функціональних груп

Спираючись на результати попереднього аналізу (фізичні властивості, відкриття елементів) можна орієнтовно визначити клас, до якого належить досліджувана органічна сполука. Ці припущення у подальшому можуть бути підтверджені за допомогою якісних реакцій на окремі функціональні групи. При цьому першочергового значення набуває пошук специфічних ознак, що вказують не лише на присутність, але й відсутність найбільш розповсюджених структурних фрагментів молекул. З цією метою варто обрати одразу кілька реактивів, які б допомогли однозначному виключенню багатьох класів сполук.

У кожному із дослідів, які наведено нижче, показано можливості щодо такого розпізнавання. При цьому варто пам'ятати, що лише деякі із запропонованих реактивів є специфічними по відношенню до тієї чи іншої функціональної групи, тому їх застосування, як правило, має певні обмеження. У зв'язку із цим, для одержання задовільних результатів під час класифікації зазвичай використовують одразу кілька реактивів. При цьому не варто випробовувати їх усі під час дослідження невідомої речовини. Адже такі випробування можуть виявитися цілком не корисними та вимагатимуть великих витрат часу.

Нижче наводяться численні рекомендації з приводу безпосереднього здійснення функціонального аналізу органічних сполук. При цьому варто зазначити необхідність проведення випробувань, поряд із невідомою органічною речовиною, й сполук контрольної групи, присутність яких може мати місце у кожному конкретному випадку. Таким чином, можна проводити безпосереднє співставлення результатів випробувань для відомих та невідомих речовин. Важливим моментом також є точність спостереження, які саме реакції дають позитивний, а які негативний результат. Для пришвидшення пошуку реакцій, що покладені в основу класифікації, останні додатково позначено номерами дослідів.

Ненасичені сполуки: розчин бром у в тетрахлорометані (дослід 5, с. 17), розчин калій перманганату (дослід 24, с. 41).

Галогеніди: спиртовий розчин аргентум(I) нітрату (дослід 25, с. 45), розчин натрій йодиду в ацетоні (дослід 30, с. 62).

Кислоти: визначення карбонових кислот (дослід 28, с. 51), леткість з водяною парою (дослід 34, с. 66), коефіцієнти розподілу в системі «вода-етер» (дослід 35, с. 68).

Спирти: хлорангідриди кислот (дослід 1, с. 10), церій(IV) нітрат (дослід 7, с. 19), хлоридна кислота та цинк хлорид (дослід 15, с. 28), йодатна кислота (дослід 17, с. 32), перйодатна кислота (дослід 22, с. 38), металічний натрій (дослід 26, с. 38).

Аміни: хлорангідриди кислот (дослід 1, с. 10), бензенсульфохлорид (дослід 4, с. 14), нітритна кислота (дослід 21, с. 37).

Альдегіди: розчин Бенедикта (дослід 3, с. 13), розчин Фелінга (дослід 9, с. 21), фуксиновий реактив на альдегіди (дослід 13, с. 25), розчин натрій гідрогенсульфіту (дослід 27, с. 50), реактив Толленса (дослід 33, с. 65).

Альдегіди та кетони: 2,4-динітрофенілгідразин (дослід 8, с. 21), гідрохлорид гідроксиламіну (дослід 16, с. 30), сулема та натрій етилат (дослід 18, с. 33), фенілгідразин (дослід 23, с. 39), розчин натрій гідрогенсульфіту (дослід 27, с. 50), натрій гіпойодит (дослід 29, с. 60).

Ароматичні вуглеводні: алюміній хлорид з азоксибенzenом та хлороформом (дослід 2, с. 11), димна сульфатна кислота (дослід 31, с. 64).

Етери: бромна вода (дослід 6, с. 19), йодидна кислота (дослід 14, с. 26).

Естери: визначення естерів, еквіваленти омилення (дослід 28, с. 51, 54).

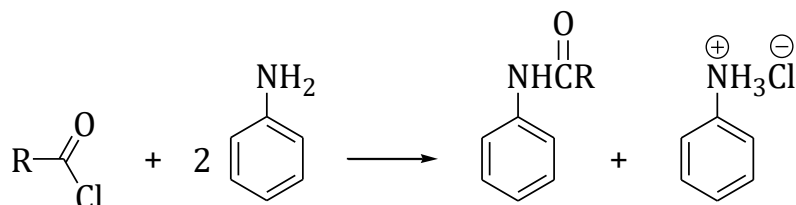
Нітросполуки: ферум(II) гідроксид (дослід 12, с. 24), визначення нітросполук (дослід 28, с. 59), металічне олово та хлоридна кислота (дослід 32, с. 65), металічний цинк та амоній хлорид (дослід 36, с. 69).

Феноли: хлорангідриди кислот (дослід 1, с. 10), бромна вода (дослід 6, с. 19), розчин ферум(III) хлориду (дослід 10, с. 22).

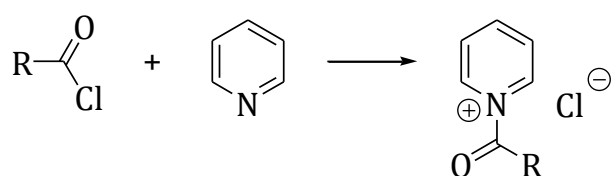
ДОСЛІД 1

ХЛОРАНГІДРИДИ КИСЛОТ

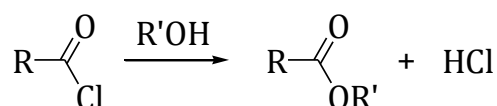
Обережно доливають кілька крапель ацетилхлориду до 1 мл води та звертають увагу на зміни, що відбуваються. Так само випробовують й поведження бензоїлхлориду по відношенню до води¹. Чи помітно різницю?



Кожну з цих реакцій повторюють, застосовуючи 0,5 мл аніліну замість води. Які продукти при цьому утворюються? Суміш виливають у 5 мл води. Що являє собою осад та які речовини перебувають у розчині?



Невелику кількість піридину чи хіноліну, приблизно по 0,5 мл, обробляють кількома краплями ацетилхлориду. Чому під час цієї реакції виділяється теплота, не дивлячись на те, що вихідна сполука знову вивільнюється при розведенні водою із подальшою нейтралізацією?

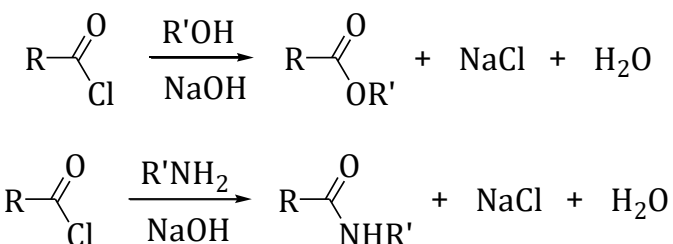


По краплях доливають 1 мл ацетилхлориду: 1) до 1 мл етилового спирту; 2) до 0,5 г фенолу. В обох випадках реакційну суміш залишають на 1–2 хв. Потім обережно виливають у 5 мл води. В досліді з фенолом рідину зливають та випробовують осад на розчинність у холодному розведеному розчині натрій гідроксиду.

У невелику склянку з притертою кришкою вносять 5 мл етилового спирту, 10 мл води та 2 мл бензоїлхлориду. До цієї суміші доливають по

¹ Необхідно потурбуватися про руйнування надлишку бензоїлхлориду розведеним розчином амоніаку, перш ніж вилити залишок у раковину. Ця сполука викликає сильне сльозовиділення, тобто є лакриматором.

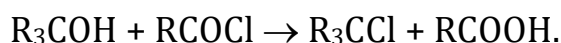
частинах за умов перемішування 10 мл 20%-ного розчину натрій гідроксиду. Суміш кілька хвилин струшують, а потім утворений розчин випробовують лакмусовим папірцем, щоб переконатися, що він зберігає лужну реакцію середовища. Якими є продукти цієї реакції? Попередній дослід повторюють з 2 мл аніліну замість етилового спирту. Якою є перевага цієї реакції у порівнянні з реакцією бензоїлхлориду, що перебігає без застосування лугу?



Обговорення. У цих реакціях застосовують здатність хлорангідридів легко утворювати інші похідні кислот, а саме естери та аміді. Хлорангідриди за рахунок взаємодії зі спиртами, фенолами та амінами також дають побічний продукт – гідроген хлорид. Ці реакції є особливо придатними до визначення первинних та вторинних амінів. Наприклад, бензоїлхлорид реагує з аніліном, утворюючи цільовий бензанлід, тоді як хлороводень зв'язується другою молекулою основи:



Ацилювання спиртів та фенолів перебігає із меншою швидкістю, тому для прискорення реакції часто застосовують луг, оскільки він нейтралізує утворювану хлоридну кислоту. Третинні спирти утворюють алкілхлориди:



ДОСЛІД 2

АЛЮМІНІЙ ХЛОРИД З АЗОКСИБЕНЗЕНОМ ТА ХЛОРОФОРМОМ

У чисту пробірку наливають 2 мл сухого бензену та додають 1–2 кристали азоксибензену, а також близько 0,1 г зневодненого алюміній хлориду. При цьому слід звернути увагу на забарвлення: якщо його зміна не

відбувається, то суміш нагрівають протягом кількох хвилин. Досліди проводять із петролейним етером, хлорбенzenом, етилбромідом та нафталеном².

Обговорення. У цій реакції виникнення забарвлення обумовлене утворенням продукту приєднання на основі *n*-фенілазабензену та алюміній хлориду. Ароматичні вуглеводні, зокрема бензен та його гомологи, а також їх галогенопохідні зазвичай дають забарвлені розчини від інтенсивно помаранчевого кольору до темно-червоного або утворюють забарвлені осадки. Ароматичні вуглеводні з конденсованими ядрами, а саме нафтален, антрацен та фенантрен, надають коричневого забарвлення. І лише аліфатичні вуглеводні не дають ніякого забарвлення або забарвлюються у блідо жовтий колір.

До 2 мл сухого хлороформу додають 0,1 мл або 0,1 г бензену. Вміст пробірки ретельно перемішують та нахиляють таким чином, щоб змочити її стінки. Потім додають 0,5–1,0 г зневодненого алюміній хлориду у такий спосіб, щоби деяка кількість порошку потрапила на стінки пробірки. При цьому слід звернути увагу на забарвлення порошку на стінці, а також на колір самого розчину. Дослід повторюють із петролейним етером, хлоробенzenом та дифенілом.

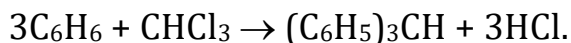
Обговорення. Забарвлення, що утворюються у реакціях ароматичних сполук із хлороформом та алюміній хлоридом, є надзвичайно характерними (див. табл. 1.1).

Таблиця 1.1. Характеристичні забарвлення ароматичних вуглеводнів та їх галогенопохідних в умовах досліду

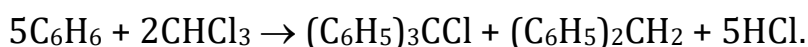
Сполука	Забарвлення	Сполука	Забарвлення
Бензен та його гомологи	Помаранчеве або червоне	Дифеніл	Пурпурне
Арилгалогеніди		Фенантрен	
Нафтален	Синє	Антрацен	Зелене

² Якщо вуглеводень є твердим, можна застосувати його розчин у сухому сірковуглеці, наприклад близько 0,5 г в 2 мл.

З часом забарвлення змінюється, набуваючи різних відтінків коричневого кольору. Такого ж ефекту можна досягнути, замінивши хлороформ на тетрахлорометан. Головним продуктом цієї реакції у випадку модельних сполук – хлороформу та бензену є трифенілметан:



Така взаємодія у значній мірі вирізняється ступінчастим характером, оскільки окрім головного продукту має місце також й утворення кількох побічних, зокрема невеликої кількості дифенілметану та трифенілхлорометану:



Забарвлення виникає завдяки сполученню органічного хлоропохідного з алюміній хлоридом. При цьому утворюються переважно карбонієві солі.

ДОСЛІД 3

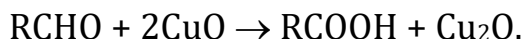
РОЗЧИН БЕНЕДИКТА

До розчину *0,2 г* глюкози в *5 мл* води доливають *5 мл* розчину Бенедикта та нагрівають суміш до кипіння. Дослід повторюють, замінивши глюкозу на: 1) сахарозу; 2) гліцерол; 3) мальтозу; 4) лактозу; 5) фенілгідразин. Реакцію із розчином *0,2 г* сахарози в *5 мл* води здійснюють з попереднім додаванням не більше *2* крапель концентрованої хлоридної кислоти та кип'ятінням його протягом кількох хвилин. Перш ніж додавати розчин Бенедикта, слід нейтралізувати залишок гідроген хлориду.

Реактив. Розчин Бенедикта готують шляхом розчинення у дистильованій воді кристалічних солей: мідного купоросу (*17,3 г*), натрій цитрату (*173,0 г*) та зневодненого натрій карбонату (*100,0 г*). Останні дві солі розчиняють під час нагрівання у *800 мл* води. Потім об'єм розчину збільшують до *850 мл* за рахунок розбавляння водою. Мідний купорос розчиняють окремо в *100 мл* води та повільно доливають до попередньо

приготованого розчину під час перемішування. Зрештою, об'єм утвореного розчину збільшують шляхом розбавлення водою до 1 л.

Обговорення. Розчин Бенедикта широко застосовують для відкриття аліфатичних альдегідів, хоча він є цілком придатним й для ідентифікації деяких відновлюючих цукрів:

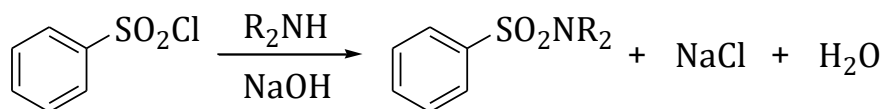
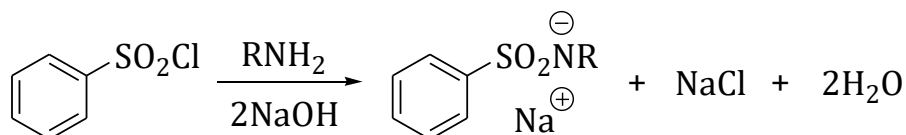


Межа чутливості цієї реакції становить до 0,01% за концентрацією глюкози. Колір осаду, що утворюється, може бути червоним, жовтим або навіть зеленим, в залежності від кількості відновника, що підлягає визначенню. Щоб відрізнити ароматичні альдегіди від аліфатичних, слід скористатися двома реактивами – Бенедикта та Толленса (див. дослід 33). Останній дає позитивну реакцію з усіма альдегідами, тоді як реактив Бенедикта – лише з аліфатичними аналогами.

ДОСЛІД 4

БЕНЗЕНСУЛЬФОХЛОРИД

Метод Гінсберга широко застосовують для якісної ідентифікації первинних, вторинних та третинних амінів:



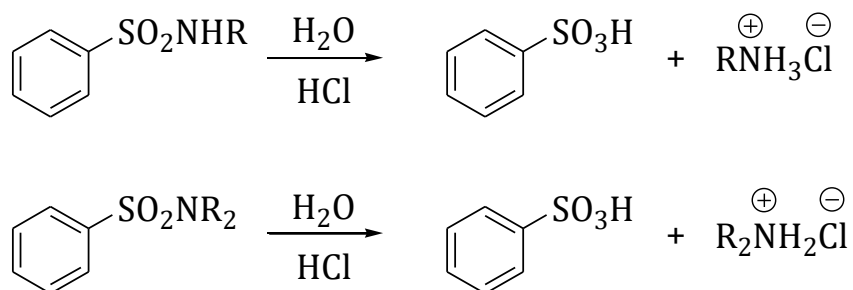
До 0,3 мл аніліну додають 5 мл 10%-ного розчину натрій гідроксиду та 0,4 мл бензенсульфохлориду. Пробірку закривають пробкою та активно струшують її вміст³. Слід перевірити, чи залишається розчин лужним. Після того, як весь бензенсульфохлорид прореагує, розчин охолоджують та

³ Якщо реакційна суміш сильно розігріватиметься, її слід охолодити. Деякі *N,N*-діалкіланіліни утворюють пурпурний барвник, якщо суміш розігрівається надто сильно. Утворення барвника можна уникнути, якщо реакцію здійснювати за 15–20°C.

фільтрують або зливають з утвореного залишку. Особливу увагу звертають на його агрегатний стан та щільність по відношенню до лужного розчину. Потім випробовують залишок на розчинність у воді та розведеної хлоридної кислоти. Здатність до розчинення у кислому середовищі свідчить про те, що досліджувана речовина є третинним аміном. Натрієві солі деяких сульфамідів з високою молекулярною масою можуть бути не розчинними у лужному розчині⁴. Зазвичай вони розчиняються у воді.

Прозорий фільтрат підкислюють, а стінки пробірки «затирають» скляною паличкою для пришвидшення процесів кристалізації. Цей дослід повторюють, взявши замість аніліну *N*-метил- та *N,N*-диметиланілін. Деякі вторинні аміни реагують надто повільно, тому в цих випадках реакційну суміш рекомендують додатково підігрівати.

Коли метод Гінсберга застосовують для розділення суміші амінів, зазвичай виникає необхідність їх зворотного виділення в чистому вигляді. При цьому бензенсульфаміди здатні до гідролізу:

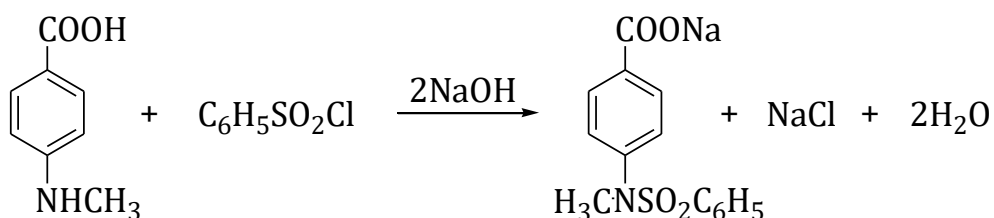


Для одержання достатньої кількості матеріалу описане вище розділення слід проводити, застосовуючи порції речовин, що принаймні у 50 разів є більшими за вказані. У такому випадку 8–10 г індивідуального сульфаміду гідролізують шляхом кип'ятіння зі зворотним холодильником із 100 мл 25%-ного розчину хлоридної кислоти. Для гідролізу сульфамідів первинних амінів потрібне кип'ятіння протягом 24–36 год, тоді як аналогічний процес у випадку сульфамідів вторинних амінів потребує для свого завершення близько 10–12 год. Після повного розчинення суміш

⁴ Деякі первинні аміни можуть утворювати нерозчинні у лугах похідні, що містять одразу дві сульфогрупи. Їх можна гідролізувати шляхом кип'ятіння протягом 30 хв з 5%-ним розчином натрій етилату в абсолютному спирті.

охолоджують, додають 20%-ний розчин натрій гідроксиду до лужної реакції середовища та екстрагують трьома порціями етеру по 50 мл. Екстракт висушують та після видалення розчинника кінцеві аміни піддають дистиляції. Якщо кип'ятіння здійснюється за надто низьких або, навпаки, надто високих температур, то цільові продукти зручніше одержувати у формі гідрохлоридів, пропускаючи сухий хлороводень крізь осушений етерний розчин амінів.

Обговорення. Арилсульфохлориди є особливо придатними для визначення первинних та вторинних амінів. Метод Гінсберга для їх розділення заснований на тому, що сульфаміди первинних амінів є розчинними у лугах, тоді як сульфаміди вторинних у них зазвичай не розчиняються. Оскільки третинні аміни взагалі не здатні до утворення амідів, то цей метод дозволяє визначати одразу три типи амінів та здійснювати їх попереднє розділення. Однак слід пам'ятати, що при ідентифікації окремих амінів не можна покладатися лише на реакцію Гінсберга. Обов'язково потрібно враховувати фактор розчинності досліджуваної речовини. Якщо ж сполука є амфотерною, тобто розчиняється у кислотах та лугах, то метод Гінсберга взагалі непридатний для встановлення відмінностей між класами. Наприклад, *n*-(*N*-метиламіно)-бензойна кислота при взаємодії з бензенсульфохлоридом у лужному середовищі утворює розчин натрієвої солі відповідного *N*-бензенсульфонільного похідного:



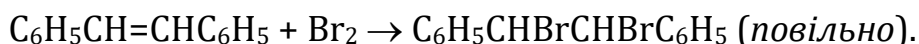
При цьому за умов підкислення реакційного середовища легко осаджується вільна форма кислоти, що скоріше вказує на первинний характер амінного фрагменту у вихідній сполуці, аніж на вторинний, яким він є насправді.

ДОСЛІД 5

РОЗЧИН БРОМУ В ТЕТРАХЛОРОМЕТАНІ

У цьому досліді 0,1 г твердої проби або 0,2 мл рідини, що підлягає визначенню, додають до 2 мл тетрахлорометану та по краплях вносять 5%-ний розчин бром у CCl_4 зі струшуванням зразку до встановлення стійкого забарвлення бром у. Цю реакцію зазвичай здійснюють за участю речовин різної природи, а саме: 1) 2-пентену; 2) *n*-пентану; 3) бензену; 4) фенолу; 5) метанової кислоти; 6) бензальдегіду; 7) етилового спирту; 8) алілового спирту; 9) ацетофенону; 10) аніліну.

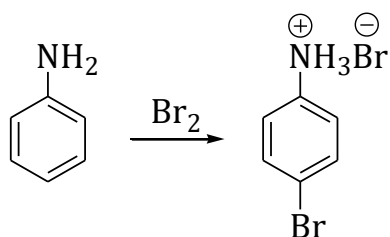
Обговорення. Цей реактив широко застосовують для відкриття етиленового та ацетиленового зв'язку. При цьому тетрахлорометан є хорошим розчинником для бром у та багатьох органічних сполук, проте він зовсім не розчиняє бромоводень, виділення якого вочевидь вказує на перебіг реакції заміщення, а не приєднання. Якщо користуватися цим реактивом для відкриття ненасичених сполук, то слід пам'ятати, що це може призвести до помилкових суджень, й переважно з двох причин. По-перше, не всі етиленові сполуки приєднують бром, оскільки присутність електронноакцепторних груп у безпосередній близькості від атомів Карбону подвійного зв'язку в значній мірі сповільнює приєднання, а у деяких випадках може навіть цілком перешкоджати перебігу цього процесу:



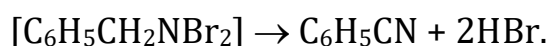
По-друге, на швидкість реакції між бромом та ненасиченими сполуками суттєво впливає присутність кисню. Корична кислота реагує з бромом доволі повільно, якщо взаємодіючі речовини перебувають у контакті з повітрям, проте за відсутності кисню реакція значно пришвидшується. Проба на не насиченість може вважатися позитивною лише у тому випадку, коли забарвлення бром у зникає без видимих ознак виділення бромоводню. Інакше матимемо справу із процесами заміщення, що притаманні для

сполук, які підлягають легкому бромованню, а це насамперед еноли, структури фенольного типу й такі, що містять активні метиленові групи.

При дослідженні кетонів слід пам'ятати, що процес для них розпочинається доволі повільно. Метилкетони з цієї точки зору є більш активними, ніж інші карбонільні сполуки, проте й вони можуть мати при бромованні свій індукційний період. Естери простого складу не виявляють цієї реакційної здатності. Ацетооцтовий естер одразу знебарвлює розчин, тоді як для реакції з етиловим естером малонової кислоти може знадобитися близько 1 хв. Деякі сполуки з активною метиленовою групою, які не змінюють колір розчину бромової води за кімнатної температури, доволі швидко з ним реагують вже при 70°C. До таких сполук належать, перш за все, пропаналь та циклопентанон. Схожими на них з цієї точки зору є ароматичні етери. Бензилціанід навіть при 70°C потребує для свого перетворення в умовах досліду кількох хвилин. Ароматичні аміни являють собою певне виключення, оскільки перший моль утвореного бромоводню зазвичай не видаляється, а реагує з аміном, даючи сіль, внаслідок чого цю реакцію іноді неправильно позиціонують як просте приєднання:



Бензиламін є сполукою незвичного типу, що швидко реагує з бромом. При цьому спочатку відбувається заміщення атомів Гідрогену аміногрупи, а потім розпад утвореної сполуки з виділенням бензнітрилу:

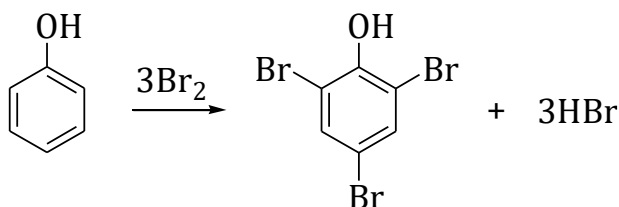


Деякі третинні аміни, наприклад піридин, утворюють при обробці бромом перброміди. Забарвлення розчину бромової води також зникає при реакції з усіма аліфатичними амінами.

ДОСЛІД 6

БРОМНА ВОДА

Готують 1%-ні водні розчини: 1) фенолу; 2) аніліну; 3) саліцилової кислоти; 4) *n*-нітрофенолу. До кожного розчину додають по краплях бромну воду. Завершенням процесу вважають встановлення стійкого забарвлення бром у розчині.



Обговорення. За умов надлишку бромної води трибромфенол перетворюється на сполуку, яку можна ідентифікувати як 2,4,6-трибромфенілгіпоброміт або 2,4,4,6-тетрабромциклогексادیєнон. Останній легко вивільнює трибромфенол при обробці 2%-ним розчином йодидної кислоти.

ДОСЛІД 7

ЦЕРІЙ(IV) НІТРАТ

Для визначення сполук, розчинних у воді, до 0,5 мл розчину церій(IV) нітрату додають 3 мл дистильованої води та ретельно перемішують. Потім доливають 4–5 крапель досліджуваної сполуки, струшують суміш та помічають зміну забарвлення. Випробовують дію цього реактиву на: 1) етиловий спирт; 2) гліцерол; 3) винну кислоту; 4) глюкозу; 5) фенол. Якщо сполука є твердою речовиною, її розчиняють у воді та додають до реактиву 4–5 крапель водного розчину.

Для визначення сполук, не розчинних у воді, до 0,5 мл реактиву додають 3 мл діоксану. Якщо утворюється осад, доливають при струшуванні 3–4 краплі води для того, щоб розчин став прозорим. Потім додають 4–5 крапель досліджуваної сполуки, пробірку струшують та відмічають забарвлення. Досліди проводять з: 1) гептиловим спиртом; 2)

бензиловим спиртом; 3) саліциловою кислотою. Якщо сполука є твердою речовиною, її розчиняють у діоксані та додають до реактиву 4–5 крапель діоксанового розчину.

Реактив. Амоній-церій(IV) нітрат у кількості 200 г розчиняють у 500 мл 2 н розчину нітратної кислоти. Процес розчинення солі $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ значно пришвидшується за умов нагрівання.

Обговорення. Для спиртів проба вважається позитивною, якщо жовте забарвлення реактиву перетворюється на червоне⁵. Феноли у водному розчині утворюють осади, які мають кольори від бурого до зеленувато-бурого, а у діоксановому розчині – від темно-червоного до бурого.

Позитивна проба утворюється зі спиртами та фенолами, що містять не більше 10 атомів Карбону. У випадку великих за розміром молекул забарвлення виявляється надто слабким, щоб можна було скористатися цим реактивом. Позитивною є реакція з оксикислотами, оксіальдегідами та сполуками інших типів, що містять спиртову гідроксильну групу та мають не більше 10 атомів Карбону. У розчинах аміноспиртів *pH* виявляється настільки великим, що іон Ce^{4+} осаджується у вигляді гідроксиду, даючи негативну реакцію.

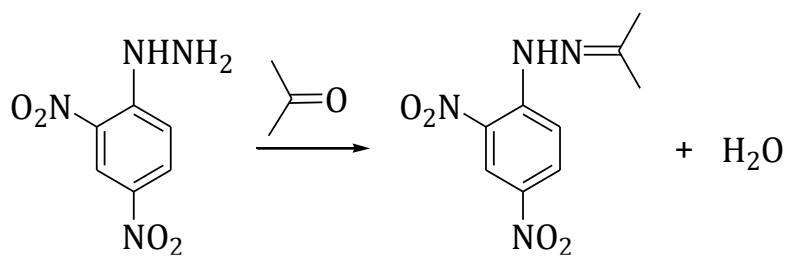
Альдегіди, кетони, кислоти, алкілгалогеніди, естери та інші сполуки, що містять у своєму складі лише атоми Карбону, Гідрогену, Оксигену та Галогенів, не заважають цій реакції. Ароматичні аміни, а також їх гідрохлориди й сполуки, при окисненні яких утворюються типові хромофорні групи, дають з цим реактивом характерне забарвлення або виділяють осади. Тому ароматичні аміни іноді реагують як феноли. Сполуки, що підлягають швидкому окисненню, часто знебарвлюють розчин церій(IV) нітрату перш, ніж реакція взагалі може бути поміченою.

⁵ Можна скористатися реакцією Агюлона на первинні та вторинні спирти, а також моносахариди. До 5 мл розведеної нітратної кислоти (1:2) доливають при охолодженні 5 крапель 5%-ного розчину калій бихромату, а потім 0,1–1,0 мл досліджуваного розчину, після чого суміш струшують. Через 1–5 хв з'являється синє або синьо-фіолетове забарвлення. Проба є позитивною із формальдегідом, молочною та винною кислотами, виявляє специфічну дію по відношенню до груп CH_2OH та CHOH . Первинні спирти змінюють колір через 1 хв у 0,1%-ному розчині.

ДОСЛІД 8

2,4-ДИНІТРОФЕНІЛГІДРАЗИН

До 3 мл реактиву, приготованого з 2,4-динітрофенілгідразину, додають 1–2 краплі досліджуваної сполуки та сильно струшують. Якщо осад одразу не утворився, то розчин залишають приблизно на 15 хв. Динітрофенілгідразони усіх альдегідів та кетонів зазвичай є малорозчинними й підлягають осадженню, причому осад спочатку може виглядати як маслянистий, проте після його витримування у розчині поступово набуває ознак кристалічності. Цю реакцію здійснюють для: 1) формальдегіду; 2) ацетону; 3) бутаналу; 4) бензальдегіду; 5) ацетофенону; 6) ацетооцтового естеру.



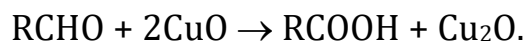
Реактив. Розчиняють порцію (~2 г) 2,4-динітрофенілгідразину в 15 мл концентрованої сульфатної кислоти. Потім цей розчин доливають при перемішуванні до 150 мл 95%-ного етилового спирту та додають дистильованої води до загального об'єму 500 мл. Розчин ретельно перемішують та фільтрують. Приготований у такий спосіб дуже розведений реактив може слугувати лише для якісних визначень.

ДОСЛІД 9

РОЗЧИН ФЕЛІНГА

До розчину 0,2 г глюкози в 5 мл води доливають 5 мл розчину Фелінга та нагрівають суміш до кипіння. Дослід повторюють, замінивши глюкозу на: 1) сахарозу; 2) гліцерол; 3) мальтозу; 4) лактозу; 5) фенілгідразин. Реакцію із розчином 0,2 г сахарози в 5 мл води здійснюють з попереднім додаванням не більше 2 крапель концентрованої хлоридної кислоти та

кип'ятінням його протягом кількох хвилин. Перш ніж додавати розчин Фелінга, слід нейтралізувати залишок гідроген хлориду.

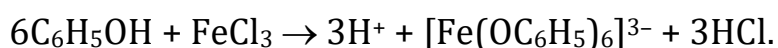


Реактив. Розчин Фелінга готують безпосередньо перед самим його застосуванням, змішуючи рівні об'єми двох заздалегідь приготованих розчинів: 1) 34,6 г мідного купоросу в 500 мл води; 2) 173 г сегнетової солі $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 70 г натрій гідроксиду в 500 мл води.

ДОСЛІД 10

РОЗЧИН ФЕРУМ(III) ХЛОРИДУ

Готують розведені водні розчини ($\sim 0,1\%$): 1) фенолу; 2) ацетооцтового естеру; 3) резорцину; 4) бензойної кислоти; 5) *n*-оксибензойної кислоти; 6) саліцилової кислоти. До кожного з розчинів додають по 1 краплі 1%-ного розчину ферум(III) хлориду. Зазвичай порівнюють забарвлення розчинів із чистою водою з додаванням 1 краплі розчину FeCl_3 . Іноді утворений колір буває нестійким, тому слід намагатися помітити зміну забарвлення в момент додавання самого реактиву.



Обговорення. Утворення характерного забарвлення при додаванні розчину FeCl_3 загалом є типовим для фенолів та енолів, хоча деякі з них його й не дають. У зв'язку із цим негативна проба розчину може потребувати подальшої перевірки. Одержати позитивний результат є цілком можливим при застосуванні спиртових розчинів замість водних. Слід зауважити, що оксими та ацетати також дають червоне забарвлення в умовах досліду.

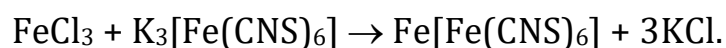
ДОСЛІД 11

КОМПЛЕКСНИЙ ФЕРУМ(III) ТІОЦІАНАТ

У маленькі пробірки (8×50 мм) вносять по шматку (5×10 мм) паперу, просоченого реактивом, а потім додають по 4–5 крапель таких речовин: 1)

бензену; 2) етилового етеру; 3) етилбензоату; 4) мінерального мастила; 5) бавовняної олії; 6) 2-пентену; 7) мезитилену. Спостерігають за зміною кольору проб та відмічають появу темно-червоного забарвлення.

Реактив. Кольорові папірці для реакції готують шляхом просочування фільтрувального паперу розчином комплексного ферум(III) тіоціанату в метиловому спирті. Останній готують розчиненням *1,0 г* калій роданіду та *1,0 г* ферум(III) хлориду в окремих порціях метилового спирту – по *10 мл* кожна. Ці розчини змішують між собою, а утворений осад калій хлориду відфільтровують:



Смужки фільтрувального паперу *1–2* рази занурюють у фільтрат, висушують та зберігають у темних закритих ємностях.

Обговорення. Сполуки, що містять атоми Оксигену, розчиняють червону комплексну сіль реактиву та самі забарвлюються у темно-червоний колір. При цьому спирти, етери та естери, альдегіди, кетони та амідни зазвичай дають позитивну реакцію. Насичені, ненасичені та ароматичні вуглеводні, а також їх галогенопохідні, як правило, не здатні до розчинення цієї солі. Тому їх розчини залишаються не забарвленими, а реакція виявляється негативною. Деякі високомолекулярні етери, наприклад феніловий, а також алкіл- β -нафтилові етери дають негативну пробу на цей реагент. Тверді сполуки можуть бути досліджені у бензеновому або толуеновому розчині.

Цілком можливо, що реактив утворює комплекс із целюлозою, яка містить атоми Оксигену у своїх спиртових та ацетальних групах. Додавання якої-небудь оксигеновмісної сполуки призводить до перерозподілу реактиву між целюлозою та доданою речовиною. Мабуть, у цьому випадку має місце утворення нових комплексів із численними координаційними зв'язками. Оскільки вуглеводні та їх галогенопохідні загалом не схильні до

комплексоутворення, вони виявляються не здатними й до вилучення кольорової солі з целюлози, а тому залишаються практично не забарвленими.

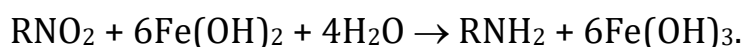
ДОСЛІД 12

ФЕРУМ(ІІ) ГІДРОКСИД

У пробірку додають 1 мл реактиву, що містить розчин солі Мора у сульфатній кислоті, а також невелику кількість досліджуваної речовини (~10 мг) та 0,7 мл спиртового розчину калій гідроксиду. Туди ж вставляють скляну трубку, що доходить до самого дна пробірки, та пропускають струмінь світільного газу протягом 30 с для видалення повітря. Пробірку швидко закривають пробкою та струшують. Приблизно через 1 хв звертають увагу на забарвлення осаду. Цю реакцію здійснюють із: 1) нітробенzenом; 2) м-нітроаніліном; 3) етиловим спиртом; 4) ізопропіловим спиртом.

Реактив. Суміш 2 мл концентрованої сульфатної кислоти та 25 г кристалічної солі Мора складу $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 500 мл щойно прокип'яченої дистильованої води й у розчин занурюють залізний цвях для запобігання процесів окиснення під впливом кисню повітря. Окремо розчиняють 30 г калій гідроксиду в 30 мл дистильованої води та змішують цей розчин з 200 мл 95%-ного етилового спирту.

Обговорення. Позитивною вважають реакцію, що завершується утворенням осаду червоно-бурого кольору. Це забарвлення належить ферум(ІІІ) гідроксиду, що утворюється внаслідок окиснення реактиву, наприклад під впливом нітросполуки, яка у свою чергу відновлюється до відповідного аміну:



На негативну реакцію вказує зеленуватий колір осаду, хоча у деяких випадках й може спостерігатися його часткове потемніння.

Практично всі нітросполуки дають позитивну пробу вже після 30 с від початку реакції. При цьому швидкість відновлення у значній мірі залежить від розчинності реагентів. Зокрема, *n*-нітробензойна кислота, що легко розчиняється у лужному реактиві, реагує майже одразу, тоді як α -нітронафтален слід струшувати принаймні протягом 30 с. Варто зазначити, що позитивну реакцію дають й інші сполуки, які можуть окиснювати $\text{Fe}(\text{OH})_2$. До цієї групи речовин традиційно відносять нітрозопохідні, хінони, гідроксиламін, алкілнітрати та алкілнітроти. Якщо вихідні сполуки мають власне забарвлення, користуватися реактивом може бути незручно.

ДОСЛІД 13

ФУКСИНОВИЙ РЕАКТИВ НА АЛЬДЕГІДИ

У пробірку додають 2 мл фуксिनного реактиву та 1 краплю бутанолу. Суміш обережно струшують та спостерігають появу забарвлення протягом 3–4 хв. Цю реакцію повторюють із: 1) бензальдегідом; 2) формальдегідом; 3) ацетофеноном; 4) ацетоном. Під час здійснення цієї реакції реактив не можна нагрівати. При цьому досліджуваний розчин не повинен бути лужним. Якщо проба виконується по відношенню до невідомої речовини, то для порівняння слід одночасно проводити реакцію з яким-небудь типовим альдегідом.

Реактив. Порцію чистого фуксину (0,5 г гідрохлориду парарозаніліну) розчиняють у 500 мл дистильованої води. Одержаний розчин обов'язково фільтрують. Окремо 500 мл дистилляту насичують сульфур(IV) оксидом, додають приготований розчин фуксину й ретельно перемішують. Суміш витримують протягом ночі. В результаті одержують практично безбарвний та дуже чутливий реактив.

Обговорення. Фуксин є рожевим трифенілметановим барвником, який під дією сульфїтної кислоти перетворюється на безбарвну лейкосульфо кислоту. Подальша взаємодія останньої з H_2SO_3 призводить до

утворення інтермедіату, який у свою чергу взаємодіє з альдегідом, даючи комплексний продукт приєднання. При цьому лейкосульфо кислота виявляється не стійкою, й втрачаючи сульфур(IV) оксид, легко перетворюється на хіноїдний барвник фіолетово-пурпурного кольору. Важливо відмітити, що колір цього барвника відрізняється від кольору вихідного фуксину. Його забарвлення переважно не блідо-рожеве, а фіолетове або пурпурне із синім відтінком. Деякі кетони та ненасичені сполуки під час взаємодії з сульфітною кислотою можуть відновлювати рожевий колір фуксину. Проте, поява такого забарвлення зовсім не вказує на присутність альдегідів.

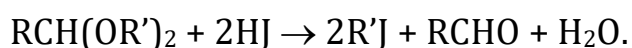
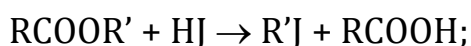
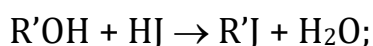
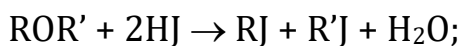
Специфічною вважають реакцію фуксинового реактиву з альдозами, що дають рожевий колір, на фоні кетоз та дисахаридів, за виключенням мальтози, які за цих умов характерного забарвлення не утворюють. Однак слід пам'ятати, що такого результату можна досягнути у випадку багатьох органічних сполук, особливо якщо здійснювати процес при контакті з повітрям. Деякі структури, наприклад α,β -ненасичені кетони, здатні до безпосередньої взаємодії з сульфітною кислотою, перешкоджаючи перебігу реакції з фуксиновим реактивом.

ДОСЛІД 14

ЙОДИДНА КИСЛОТА

У пробірку (16×150 мм) вносять близько 0,1 г твердої або 0,1 мл рідкої речовини для дослідження. Обережно за допомогою піпетки додають 1 мл льодяної ацетатної кислоти та 1 мл 57%-ного розчину йодидної кислоти з густиною 1,7 г/см³. Потім вносять шматок неглазурованої порцеляни, а в отвір пробірки вставляють пробку із просоченої марлі (див. нижче). Остання повинна бути добре підігнаною та знаходитись на 4 см нижче від верхнього краю пробірки. Над цією пробкою за допомогою скляної палички поміщають шматок негігроскопічної вати у такий спосіб, щоб вона

утворювала шар товщиною не більше 2–3 мм. Фільтрувальний папірець (2×10 см) складають у довжину, просочують розчином меркурій(II) нітрату та розташовують над шаром вати. Пробірку занурюють на 4–5 см у масляну баню, розігріту до 120–130 °С. Як результат, в залежності від типу вихідної сполуки, матимуть місце такі перетворення:



При кип'ятінні суміші протягом 10 хв утворені випари піднімаються вгору та проходять крізь пористу пробку, яка зазвичай набуває сірого забарвлення. Леткий алкілойдид, так само проходячи крізь пробку, реагує з $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ й забарвлює папірець від блідо-оранжевого до яскраво-червоного кольору внаслідок утворення меркурій(II) йодиду. Жовте забарвлення вказує на негативну або сумнівну пробу. Реакцію зазвичай здійснюють із: 1) анізолом; 2) метилбензоатом; 3) α -метилглюкозидом.

Реактиви. Пробки з марлі готують наступним чином. Розчин 1 г плюмбум(II) ацетату в 10 мл води доливають до 60 мл 1 н розчину натрій гідроксиду та перемішують до повного розчинення осаду, що утворюється. До цього розчину, який містить натрій плюмбіт, додають попередньо приготований розчин 5 г кристалічного натрій тіосульфату в 10 мл води. Сюди ж доливають близько 1 мл гліцеролу, а потім об'єм всього розчину збільшують за рахунок розбавлення водою до 100 мл. Близько 5 мл цього розчину за допомогою піпетки наносять на смужки з марлі (2×45 см), які згодом висушують та згортають з метою подальшого використання.

Окремо готують насичений розчин меркурій(II) нітрату в 49 мл дистильованої води, а потім додають до нього 1 мл концентрованої нітратної кислоти.

Обговорення. Ця реакція заснована на класичному методі Цейзеля для кількісного визначення вмісту метоксильних та етоксильних груп (%). Разом з ізомерними пропілоксильними аналогами, вони легко розщеплюються під дією йодидної кислоти з утворенням леткого алкілгалогеніду. Алкоксильні похідні, які містять бутильні радикали та їх гомологи із більшою кількістю атомів Карбону, як правило, виявляють підвищену стійкість до розкладу. Крім того, відповідні алкілйодиди зазвичай мають достатньо високі температури кипіння, що ускладнює їх випаровування в умовах досліду. І хоча деякі *n*-бутоксильні похідні демонструють позитивну реакцію, запропонований метод у цьому випадку залишається не надійним, адже температура кипіння *n*-бутилйодиду становить не менше 131,0 °C.

Реакції такого типу є найбільш придатними для відкриття етерів та естерів, а також ацеталів, алкалоїдів та метильованих цукрів. Їх перебігу зазвичай заважає присутність сульфуровмісних функціональних груп, які здатні до виділення сірководню під час нагрівання з йодидною кислотою. Для розкладу деяких етерів іноді застосовують більш дієві реактиви, наприклад, суміш 2 мл йодидної кислоти, 1 мл пропанового ангідриду та близько 0,1 г фенолу на пробу в 0,1 г досліджуваної речовини.

ДОСЛІД 15

ХЛОРИДНА КИСЛОТА ТА ЦИНК ХЛОРИД

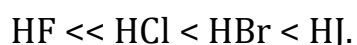
У пробірку з 1 мл спирту, нагрітого до 26–27 °C, додають 10 мл реактиву, що містить суміш хлоридної кислоти та цинк хлориду. Закривають отвір пробірки пробкою, суміш струшують та залишають на деякий час для відстоювання. Спостерігають за утворенням алкілхлориду у вигляді не розчинного шару або емульсії. Цю реакцію здійснюють за участю таких спиртів як: 1) *n*-бутанол; 2) 2-пентанол; 3) ізопропіловий спирт; 4) трет-бутанол; 5) ізоаміловий спирт; 6) аліловий спирт; 7) бензиловий спирт.

Реактив. Еквімолярну суміш готують шляхом розчинення при охолодженні 136 г зневодненого цинк хлориду в 105 г концентрованої хлоридної кислоти з густиною 1,17 г/см³.

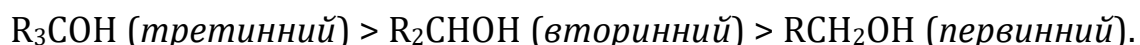
Обговорення. Спирти, нижчі за гексанол, розчиняються у цьому реактиві, причому третинні алканоли реагують одразу, даючи дві окремі фази, появу яких можна легко помітити за зростанням каламутності розчину. У реакції з вторинними спиртами не прозорість реакційної суміші спостерігають вже після 5 хв від початку взаємодії, а після 10 хв настає момент видимого розшарування розчину. Слід зауважити, що насичені первинні спирти зовсім не реагують в умовах досліду. Наявність домішок у них іноді може сприяти появі каламуті, проте, навіть після довготривалого відстоювання нова фаза так й не утворюється. Таким чином, видиме розшарування рідини може слугувати надійною ознакою присутності саме вторинних та третинних спиртів.

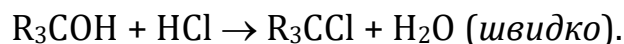
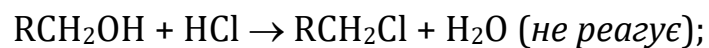
Дослід повторюють також за умов відсутності цинк хлориду. Для цього до 1 мл спирту додають 6 мл концентрованої хлоридної кислоти з густиною 1,19 г/см³. Суміш струшують та залишають для відстоювання, спостерігаючи за її станом протягом перших 2 хв від початку взаємодії. Цю реакцію здійснюють із: 1) *n*-пропанолом; 2) 2-пентанолом; 3) *трет*-бутанолом; 4) бензиловим спиртом.

Обговорення. Швидкість реакції, з якою спирт перетворюється на алкілгалогенід під дією відповідної кислоти, залежить як від природи останньої, так й від структури самого спирту. По відношенню до одного й того ж алканолу гідрогалогенідні кислоти за своєю реакційною здатністю розташовуються у ряд:

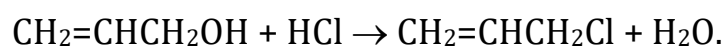


Добре відомо, що спирти за швидкістю реакції з однією й тією ж гідрогалогенідною кислотою утворюють наступну послідовність:





Зокрема, третинні спирти реагують з концентрованою хлоридною кислотою навіть за кімнатної температури настільки швидко, що алкілхлорид утворюється практично одразу. Причому, спочатку суміш набуває молочного забарвлення, а вже потім поступово відділяється маслянистий шар алкілгалогеніду. Первинні та вторинні спирти за цих умов помітно не реагують. Лише у присутності цинк хлориду активність вторинних спиртів поновлюється, тоді як первинні аналоги залишаються без яких-небудь помітних змін, потребуючи довготривалого нагрівання для остаточного завершення процесу. З цієї точки зору аліловий спирт є виключенням, оскільки він легко реагує в умовах досліду із виділенням значної кількості теплоти:



Висока реакційна здатність гідроксилу в аліловому положенні, як відомо, легко пояснюється за рахунок безпосереднього впливу етиленового зв'язку. З метою виділення алілхлориду, реакційну суміш можна розбавити льодяною водою.

ДОСЛІД 16

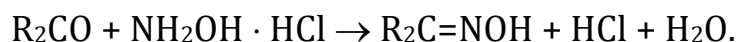
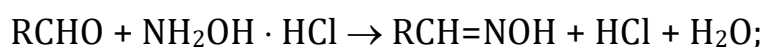
ГІДРОХЛОРИД ГІДРОКСИЛАМІНУ

У випадку нейтральних сполук до 1 мл реактиву додають 1 краплю або кілька кристалів досліджуваної речовини та спостерігають за видимою зміною забарвлення. Якщо при кімнатній температурі не відбуватиметься яких-небудь помітних змін, суміш нагрівають до кипіння. Позитивною вважають пробу, що супроводжується зміною кольору з помаранчевого на червоний. Цю реакцію здійснюють для: 1) *n*-бутаналу; 2) ацетону; 3) бензофенону; 4) глюкози тощо.

Для сполук кислотного або лужного характеру до 1 мл розчину індикатора додають близько 0,2 г досліджуваної речовини та встановлюють таке забарвлення суміші, щоб воно було ідентичним до забарвлення 1 мл реактиву, взятого в окремій пробірці тих самих розмірів. Цього ефекту зазвичай досягають за рахунок додавання кількох крапель 1%-ного розчину натрій гідроксиду або хлоридної кислоти. Потім до одержаного розчину доливають 1 мл реактиву та спостерігають за появою червоного забарвлення. Цю реакцію здійснюють із: 1) саліциловим альдегідом; 2) *n*-диметиламінобензальдегідом; 3) винною кислотою.

Реактив. До розчину 5 г гідрохлориду гідроксиламіну в 1 л 95%-ного етилового спирту додають 3 мл універсального індикатора Богена⁶. При цьому колір розчину повинен бути блідо-помаранчевим із *pH* 3,7–3,9, що досягається за рахунок додавання по краплях розведеного 5%-ного спиртового розчину натрій гідроксиду. Можна також скористатися й іншими універсальними індикаторами, наприклад Кольтгофа, межа чутливості якого дорівнює одиниці *pH*.

Обговорення. Зміну забарвлення індикатора викликає хлоридна кислота, яка вивільнюється під час взаємодії карбонільної сполуки з гідрохлоридом гідроксиламіну, оскільки утворюваний оксим є настільки слабкою основою, що не здатен до зв'язування молекул HCl:



Всі альдегіди та більша частина кетонів майже миттєво викликають зміну кольору розчину. Деякі високомолекулярні кетони, наприклад бензофенон, бензоїн та камфора, потребують нагрівання для завершення процесу. Цукри, хінони та просторово ускладнені кетони, наприклад *o*-бензоїлбензойна кислота, в умовах досліду взагалі не реагують. Для

⁶ Відомий універсальний індикатор (за Богеном) має наступний склад: 0,2 г фенолфталеїну, 0,4 г метилового червоного, 0,6 г диметиламіноазобензену, 0,8 г бромтимолового синього, 1,0 г тимолового синього в 1 л етилового спирту із додаванням натрій гідроксиду до появи жовтого забарвлення.

багатьох альдегідів притаманні процеси самоокиснення на повітрі, що сприяють накопиченню значної кількості кислот. Тому їх водні розчини або суспензії в більшості випадків потребують додаткової перевірки на лакмус.

ДОСЛІД 17

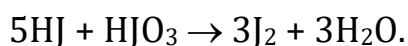
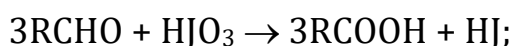
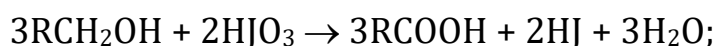
ЙОДАТНА КИСЛОТА

Реакцію з йодатною кислотою здійснюють у такий спосіб: *20 мл* реактиву наливають у чисту пробірку та додають *1* краплю або кілька кристалів досліджуваної речовини. Потім пробірку вміщують у стакан з киплячою водою приблизно на півтори години. По закінченні часу ступінь окиснення досліджуваної сполуки оцінюють за кількістю виділеного йоду. Темно-буре забарвлення розчину свідчить про позитивну реакцію. Відсутність кольору або легке пожовтіння розчину вказує на дуже слабе окиснення – у цих випадках пробу вважають негативною.

Цю реакцію здійснюють для таких сполук: 1) метилового спирту; 2) етилового спирту; 3) етиленгліколю; 4) глюкози; 5) фруктози. Доцільно також провести нагрівання проб одночасно з усіма вказаними речовинами. Для порівняння здійснюють й контрольний дослід.

Реактив. До *78 мл* дистильованої води повільно при перемішуванні додають *23 мл* концентрованої сульфатної кислоти з густиною *1,84 г/см³*. Розчин охолоджують до кімнатної температури та додають *1 г* калій йодату.

Обговорення. Йодатна кислота вирізняється своєю вибірковою окиснювальною дією по відношенню до багатьох органічних речовин:



Для тих модельних сполук, які було покладено в основу дослідження окиснювальної дії цього реактиву, в цілому можна запропонувати такі загальні положення: 1) прості аліфатичні спирти, нижчі від октилового,

зазвичай підлягають окисненню – виключення становить лише метиловий спирт; 2) багатоатомні спирти, зокрема етиленгліколь, гліцерол, еритрит, пентаеритрит, сорбіт, дульцит, адоніт, маніт та інозит – в реакцію окиснення не вступають, тоді як триметиленгліколь, пінакон та пропіленгліколь легко окиснюються в умовах досліду; 3) аліфатичні та ароматичні альдегіди в цілому підлягають окисненню, так само, як й ацетон, метилетилкетон та ацетофенон – виключення становить лише бензофенон; 4) прості аліфатичні та ароматичні кислоти разом з метановою дають негативні результати, так само, як й гліколева, молочна, винна, лимонна, слизова, мигдальна та бензилова кислоти; 5) α -амінокислоти залишаються без змін, за виключенням цистину, тирозину та триптофану, як й ненасичені карбонові кислоти – малеїнова та кротонова, що дають негативні результати; 6) глюкоза, маноза, галактоза та їх похідні, а також α -метилглюкозид, пентаацетилглюкоза, глюкозамін, мальтоза та лактоза не підлягають якому-небудь помітному окисненню; 7) фруктоза та сорбоза легко окиснюються в умовах досліду, так само, як й сахароза, мабуть внаслідок попереднього утворення фруктози, на відміну від бензоїну, який залишається практично без змін; 8) йодатна кислота легко окиснює *D*-арабінозу, *L*-ксилозу та дещо повільніше рамнозу, для якої процес перебігає через стадію попереднього утворення фурфуролу; 9) фенольні сполуки, а також фенілові етери, зокрема анізол та фенетол, легко окиснюються, так само, як й усі анілінові похідні.

ДОСЛІД 18

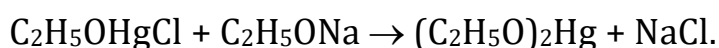
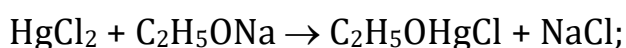
СУЛЕМА ТА НАТРІЙ ЕТИЛАТ

У суху чисту пробірку вносять 1 мл реактиву, що містить натрій етилат, та додають 2 краплі *n*-бутаналу. Вміст пробірки перемішують та доливають 4–5 крапель реактиву, що містить сулему. Суміш сильно струшують та відмічають результат. Цю реакцію здійснюють для таких сполук, як: 1)

ацетон; 2) ацетофенон; 3) ацетооцтовий естер; 4) анізол; 5) бензофенон. Одночасно проводять контрольний дослід без додавання досліджуваної речовини та відмічають різницю у забарвленні осадів.

Реактиви. Натрій етилат готують розчиненням 1 г металічного натрію у 100 мл абсолютного етилового спирту. Реактив, що містить сулему, одержують розчиненням 10 г меркурій(II) хлориду в 100 мл абсолютного етанолу. Обидва реагенти зберігають у закритих ємностях.

Обговорення. Застосування цієї реакції обмежується нейтральними сполуками, що містять лише Карбон, Гідроген та Оксиген. Позитивну реакцію з утворенням білого або кремового осаду дають алкіни з термінальним потрійним зв'язком, а також альдегіди та кетони, які мають принаймні один атом Гідрогену в α -положенні по відношенню до карбонілу. Етилові естери малонової та ацетооцтової кислоти, а також їх моноалкілзаміщені похідні дають позитивну реакцію. Етери, спирти, ацеталі, хінони та ангідриди демонструють негативну пробу з утворенням темно-жовтого осаду, близького із тим, що випадає під час змішування спиртових розчинів реагентів – сулеми та натрій етилату:



Деякі сполуки, наприклад антрон, бензоїн, мезитилоксид та фенантрахінон дають настільки темне забарвлення із розчином одного натрій етилату, що колір кінцевого осаду залишається не визначеним, так само, як й будова утворених продуктів реакції.

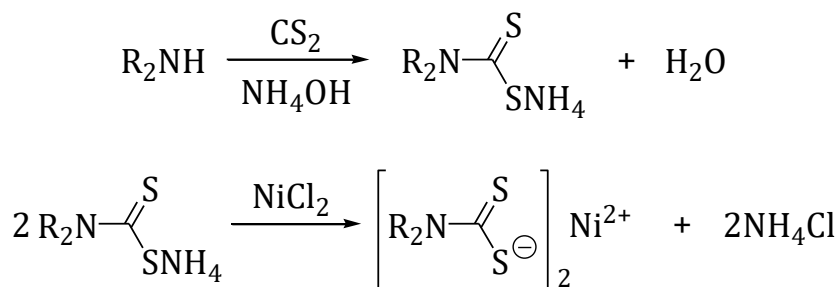
ДОСЛІД 19

НІКОЛ(II) ХЛОРИД, КАРБОН ДИСУЛЬФІД ТА РОЗЧИН АМОНІАКУ

Спочатку готують розчин 1–2 крапель аміну в 0,5 мл води. За необхідності до нього можна також додати кілька крапель концентрованої хлоридної кислоти з метою покращення розчинності аміну. До 1 мл

реактиву додають 0,5–1,0 мл концентрованого розчину амоніаку з густиною 0,91 г/см³, а потім стільки ж заздалегідь приготованого розчину для дослідження. Утворення осаду чітко вказує на присутність вторинного аміну, тоді як поява легкої каламуті у розчині може свідчити про наявність цього компоненту у слідових кількостях або як домішки. Реакцію здійснюють для: 1) аніліну; 2) *N*-метиланіліну; 3) триетиламіну.

Реактив. До розчину 0,5 г кристалічної солі NiCl₂ · 6H₂O у 100 мл води додають таку кількість карбон дисульфїду, щоб після струшування суміші на дні посудини залишалась кулька із не розчиненого CS₂. Під час зберігання у щільно закритій ємності реактив залишається стійким протягом тривалого часу.



Обговорення. Цю реакцію дають усі вторинні аміни, але не первинні. Проба є надзвичайно чутливою, тому навіть деякі комерційно доступні препарати третинних амінів можуть утворювати каламуті у розчині через присутність незначної кількості вторинних амінів. Це зауваження є цілком справедливим й по відношенню до заміщених піридинів, хінолінів та ізохінолінів, виділених із відгону кам'яновугільного дьогтю.

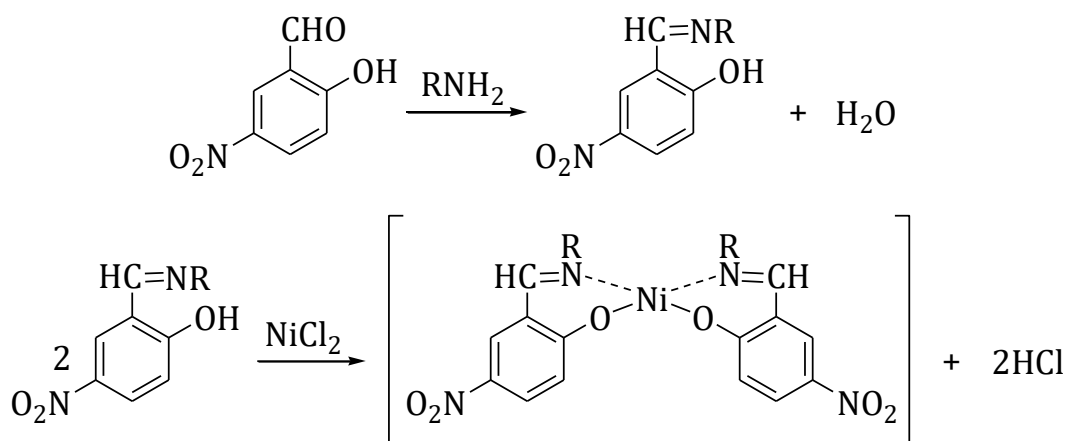
ДОСЛІД 20

НІКОЛ(II) ХЛОРИД ТА 5-НІТРОСАЛЦИЛОВИЙ АЛЬДЕГІД

До 5 мл води додають 1–2 краплі досліджуваного аміну та стільки ж концентрованої хлоридної кислоти з метою покращення його розчинності. Потім доливають 0,5 мл одержаного розчину аміну до 3 мл реактиву. У присутності первинних аліфатичних амінів майже одразу випадає характерний осад, тоді як первинні ароматичні аналоги для його утворення

потребують витримування розчину протягом 2–3 хв. Поява легкої каламуті не є ознакою позитивної реакції, а лише вказує на присутність слідових кількостей первинних амінів як домішок. Цю реакцію здійснюють із: 1) *n*-бутиламіном; 2) діетиламіном; 3) аніліном; 4) *N,N*-диметиланіліном.

Реактив. До 15 мл триетаноламіну додають 0,5 г 5-нітросаліцилового альдегіду з температурою плавлення 124–125 °С та близько 25 мл води. При цьому альдегід переходить у розчинений стан. Потім до нього доливають розчин, що містить 0,5 г кристалогідрату $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у невеликій кількості води, та розбавляють кінцеву суміш до загального об'єму 100 мл. Якщо триетаноламін містив у своєму складі домішку етаноламіну, може з'явитись потреба у додаванні ще ~0,5 г альдегіду з подальшим видаленням утвореного осаду шляхом фільтрування.

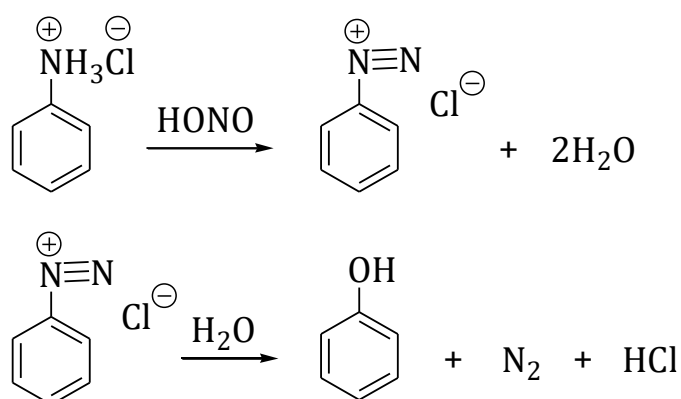


Обговорення. Ця реакція є надзвичайно чутливою, причому лише утворення осаду у значних кількостях може слугувати надійною ознакою присутності первинних амінів у розчині. Поява легкої каламуті, навпаки, вказує на наявність домішок сторонніх речовин. Слід наголосити на необхідності чітко дотримуватися застосування вказаних кількостей реагентів, оскільки додавання навіть невеликого надлишку вторинних амінів може сприяти випадінню осаду. Деякі комерційно доступні препарати вторинних та третинних амінів можуть утворювати каламуті через присутність незначної кількості первинних аналогів. Аміді в умовах досліду осад зазвичай не утворюють, так само, як й амінокислоти.

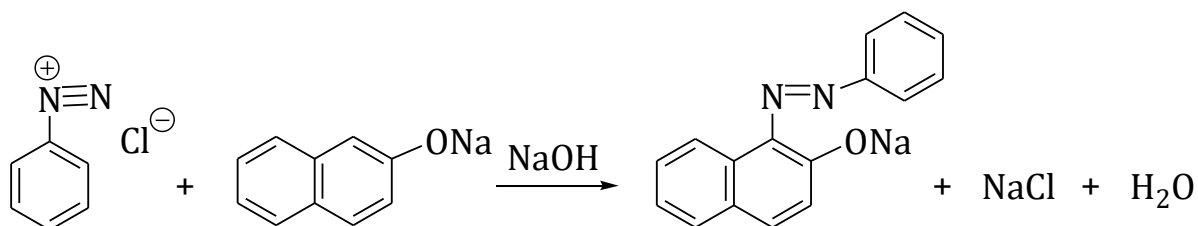
ДОСЛІД 21

НІТРИТНА КИСЛОТА

Порцію аніліну об'ємом 1 мл розчиняють у суміші, що складається з 3 мл концентрованої хлоридної кислоти та 5 мл води. Одержаний розчин охолоджують до 0 °C у стакані з льодом. Окремо розчиняють 1 г натрій нітриту в 5 мл води й повільно, при струшуванні, доливають цей розчин до приготованого раніше та охолодженого розчину анілін гідрохлориду. Розчин NaNO₂ додають доти, поки суміш не дасть позитивну реакцію на нітритну кислоту. Для перевірки краплю розчину наносять на йод-крохмальний папірець, синій колір якого вказує на присутність нітритної кислоти. Порцію одержаного розчину об'ємом 2–3 мл переливають в іншу пробірку та обережно нагрівають до моменту виділення газу в умовах реакції діазотування:

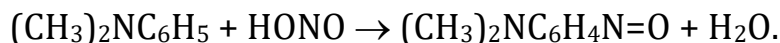
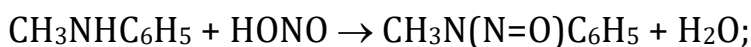


Порцію холодного розчину солі діазонію об'ємом близько 2 мл додають до розчину 0,1 г β-нафтолу в суміші з 2 мл 10%-ного розчину натрій гідроксиду та 5 мл води. Звертають увагу на утворення помаранчево-червоного барвника в умовах реакції азосполучення:



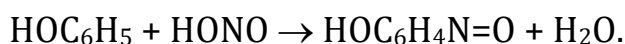
Готують розчин 2 мл метиланіліну в 5 мл концентрованої хлоридної кислоти, розбавляють його 5 мл води та охолоджують льодом. Повільно,

при струшуванні, додають розчин, що містить 1,5 г натрій нітриту в 5 мл води. Дослід повторюють з диметиланіліном. Відмічають забарвлення та характер утворених продуктів реакції:



Обговорення. Дія нітритної кислоти на третинні ароматичні аміни, заміщені у *n*-положенні, може викликати нітрування, видалення метильних груп або розщеплення їх молекул.

Невелику кількість натрій нітриту вносять у 2 мл концентрованої сульфатної кислоти з густиною 1,84 г/см³ та струшують до повного розчинення. Потім додають 0,1 г фенолу, відмічають зміну кольору та виливають одержаний розчин у 20 мл льодяної води. Знову звертають увагу на забарвлення розчину. Після цього вносять натрій гідроксид до лужної реакції середовища та ще раз відмічають зміну кольору проби:



Обговорення. Ця реакція є характерною для фенолів, що не містять замісників у *o*- та *n*-положеннях бензенового кільця. Нею також можна скористатися для відкриття нітрозогрупи. З цією метою змішують рівні кількості нітрозосполуки та фенолу, суміш додають до сульфатної кислоти та діють відповідно до описаної вище загальної схеми визначення.

ДОСЛІД 22

ПЕРІОДАТНА КИСЛОТА

У невелику пробірку наливають 2 мл реактиву, що містить періодатну кислоту, додають не більше 1 краплі концентрованої нітратної кислоти та сильно струшують. Потім вносять 1 краплю або кілька кристалів досліджуваної сполуки. Суміш струшують протягом 10–15 с та додають 1–2 краплі 3%-ного водного розчину аргентум(I) нітрату. Майже одразу з'являється білий осад Ag₂O₃, що свідчить про окиснення визначуваної

речовини під впливом перйодатної кислоти, яка в умовах досліду перетворюється на йодатну. У цьому випадку мають справу із позитивною реакцією, тоді як відсутність осаду або утворення бурої каламуті, що знову розчиняється при струшуванні, може свідчити про негативний характер проби. Цю реакцію здійснюють одночасно для: 1) ізопропілового спирту; 2) ацетону; 3) етиленгліколю; 4) гліцеролу; 5) глюкози; 6) формальдегіду; 7) винної кислоти; 8) молочної кислоти.

Реактив. Розчин перйодатної кислоти готують шляхом розчинення 0,5 г ортоперйодатної кислоти $\text{H}_5\text{J}\text{O}_6$ у 100 мл дистильованої води.

Обговорення. Реагент сприяє різко вибіркової окиснювальній дії на 1,2-гліколі, α -оксіальдегіди, α -оксикетони, 1,2-дикетони та α -оксикислоти, причому швидкість цієї реакції зменшується у вказаному порядку:



В умовах досліду α -оксикислоти зазвичай дають негативну пробу. Суттєвого значення також набуває необхідність застосування чітко вказаних кількостей реактиву та нітратної кислоти, адже ця реакція базується на низькій розчинності аргентум(I) йодату у розведеному розчині HNO_3 , тоді як AgJO_4 , навпаки, легко у ньому розчиняється. Однак за умов надлишку нітратної кислоти у розчині осад AgJO_3 може взагалі не утворитися. Олефіни, вторинні спирти, 1,3-гліколі, кетони та альдегіди зазвичай не окиснюються. Реакція з перйодатною кислотою, як правило, легко перебігає із розчинними у воді сполуками. Для речовин із низькою розчинністю можна рекомендувати до застосування їх діоксанові розчини.

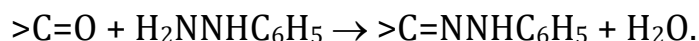
ДОСЛІД 23

ФЕНІЛГІДРАЗИН

Ця сполука безумовно є корисним реагентом на альдегіди та кетони. Фенілгідрозин застосовують у першу чергу для ідентифікації невідомих

речовин нейтрального характеру. Слід зауважити, що реактив розкладається під час зберігання. Якщо його ацетатний розчин набуває ознак непрозорості, його слід профільтрувати. У тому випадку, коли фенілгідразин містить багато смолянистих речовин, перед застосуванням він обов'язково підлягає очищенню шляхом дистиляції.

До 5 мл води додають 0,5 мл фенілгідразину, а потім по краплях доливають ацетатної кислоти до повного його розчинення. Після цього додають 0,5 мл ацетону та струшують. Якщо осад не утворюється, пробу несильно підігривають на полум'ї пальника протягом 1 хв, а потім доливають 2 мл води та охолоджують суміш. Рівняння реакції має загальний вигляд:

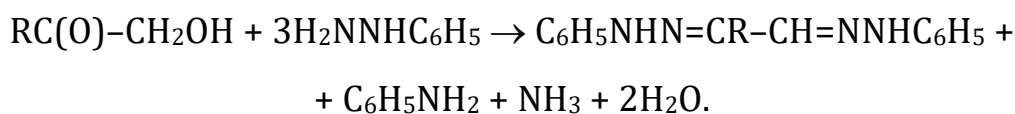
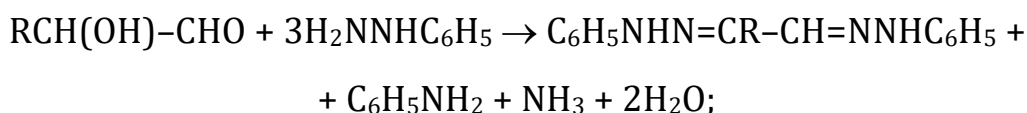


Пробу ацетофенону об'ємом 0,5 мл розчиняють у 2 мл етилового спирту та доливають по краплях води при струшуванні до зникнення утвореної каламуті. Якщо кількість доданої води виявиться надто великою, до розчину слід ввести небагато спирту для його прозорості. До приготованого у такий спосіб прозорого розчину доливають 0,2 мл чистого фенілгідразину. Якщо розчин залишається без змін протягом кількох хвилин, реакцію пришвидшують за рахунок додавання 1 краплі ацетатної кислоти як каталізатору та слабого нагрівання, після чого розчин охолоджують.

Готують наважки по 0,2 г глюкози, мальтози, сахарози та галактози, поміщають їх в окремі пробірки та додають у кожну з них по 0,4 г гідрохлориду фенілгідразину, 0,6 г кристалічного натрій ацетату та 4 мл дистильованої води. Пробірки закривають пробками, які мають отвір, та вміщують у стакан з киплячою водою. Відмічають час занурення пробірок та момент утворення осаду кожного озазону⁷. Необхідно час від часу струшувати пробірки для запобігання утворенню пересиченого розчину.

⁷ Додаванням 0,5 мл насиченого розчину натрій гідрогенсульфіту можна попередити утворення смолянистих речовин внаслідок окиснення фенілгідразину. До цього прийому вдаються у тих випадках, коли в подальшому виникне потреба у виділенні озазону в чистому вигляді, наприклад з метою визначення його температури плавлення.

Після 20 хв від початку досліду пробірки виймають із гарячої води та залишають для охолодження. Після цього виливають невелику кількість рідини разом з кристалами на годинникове скло. Обережно відділяють кристали від розчину за допомогою фільтрувального папірця у такий спосіб, щоб не роздавити та не розділити їх групи на окремі частини. Кристали досліджують під мікроскопом за умов невеликого збільшення (80–100 разів) та порівнюють їх з мікрофотознімками відповідних озазонів.



Обговорення. Визначення часу, необхідного для утворення озазону, доволі часто сприяє розпізнаванню окремих цукрів, дозволяючи відрізнити їх один від одного. Зокрема, за Маллікеном, озазон фруктози осаджується із гарячого розчину протягом 2 хв; глюкози – від 4 до 5 хв; ксилози – 7 хв; арабінози – 10 хв; галактози – від 15 до 19 хв; рафінози – 60 хв; манози – всього 0,5 хв (гідразон); сахарози – 30 хв, причому після гідролізу переважно утворюється глюкозозон. Слід зауважити, що озазони лактози та мальтози загалом є розчинними у гарячій воді.

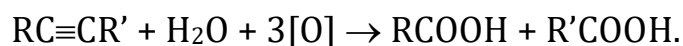
ДОСЛІД 24

РОЗЧИН КАЛІЙ ПЕРМАНГАНАТУ

До 2 мл води додають 0,1 г твердої або 0,2 мл рідкої проби досліджуваної речовини. Потім по краплях приливають 2%-ний розчин калій перманганату та струшують доти, поки не перестане зникати характерне забарвлення реактиву. Цю реакцію здійснюють для: 1) 2-пентену; 2) толуену; 3) фенолу; 4) бензальдегіду; 5) аніліну; 6) метанової кислоти; 7) коричної кислоти; 8) глюкози. Якщо забарвлення калій перманганату не змінюється протягом найближчих 0,5–1 хв, пробірки

залишають відстоюватись ще на 5 хв, час від часу сильно струшуючи їх вміст. За умов повільного перебігу реакції, слід звернути увагу на можливу присутність домішок у пробі. При дослідженні не розчинних у воді сполук, їх зазвичай розчиняють в ацетоні, очищеному від метилового спирту. Однак в усіх цих випадках реакцію спочатку намагаються здійснити для суспензій у водному середовищі.

Обговорення. Розчин калій перманганату знебарвлюється сполуками, що містять етиленові та ацетиленові зв'язки. У холодних розведених водних розчинах головним продуктом взаємодії KMnO_4 з олефіном є гліколь. Якщо реакційну суміш підігріти, то відбувається подальше окиснення, що призводить до розриву карбонового ланцюгу. Ацетиленові зв'язки під час окиснення також схильні до руйнування з утворенням суміші карбонових кислот:



Ця реакція набуває особливого значення для тих сполук, які не знебарвлюють розчин бром у тетрачлорометані (див. дослід 5), а саме: тетрафенілетилену $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ та дибромтолану $\text{C}_6\text{H}_5\text{CBr}=\text{CBrC}_6\text{H}_5$. Швидкість, з якою ненасичені сполуки знебарвлюють калій перманганат, в значній мірі залежить від їх розчинності. Якщо сполука є малорозчинною у воді, її зазвичай розтирають у тонкий порошок та сильно струшують суміш із розчином реактиву протягом кількох хвилин. З іншого боку, можна намагатися перевести пробу у розчинений стан із застосуванням розчинників, стійких до окиснювальної дії KMnO_4 .

Не дивлячись на те, що в ході процесу спостерігається поступове зростання лужності реакційного середовища, слід уникати застосування розчинів зі значними концентраціями лугу, оскільки останні можуть суттєво змінювати характер цього перетворення. Наприклад, у розчині

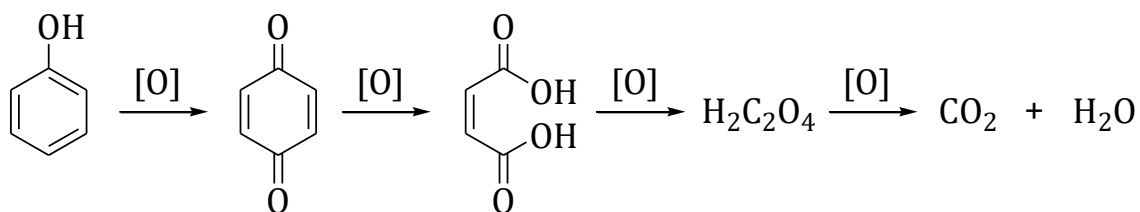
натрій карбонату й ацетон виявляє позитивну реакцію. При цьому доволі часто не спостерігається утворення справжнього осаду манган(IV) оксиду, а пурпурний колір розчину поступово перетворюється на червонувато-бурий. Однак застосування калій перманганату у нейтральному середовищі все ж є можливим. Наприклад, якщо користуватися цинк(II) перманганатом, то утворюваний $Zn(OH)_2$ завдяки своїй низькій розчинності у воді сприятиме збереженню нейтрального характеру реакційного середовища. Того ж ефекту можна досягнути й в умовах застосування $KMnO_4$ у присутності магній сульфату. У цьому випадку гідроксильний іон підлягає видаленню за рахунок осадження нерозчинної основи – $Mg(OH)_2$.

Хоча в цілому реакція на несичені сполуки з калій перманганатом є навіть кращою за реакцію із бромом, однак й у цьому випадку можуть спостерігатися певні складності. Зокрема, всі легко окиснювані речовини дають позитивну пробу з $KMnO_4$. Деякі карбонільні сполуки, наприклад ацетон та інші, що легко знебарвлюють розчин бром, зазвичай дають негативну реакцію із калій перманганатом. Альдегіди, навпаки, реагують з калій перманганатом, однак багатьом з них не притаманна здатність до знебарвлення розчинів бром. Останнє є цілком справедливим для бензальдегіду та формальдегіду. Метанову кислоту та її естери з метою узагальнення можна розглядати як альдегіди, оскільки ці сполуки також легко відновлюють $KMnO_4$.

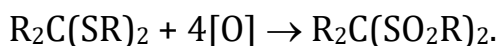
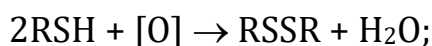
Спирти утворюють інший важливий клас органічних сполук, які знебарвлюють розчини калій перманганату та не реагують із розчинами бром. У нейтральному середовищі зазвичай легше окиснюються вторинні, аніж первинні спирти. Час, що необхідний для здійснення процесу, у випадку розчинних сполук становить 1–3 хв. Нерозчинні первинні спирти з довгим карбоновим ланцюгом, наприклад лауриловий $C_{12}H_{25}OH$ або цетиловий $C_{16}H_{33}OH$, повільно відновлюють розчин $KMnO_4$. Третинні спирти потребують для такої взаємодії значно більшого проміжку часу.

Якщо в якості розчинника в умовах досліду застосовують ацетон, то слід пам'ятати про необхідність його додаткового очищення від метилового та ізопропілового спирту. При цьому розчин обов'язково повинен мати нейтральний характер середовища. Іноді присутність домішок у пробі також визначає здатність речовини до знебарвлення розчинів калій перманганату. У зв'язку із цим зміну кольору лише від 1–2 крапель реактиву ніколи не сприймають за позитивну реакцію з KMnO_4 .

Феноли та арилами́ни відновлюють розчин калій перманганату, перетворюючись на відповідні хінони. Останні за умов надлишку реактиву можуть підлягати подальшому окисненню, утворюючи цілий ряд продуктів, серед яких особливо слід відзначити малеїнову та оксалатну кислоту, а також карбонатну:



Сульфуровмісні органічні сполуки, що містять атоми Сульфуру у відновленому стані, також здатні до окиснення калій перманганатом. При цьому тіоли перетворюються на дисульфіди, а тіоетери та тіокеталі – на відповідні сульфони:



Окиснення тіосполук відбувається активніше у кислому середовищі. Тому, якщо в результаті елементного аналізу у пробі було встановлено присутність Сульфуру, то слід розчинити 0,1 г досліджуваної речовини у 2 мл льодяної ацетатної кислоти та додати по краплях розведений розчин калій перманганату. Якщо пурпурний колір зникає, то це вказує на можливу присутність окиснюваної функціональної групи, що містить Сульфур. Коли останній перебуває у своєму стані з найвищим ступенем окиснення, як

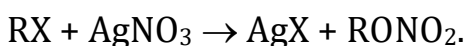
наприклад у сульфонах, алкілсульфатах або незаміщених сульфокислотах, то розчин KMnO_4 звичайно не відновлюється. Однак деякі заміщені сульфонати, наприклад гідросульфідні сполуки альдегідів та кетонів, а також фенолсульфофкислоти, здатні до відновлення калій перманганату.

ДОСЛІД 25

СПИРТОВИЙ РОЗЧИН АРГЕНТУМ(I) НІТРАТУ

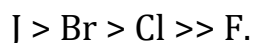
Цей реактив застосовують для класифікації сполук, в яких було встановлено присутність галогенів. Для цього 1 краплю визначуваної речовини додають до 2 мл 2%-ного розчину аргентум(I) нітрату в етиловому спирті. Якщо не буде спостерігатись яких-небудь помітних змін протягом найближчих 5 хв під час відстоювання розчину за кімнатної температури, пробу підігрівають до кипіння та відмічають утворення характерного осаду, а також його колір. Потім додають 2 краплі розведеного 5%-ного розчину нітратної кислоти та перевіряють осад на розчинність. Слід зауважити, що аргентум(I) галогеніди за таких умов не здатні до переходу у розчинений стан, тоді як солі Ag^+ , що містять залишки органічних кислот зазвичай демонструють свою високу розчинність.

Реакцію здійснюють для: 1) бензоїлхлориду; 2) бензилхлориду; 3) етилброміду; 4) бромобензену; 5) хлороформу; 6) хлороацетатної кислоти. При виконанні цього досліду слід звертати увагу на різницю між появою легкої каламуті, викликані присутністю слідових кількостей галогену, та утворенням справжнього осаду аргентум(I) галогеніду:



Обговорення. Для багатьох органічних сполук, що містять у своєму складі атоми галогенів, характерною є взаємодія з аргентум(I) нітратом, адже в цьому випадку утворюються нерозчинні галогеніди. Швидкість цієї реакції слугує вагомим показником під час оцінювання загальної реакційної здатності атома галогену. Остання у значній мірі залежить від

типу радикалу в його найближчому оточенні. При цьому найбільш активними є атоми галогену, що здатні до утворення стійких іонів у розчині, у зв'язку із чим їх реакційна здатність зменшується у межах ряду:

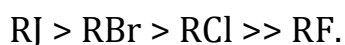


Дійсно, зазвичай спостерігають більш помітну різницю між активністю хлоридних та бромідних похідних, аніж бромідних та йодидних. Що ж стосується фторвмісних аналогів, то вони взагалі є найменш активними. З цього приводу в табл. 1.2 наведені деякі чисельні характеристики для окремих зв'язків, що властиві галогеновмісним органічним сполукам.

Таблиця 1.2. Деякі типові характеристики хімічних зв'язків, притаманні молекулам органічних галогенопохідних

Тип хімічного зв'язку	Енергія зв'язку, ккал/моль	Довжина зв'язку, Å	Рефракція зв'язку, n_D	Різниця електро-негативностей за Полінгом, $\chi_A - \chi_B$
C-F	107,0	1,41	1,60	1,5
C-Cl	66,5	1,76	6,57	0,5
C-Br	54,0	1,91	9,47	0,3
C-I	45,5	2,10	14,57	0,0

Із цих даних можна зробити важливий висновок про відносну реакційну здатність алкілгалогенідів в умовах взаємодії з реагентами типу спиртового розчину аргентум(I) нітрату, що закономірно зменшується у наведеній нижче послідовності:



Окремо слід звернути увагу на вплив характеру вуглеводневого радикалу, з яким безпосередньо зв'язаний атом галогену, адже у цьому випадку реакційна здатність різних похідних може суттєво відрізнятись. Зокрема, аліциклічні галогенопохідні зазвичай є менш активними, аніж вторинні аналоги з відкритим карбоновим ланцюгом. Дійсно, циклогексилбромід має значно меншу активність, аніж 2-бромгексан, хоча перший і дає характерний осад зі спиртовим розчином $AgNO_3$. Циклогексилхлорид взагалі є неактивним в умовах цього дослідю.

З іншого боку, положення подвійного зв'язку по відношенню до атома галогену також має своє вирішальне значення. При цьому вінілгалогеніди залишаються цілком інертними, у той час як їх алілові аналоги вирізняються надзвичайно високою реакційною здатністю. Інші типи галогенозаміщених олефінів зазвичай перебувають між цими крайніми за своєю активністю типами. Зокрема, алілхлорид є більш активним, ніж 4-хлоро-1-бутен, який у свою чергу є активнішим за 1-хлоро-1-пропен. У випадку ароматичних похідних хлоробензен виявляє схожість із мало-активним вінілхлоридом, тоді як бензилхлорид, навпаки, демонструє високу активність, схожу на поведінку його алілового аналогу.

Окремої уваги заслуговує розгляд проблеми впливу інших замісників бензенового кільця на рухливість атомів галогену, що знаходяться у одному із його положень. Остання може суттєво збільшуватись за умов перебування галогенів у *o*- або *n*-положеннях по відношенню до типових електроноакцепторів, якими є, наприклад нітрогрупи. Зростання їх кількості у бензеновому кільці за умов узгодженого впливу на атом галогену також сприятиме збільшенню активності досліджуваної сполуки під час взаємодії з розчином аргентум(I) нітрату. Слід зауважити, що введення нітрогруп у *m*-положення бензенового кільця зазвичай не викликає яких-небудь помітних змін у реакційній здатності ароматичних галогенопохідних по відношенню до цього реагенту.

У тих випадках, коли атом галогену перебуває у безпосередній близькості від карбонільної групи, його реакційна здатність різко зростає. Прикладами сполук такого типу можуть слугувати хлорангідриди кислот, які майже одразу утворюють осад зі спиртовим розчином AgNO_3 . Реакційна здатність галогенів у α -положенні по відношенню до карбонілу може коливатися у широких межах та сильно залежати від інших особливостей досліджуваної речовини, а також природи самого галогену. Тому за умов негативної реакції іноді рекомендують повторити визначення, здійснивши

попереднє кип'ятіння проби протягом 10 хв зі спиртовим розчином натрій етилату або натрій ацетату. Після цього реакційну суміш охолоджують, розбавляють дистильованою водою, підкислюють розбавленою нітратною кислотою та фільтрують. Якщо утворений фільтрат виявиться каламутним, до нього додають 1–2 краплі етилового спирту, а потім доливають розчин аргентум(I) нітрату. У такий спосіб вдається визначити хлорацетофенон, який зазвичай не дає осаду зі спиртовим розчином AgNO_3 .

Накопичення атомів Хлору в одному й тому ж положенні карбонового ланцюга у випадку аліфатичних сполук, таких як хлороформ, тетрахлорометан, симетричний тетрахлороетан та трихлорацетатна кислота, є вагомою причиною їх інертності по відношенню до розчину аргентум(I) нітрату. Однак вже для бромозаміщених аналогів цих сполук можна з упевненістю констатувати суттєве зростання активності, адже у випадку тетрабромометану реакція активно перебігає навіть за кімнатної температури, тоді як бромформ та симетричний тетрабромоетан утворюють осади при кип'ятінні зі спиртовим розчином AgNO_3 . У сполуках типу алілхлориду накопичення атомів Хлору в алільному положенні також сприяє зростанню реакційної здатності в умовах відщеплення галогену.

ДОСЛІД 26

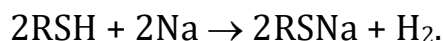
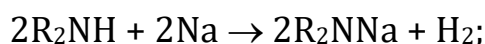
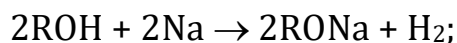
МЕТАЛІЧНИЙ НАТРІЙ

У 1 мл *n*-бутилового спирту вносять тонкі луски металічного натрію, поки вони не припинять свого розчинення. Одержаний розчин охолоджують, а потім додають до нього рівний об'єм етеру. Цю реакцію здійснюють для: 1) ацетону; 2) *n*-бутилового етеру; 3) толуену⁸.

Обговорення. При дослідженні нейтральних сполук цей реактив дозволяє визначати присутність функціональних груп, які містять атоми

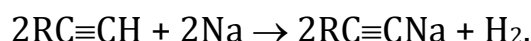
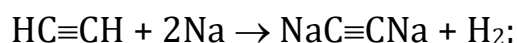
⁸ З метою застосування цієї реакції по відношенню до твердих або дуже в'язких речовин, їх слід розчинити в якому-небудь інертному розчиннику, наприклад сухому лігроїні або бензені.

Гідрогену, здатні до легкого заміщення на Натрій. У випадку спиртів, амінів та тіолів реакції перебігають з виділенням молекулярного водню:



Цю пробу частіше за все застосовують для відкриття спиртів із середньою молекулярною масою, тобто таких, що містять 3–8 атомів Карбону. Нижчі спирти важко одержати у зневодненому стані, тому присутність у них навіть слідових кількостей вологи може стати додатковою причиною позитивної реакції. Високомолекулярні спирти реагують із натрієм складно, причому виділення газу іноді буває настільки повільним, що проба втрачає свою інформативність. Якщо металічний натрій нарізати у вологому повітрі, то на його поверхні може адсорбуватися волога, що сприяє виділенню водню навіть за умов перебування в абсолютно сухому розчиннику.

Сполуки з активними метиновими групами, наприклад ацетилен або його гомологи із термінальним потрійним зв'язком, також здатні реагувати з металічним натрієм, витискуючи водень:

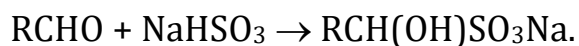


Активні метиленові або навіть метильні групи можуть виявляти схожу хімічну активність, утворюючи відповідні натрієві похідні. Зокрема, метилкетони за таких умов дають складні суміші речовин, що містять численні продукти їх відновлення та конденсації. Таким чином, металічний натрій являє собою цінний реагент для відкриття сполук різноманітного типу, що містять активовані атоми Гідрогену, не здатні до самостійного відщеплення у вигляді іонів H^+ у розчині. Зрозуміло, що речовини з кислотою реакцією середовища цим реактивом зазвичай не досліджуються, адже у цьому немає якої-небудь особливої потреби або необхідності.

ДОСЛІД 27

РОЗЧИН НАТРІЙ ГІДРОГЕНСУЛЬФІТУ

Готують спиртовий розчин NaHSO_3 шляхом змішування 3 мл етилового спирту з 12 мл 40%-ного водного розчину цієї солі. Від додавання спирту частина натрій гідрогенсульфіту переходить у осад, який видаляють декантацією або фільтруванням, перш ніж застосовувати цю суміш як реактив. У пробірку вносять 1 мл заздалегідь приготованого у такий спосіб реагенту, додають 0,3 мл бензальдегіду, закривають пробкою та ретельно струшують. Цю реакцію повторюють для таких сполук, як: 1) гептиловий альдегід; 2) ацетофенон.

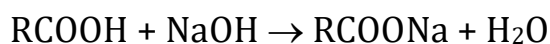


Обговорення. Утворення продуктів приєднання з натрій гідрогенсульфітом є загальною властивістю альдегідів, а також метилкетонів, циклічних кетонів з невеликою молекулярною масою (до циклооктанону) та деяких інших сполук, що містять активні карбонільні групи. Однак деякі метилкетони або утворюють такі продукти надто повільно, або зовсім їх не дають. Прикладами можуть слугувати метиларилкетони, пінаколін та мезитилоксид. З іншого боку, коричний альдегід утворює продукт приєднання, що містить одразу два залишки гідрогенсульфіту. Їх можна розглядати як солі оксисульфокислот. Наявність такої структури було чітко доведено на прикладі похідних формальдегіду та ацетальдегіду.

Слід зауважити, що описані продукти приєднання залишаються стійкими лише у нейтральних розчинах, адже сам натрій гідрогенсульфіт легко розкладається під дією кислот та лугів. При цьому цільові продукти, утворені з низькомолекулярних карбонільних сполук, зазвичай мають високу розчинність у воді. Переваги гідрогенсульфітних продуктів приєднання також полягають у тому, що вони є твердими речовинами, які легко піддаються очищенню та розкладаються кислотами й лугами з регенерацією вихідних сполук, що вступали у взаємодію.

ДОСЛІД 28

РОЗЧИН НАТРІЙ ГІДРОКСИДУ ВИЗНАЧЕННЯ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

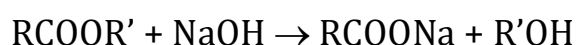


Відбирають точну наважку кислоти ($\sim 0,2$ г) та розчиняють її в 50–100 мл води або етилового спирту. За необхідності суміш можна підігріти до повного розчинення речовини. Одержаний розчин титрують натрій гідроксидом із застосуванням фенолфталеїну як індикатора. Попередньо встановлюють титр $\sim 0,1$ н розчину натрій гідроксиду. Еквівалент нейтралізації кислоти розраховують за формулою:

$$E_{\text{кислоти}} = \frac{m_{\text{наважки}} \cdot 1000}{V_p(\text{NaOH}) \cdot N(\text{NaOH})} \quad (1.1)$$

Обговорення. Молекулярну масу кислоти можна визначити за еквівалентом нейтралізації, помноживши його величину на основність карбонової кислоти. Речовини кислої природи іноді титрують у сумішах розчинників, наприклад етилового спирту та бензену або толуену. При цьому завжди слід проводити холостий дослід із розчинником, застосовуючи таку ж кількість фенолфталеїну, як й у досліді з невідомою речовиною. За умов стандартних визначень еквіваленту нейтралізації похибка становить не більше $\pm 1\%$. При застосуванні ретельно очищених та висушених проб, а також за належної техніки виконання аналізу похибку вдається знизити до $\pm 0,3\%$. Якщо одержана величина еквіваленту нейтралізації не відповідає теоретичній, сполуку перекристалізують із відповідного розчинника та ретельно висушують. Слід зауважити, що солі амінів із сильними кислотами можна титрувати у такий самий спосіб.

ВИЗНАЧЕННЯ ЕСТЕРІВ



У круглодонну колбу зі зворотним холодильником вносять 40 мл 25-ного розчину натрій гідроксиду. Потім додають 5 мл етилбензоату та

нагрівають до кипіння. Для уникнення поштовхів киплячої рідини у колбу додають шматки пористої пластинки або тонкі капіляри. Кип'ятіння продовжують доти, поки не зникне шар естеру або його характерний запах, на що слід витратити близько 30 хв. Після цього відганяють 5 мл рідини та вносять у погон зневоднений поташ до насичення. Слід звернути увагу на утворення двох шарів рідини. Необхідний для досліду розмір проби залежить, перш за все, від молекулярної маси виділеного спирту, а також самого досліджуваного естеру. Залишок у колбі охолоджують та підкислюють розведеною фосфатною кислотою. Спостерігають за утворенням характерного осаду. Якщо кислота є доволі легкою, її можна спробувати виділити за допомогою дистиляції з водяною парою (див. дослід 34).

Обговорення. Естери значно відрізняються між собою за своєю здатністю до омилення. Ті з них, що відповідають більш простому складу та мають температури кипіння, нижчі за 110 °C, можуть повністю омилуватись протягом 30 хв при кип'ятінні зі зворотним холодильником у присутності розчину лугу, як це вже було описано раніше. Для повного омилення естерів, що киплять при 110–200 °C, зазвичай потрібно набагато більше часу, а саме від 1 до 2 год. При цьому гідроліз можна у значній мірі прискорити за рахунок додавання до суміші лугу із визначуваною речовиною 0,1 г натрій лаурилсульфату. З метою емульгування вихідного естеру суміш сильно струшують, а потім нагрівають зі зворотним холодильником. У цьому випадку слід брати колбу невеликої місткості, оскільки емульгатор викликає сильне утворення піни.

Не розчинні у воді естери з температурами кипіння, вищими за 200 °C, гідролізують надто повільно. З іншого боку, тривале кип'ятіння зі зворотним холодильником може викликати значні втрати легкої спирту. Для омилення таких естерів найбільш придатним є спосіб із застосуванням розчину калій гідроксиду в діетиленгліколі з температурою кипіння 244 °C,

який не лише має високу розчинювальну здатність по відношенню до більшості естерів, але й дозволяє здійснювати реакцію за високих температур. Крім того, використання діетиленгліколю надає широкі можливості для видалення із реакційної суміші майже всіх спиртів у чистому вигляді, окрім тих, що мають надто високі температури кипіння.

У невелику колбу для дистиляції місткістю 10–25 мл вносять 3 мл діетиленгліколю, додають 0,5 г калій гідроксиду у вигляді дрібних лусок та 0,5 мл води. Суміш нагрівають на невеликому полум'ї пальника до повного розчинення лугу та охолоджують. Потім додають 1–2 г естеру та ретельно перемішують. За допомогою коркової пробки закріплюють термометр, а як приймач застосовують пробірку, що охолоджується у стакані з льодом. Спочатку колбу нагрівають на невеликому полум'ї, причому її вміст час від часу перемішують за рахунок струшування. Коли утворюється лише одна рідка фаза, або одразу дві – рідка та тверда, колбу нагрівають сильніше, щоб відігнати утворений спирт. Погон використовують для приготування якого-небудь твердого похідного спирту, наприклад естеру 3,5-динітробензойної кислоти.

Залишок у колбі являє собою розчин або суспензію солі калію відповідної кислоти, яка утворилася з естеру. До неї додають 10 мл води та 10 мл етилового спирту й ретельно струшують. Потім доливають *n* розчин сульфатної кислоти до слабкокислої реакції середовища. Суміш відстоюють протягом 5 хв та фільтрують. Очищений у такий спосіб розчин можна безпосередньо використовувати для одержання похідного, наприклад за рахунок обробки *n*-нітробензилбромідом або *n*-фенілфенацилбромідом. Якщо досліджувана сполука мала настільки високу температуру кипіння, що її не можна було точно визначити, то у цьому випадку бажано розділити фільтрат на рівні частини та приготувати принаймні два різних похідних.

Омилення є одним з найкращих способів для визначення естерів. Однак слід пам'ятати, що гарячі концентровані розчини лугу можуть взаємодіяти

також із іншими функціональними групами. Наприклад, альдегіди, які мають в α -положенні атоми Гідрогену, за таких умов підлягають альдольній конденсації та осмоленню. Аналоги цих сполук, у яких відсутні такі атоми, вступають у реакції диспропорціонування з утворенням відповідного спирту та натрієвої солі кислоти. Дійсно, похідні з кількома функціональними групами, наприклад β -дикетони та естери β -кетокислот, здатні до розщеплення під дією гарячих розчинів лугу. Можливість таких побічних реакцій відкривається за допомогою інших реактивів, що застосовуються для класифікації.

Окремо слід зазначити про неможливість здійснення лужного гідролізу для естерів просторово ускладнених карбонових кислот, наприклад 2,4,6-триалкілбензойних. Однак ці сполуки можна швидко гідролізувати шляхом розчинення у 100%-ній сульфатній кислоті з подальшим розведенням розчину льодяною водою. З іншого боку, зворотний процес естерифікації кислот легко здійснюється вже за умов обробки сульфатного розчину спиртом. Естери просторово ускладнених кислот та спиртів, хоча й виявляють надзвичайну стійкість по відношенню до дії лугів, можуть легко гідролізуватися при кип'ятінні з 18%-ною хлоридною кислотою вже протягом 1 год.

ЕКВІВАЛЕНТИ ОМИЛЕННЯ

Для приготування реактиву в 15 мл діетиленгліколю розчиняють за умов слабого нагрівання 3 г хімічно чистого калій гідроксиду у вигляді дрібних лусок. Розчин перемішують за допомогою термометру та нагрівають до температури не вище 130 °C, оскільки за більш високих температур реактив може набути небажаного забарвлення. Після повного розчинення калій гідроксиду ще теплий розчин виливають у 35 мл діетиленгліколю, що знаходиться у скляній ємності з притертою пробкою. Розчин ретельно перемішують та дають йому охолотитися. Його концентрація становить приблизно 1 н. Для визначення титру 10 мл

розчину за допомогою піпетки вносять у колбу, додають 10 мл води та титрують попередньо встановленим 0,25 н розчином хлоридної кислоти.

Точно 10 мл реактиву піпеткою вносять у конічну колбу з притертою пробкою. Естер наливають у невелику ємність для зважування. Визначають масу склянки з естером, а потім його пробу у кількості близько 0,4–0,6 г поміщають у конічну колбу. За втратою маси цієї ємності визначають величину взятої наважки.

Естер перемішують з реактивом за допомогою обертальних рухів. Пробку щільно вставляють та нагрівають суміш на масляній бані у такий спосіб, щоб температура за 2–3 хв піднялась до 70–80 °С. Під час нагрівання рідину також перемішують обертальними рухами. При досягненні температури 80 °С колбу виймають з масляної бані, ретельно струшують, дають рідині можливість спуститись по стінках та злегка відкривають колбу, щоб обережно випустити повітря. Потім знову щільно вставляють пробку та підвищують температуру до 120–130 °С. Якщо естер має надто високу температуру кипіння, пробку можна взагалі прибрати, а термометр занурити безпосередньо в рідину. Нагріваючи колбу протягом 3 хв за цієї температури, у подальшому її піддають охолодженню до 80–90 °С, виймають пробку та промивають її дистильованою водою у такий спосіб, щоб уся промивна вода стікала всередину колби. Додають близько 15 мл дистильованої води, вміст колби перемішують та титрують 0,25 н розчином хлоридної кислоти у присутності фенолфталеїну як індикатору. Еквівалент омилення розраховують за формулою:

$$E_{\text{омилення}} = \frac{m_{\text{наважки}} \cdot 1000}{V_p(\text{NaOH}) \cdot N(\text{NaOH}) - V_p(\text{HCl}) \cdot N(\text{HCl})}. \quad (1.2)$$

Обговорення. За допомогою описаних вище способів досягають повноти омилення не розчинних у воді естерів, зокрема таких як бензилацетат, дибутилфталат, етилсебацінат, бутилолеат, а також деяких гліколевих та гліцеролових естерів.

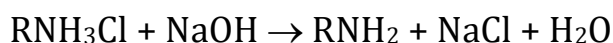
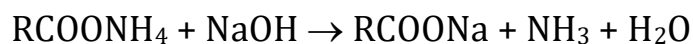
Порцію 8 г металічного натрію розчиняють в 250 мл абсолютного етилового спирту та після повного його розчинення додають 25 мл води. Титр визначають за допомогою попередньо встановленого $0,25 \text{ н}$ розчину хлоридної кислоти або за наважкою чистого калій гідрогенфталату.

Естер вміщують у скляну ємність для зважування. Визначають масу склянки з естером, а потім його пробу у кількості близько $0,2\text{--}0,4 \text{ г}$ за допомогою піпетки вносять у конічну колбу місткістю 150 мл . За втратою маси цієї ємності визначають величину взятої наважки. Потім в колбу з естером додають із бюретки точно 15 мл титрованого спиртового розчину натрій гідроксиду. Колбу з'єднують зі зворотним холодильником за допомогою ретельно очищеної гумової пробки та слабко кип'ятять суміш протягом $1,25\text{--}1,5 \text{ год}$. Після цього її охолоджують, колбу звільняють від холодильника, а гумову пробку промивають водою у такий спосіб, щоб уся промивна вода стікала у реакційну суміш. Додають 2 краплі фенолфталеїну та титрують надлишок лугу $0,25 \text{ н}$ розчином хлоридної кислоти до слабко-рожевого забарвлення. Краще титрувати розчин до повного зникнення кольору індикатору, а потім надлишок кислоти відтитрувати тим же лугом.

Для точного визначення величини еквіваленту омилення естер повинен бути чистим та ретельно висушеним. З метою одержання правильних результатів слід дотримуватися певних застережень, а саме: 1) титр спиртового розчину натрій гідроксиду слід визначати безпосередньо перед його застосуванням; 2) титрований розчин слід точно відміряти, приливаючи із бюретки, оскільки навіть незначна помилка у кількості лугу дає велику похибку у величині еквіваленту омилення, особливо у випадку високомолекулярних естерів; 3) більшість визначуваних сполук цього ряду підлягають омиленню в умовах нагрівання зі зворотним холодильником вже протягом $1,5 \text{ год}$, хоча для деяких з них може знадобитися й більш тривале нагрівання – від 2 до 24 год ; 4) категорично забороняється застосовувати коркові пробки для з'єднання колби з холодильником,

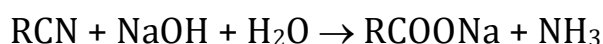
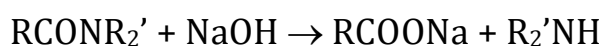
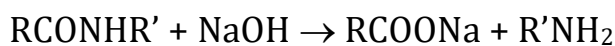
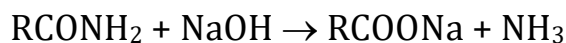
оскільки випари спирту екстрагують із них речовини, що знижують титр лугу, тоді як більш бажаними в цьому випадку залишаються саме гумові пробки, які слід попередньо очистити нагріванням із розведеним розчином лугу, а потім ретельно промити дистильованою водою; 5) момент завершення титрування визначається за появою слабко-рожевого забарвлення розчину, що досягається для фенолфталеїну при $pH\ 9,0$ та відповідає концентрації іонів H^+ у розчинах натрієвих солей більшості органічних кислот; 6) молекулярна маса естеру зазвичай дорівнює еквіваленту омилення, помноженому на число алкоксикарбонільних груп у його молекулах.

ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОХЛОРИДІВ АМІНІВ ТА СОЛЕЙ АМОНІЮ



У пробірку наливають *5 мл 10%-ного розчину натрій гідроксиду*, додають *0,2 г амоній бензоату* та ретельно струшують суміш. Звертають увагу на появу запаху амоніаку. У іншій пробірці до *0,4 г гідрохлориду аніліну* доливають *5 мл 10%-ного розчину лугу*. Суміш струшують та залишають відстоюватись протягом кількох хвилин. Звертають увагу на появу маслянистого шару аміну.

ВИЗНАЧЕННЯ АМІДІВ ТА НІТРИЛІВ



У пробірці до *0,2 г карбаміду* додають *5–10 мл 10%-ного розчину натрій гідроксиду*. Суміш струшують та звертають увагу, чи виділяється амоніак. Цю реакцію проводять із: 1) бензамідом; 2) ацетанлідом; 3) бензнітрилом; 4) 2,4-динітроаніліном. Потім кожен з цих сумішей нагрівають до кипіння,

звертають увагу на запах та випробовують дію парів на вологий індикаторний папірець. Одержані розчини охолоджують, підкислюють хлоридною кислотою та зазначають, чи утворився осад.

Обговорення. Амоніак чи аміни, які є продуктами лужного гідролізу, можна визначити за допомогою методу Гінсберга або реактивів, вказаних у дослідах 19 та 20. Для цього краще відбирати більшу кількість визначуваних речовин (1 г) та відганяти амоніак чи леткий амін із лужного розчину у приймач з розбавленою хлоридною кислотою. Одержаний розчин можна нейтралізувати та дослідити, як вказано у досліді 4.

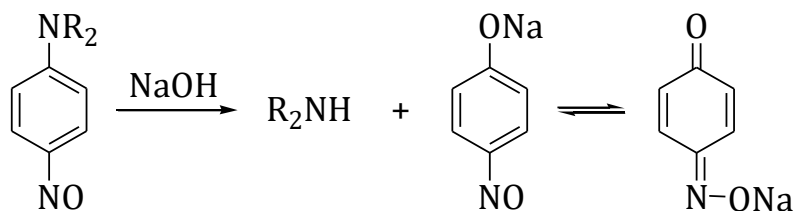
Не розчинні у воді аміни зазвичай вилучають за допомогою етеру, який потім відганяють та здійснюють подальше визначення за звичайними реакціями. Розчинний у воді, але не леткий амін можна перевести в арилсульфонільне похідне та відділити його від органічної кислоти – іншого продукту гідролізу, користуючись суттєвою різницею у їх розчинності або леткості. Деякі заміщені амідни значно легше піддаються гідролізу, якщо їх суміш з 20%-ною сульфатною кислотою кип'ятити зі зворотним холодильником. Летку кислоту можна видалити відгонкою, не розчинну у воді – за допомогою фільтрування. Амін виділяють у вільному стані дією лугу та визначають шляхом його переведення в арилсульфонільне похідне, як уже зазначалося раніше.

Нітрили, особливо ціангідрини, доволі часто гідролізують за допомогою кислот. При обробці 90–95%-ною сульфатною або концентрованою хлоридною кислотою при температурі від 10 до 50 °C нітрили легко перетворюються на амідни. Останні можна піддати подальшому гідролізу, якщо розбавити суміш водою та кип'ятити її зі зворотним холодильником протягом 0,5–2 год:



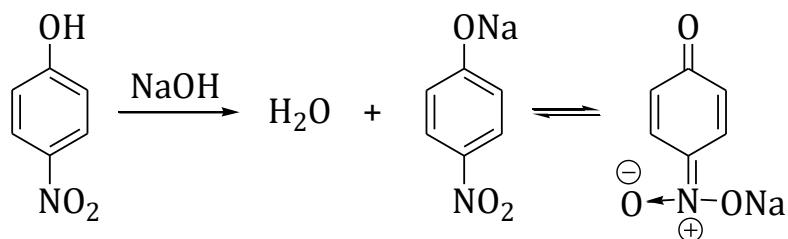
При дії гарячих розчинів лугів ариламідни з нітрогрупами в *o*- або *n*-положеннях бензенового кільця по відношенню до наявної аміногрупи

гідролізують з утворенням відповідних нітрофенолів та амоніаку чи амінів. З нітросполуками у цьому плані дуже схожими за своєю поведінкою є нітросопохідні. Наприклад, *n*-нітрозодіалкіланіліни гідролізують під дією лугів з утворенням вторинного аміну та натрієвої солі *n*-нітрософенолу (монооксиму бензохінону):



ВИЗНАЧЕННЯ НІТРОСПЛУК

До 5 мл 20%-ного розчину натрій гідроксиду додають 3 мл етилового спирту, 1 краплю нітробензену та сильно струшують. Порівнюють колір цього розчину із забарвленням суміші 1 краплі нітробензену з 5 мл води та 3 мл етилового спирту. Цю реакцію здійснюють для: 1) *n*-нітрофенолу; 2) *n*-нітроаніліну. Причиною зміни кольору нітросполуки зазвичай вважають встановлення таутомерної рівноваги з утворенням хіноїдної структури:



Дослід повторюють з 0,1 г *m*-динітробензену, який розчиняють в 10 мл ацетону та додають при струшуванні 2–3 мл 10%-ного розчину натрій гідроксиду. Звертають увагу на зміну забарвлення. З метою порівняння цю реакцію здійснюють також для нітробензену.

Обговорення. В умовах описаного перетворення мононітросполуки або не забарвлюються взагалі, або утворюють світло-жовтий колір розчину. Якщо сполука містить одразу дві нітрогрупи, то виникає синьо-пурпурне забарвлення, якщо три – криваво-червоний колір. Наявність у молекулах нітросполук додаткових гідроксильних або аміногруп перешкоджає появі характерного забарвлення, особливо червоного та пурпурного відтінків.

ДОСЛІД 29

НАТРІЙ ГІПОЙОДИТ

Застосування цього реактиву лежить в основі визначення органічних сполук за йодоформною пробою. Останню здійснюють для: 1) ізопропілового спирту; 2) ацетону; 3) етилацетату; 4) ацетооцтового естеру; 5) ацетофенону; 6) метилового спирту після очищення⁹.

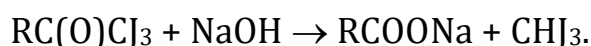
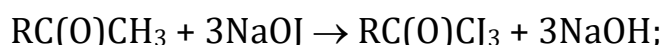
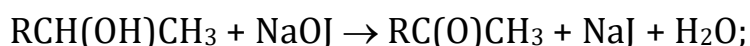
У пробірку діаметром 15 мм вносять 4 краплі рідкої або 0,1 г твердої речовини для визначення. Потім додають 5 мл діоксану та струшують доти, поки вся проба не перейде у розчинений стан. Доливають 1 мл 10%-ного розчину натрій гідроксиду та за умов подальшого струшування додають розчин йоду у калій йодиді до того моменту, коли від невеликого надлишку реактиву розчин набуває характерного темного забарвлення йоду¹⁰. Якщо при цьому витрачається менше 2 мл йодного розчину, пробірку вміщують у водяну баню, підтримуючи у ній температуру близько 60 °C. У тому випадку, коли забарвлення від невеликого надлишку йоду зникає, йодний розчин продовжують додавати при струшуванні та підтримують температуру на рівні 60 °C, поки від невеликого надлишку реагенту знову не утвориться характерне темне забарвлення йоду. Останнє не повинно зникати після нагрівання проби протягом 2 хв. Цей надлишок йоду видаляють шляхом додавання кількох крапель 10%-ного розчину натрій гідроксиду при струшуванні. Після цього пробірку з реакційною сумішшю наповнюють водою та залишають відстоюватись протягом 15 хв. Якщо в результаті утворилась тверда речовина (йодоформ), то її рекомендують зібрати на фільтрі та визначити температуру плавлення, що повинна становити не менше 119–121 °C. Якщо йодоформ має червонуватий відтінок, його розчиняють у 3–4 мл діоксану, додають 1 мл 10%-ного розчину натрій

⁹ Комерційно доступний метиловий спирт дає позитивну реакцію через наявність у ньому домішок сторонніх речовин.

¹⁰ Розчин йоду у калій йодиді слід додавати до появи темного забарвлення від невеликого надлишку реактиву, оскільки жовтий колір може виникати також й від присутності деяких інших сполук при обробці їх солями гіпойодитної кислоти, проте у цих випадках розбавлення водою не викликає характерного утворення йодоформу.

гідроксиду та струшують доти, поки розчин не набуде лимонно жовтого забарвлення. Потім суміш розбавляють водою та відфільтровують утворений осад.

Реактив. Розчин йоду у калій йодиді готують шляхом додавання 200 г КJ та 100 г J₂ до 800 мл дистильованої води із подальшим перемішуванням до повного розчинення.



Обговорення. Ця реакція є позитивною для тих сполук, що містять угруповання типу CH₃CO-, CH₂ICO- або CH₂CO- у безпосередній близькості від атома Карбону, який не містить активних атомів Гідрогену чи груп, що можуть створювати надмірні просторові ускладнення. Зазвичай проба є позитивною також й для тих сполук, які при дії реактиву утворюють похідні, що містять одне з необхідних для реакції угруповань. І навпаки, структури, що мають такі групи, можуть й не утворювати йодоформу, особливо у тому випадку, коли вони розпадаються від гідролітичної дії реактиву, перш ніж відбудеться очікуваний процес йодування.

Основними типами сполук, які виявляють схильність до цієї реакції, переважно є: CH₃CHO, CH₃CH₂OH, CH₃C(O)R, CH₃CH(OH)R, RC(O)CH₂C(O)R, RCH(OH)CH₂CH(OH)R, де R – це алкільний або арильний радикал, за виключенням *o*-феніленового. Для наступного типу сполук ця реакція виявляється негативною: CH₃C(O)CH₂COOR, CH₃C(O)CH₂CN, CH₃C(O)CH₂NO₂. У цих структурах під дією реактиву ацетильна група легко відщеплюється у вигляді ацетатної кислоти, яка не підлягає подальшому йодуванню.

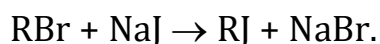
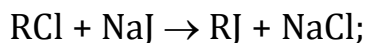
Запропоновано також альтернативний реактив, що складається з розчину 1 г калій ціаніду, 4 г йоду та 6 мл концентрованого розчину амоніаку з густиною 0,91 г/см³ в 50 мл води. При дії цього реактиву йодоформ може легко утворюватися, наприклад із метилкетонів.

ДОСЛІД 30

РОЗЧИН НАТРІЙ ЙОДИДУ В АЦЕТОНІ

В окремій пробірці до 1 мл ацетонового розчину натрій йодиду додають 2 краплі сполуки, у якій в ході елементного аналізу було встановлено присутність Хлору або Броду. Якщо речовина є твердою, то її пробу близько 0,1 г розчиняють у мінімальному об'ємі ацетону та додають одержаний розчин до реактиву. Пробірку струшують та залишають для відстоювання протягом 3 хв за кімнатної температури. Звертають увагу на утворення осаду та появу червоно-бурого забарвлення розчину від виділеного вільного йоду. Якщо за кімнатної температури не спостерігається яких-небудь помітних змін, пробірку витримують у стакані з водою при температурі 50 °C протягом 6 хв, охолоджують та перевіряють, чи відбулася реакція. Це перетворення здійснюють для таких сполук як: 1) *n*-бутилбромід; 2) *втор*-бутилбромід; 3) *трет*-бутилхлорид; 4) вінілбромід; 5) бензилхлорид; 6) бензоїлхлорид; 7) бензенсульфохлорид; 8) α -хлорацетофенон.

Реактив. Розчиняють 15 г натрій йодиду в 100 мл чистого ацетону. Розчин спочатку виглядає безбарвним, проте згодом набуває блідого лимонно жовтого забарвлення. Його слід зберігати у темній скляній ємності. Розчин, що набув червоно-бурого кольору, є непридатним для виконання цієї реакції.

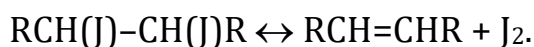
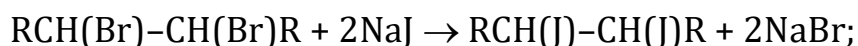


Обговорення. Наведені вище перетворення базуються на тому, що натрій хлорид та натрій бромід зазвичай є малорозчинними в ацетоні. При цьому важливого значення набуває встановлення взаємозв'язку між структурою сполук та швидкістю реакцій, які перебігають за їх участю. Останні здійснюються лише в одному напрямку та за своєю сутністю є типовими реакціями нуклеофільного заміщення. Тому по відношенню до

ацетонового розчину натрій йодиду первинні галогеніди виявляють більш високу реакційну здатність, аніж їх вторинні аналоги. Слід зауважити, що третинні галогеніди реагують надто повільно. Цей порядок є цілком зворотним до того, який спостерігався при дії спиртового розчину аргентум(I) нітрату (див. дослід 25), оскільки останній може діяти на галогенопохідні в абсолютно інший спосіб.

З натрій йодидом первинні броміди дають осад NaBr при 25 °C вже протягом перших 3 хв від початку взаємодії, тоді як хлориди за ідентичних умов осаду не дають взагалі. Цю реакцію пришвидшують за рахунок нагрівання до 50 °C. Вторинні та третинні броміди утворюють осади за цієї температури вже протягом 3 хв, однак третинні хлориди потребують для цього набагато більше часу – від 1 до 2 днів. Алілхлорид та бромід, хлорангідриди та бромангідриди кислот, α -галогенозаміщені кетони, естери, аміди та нітрили мають більш високу активність й утворюють осади солей протягом 3 хв при 25 °C. Вініл- та арилгалогеніди цієї реакції не дають.

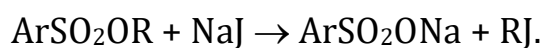
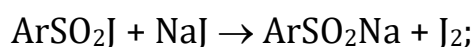
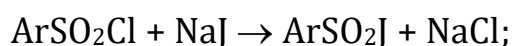
Віцинальні дихлоро- та дибромозаміщені похідні можна також відкривати за допомогою розчину натрій йодиду в ацетоні, оскільки вони не лише дають характерні осади натрій галогенідів, але й здатні до утворення вільного йоду у розчині:



Порівняння відносної активності сполук цього типу між собою вказує на те, що 1,2-дибромоетан утворює осад NaBr при 25 °C вже протягом 1,5 хв, 1-бромо-2-хлороетан потребує для аналогічного перетворення за тих самих умов близько 3 хв, тоді як 1,2-дихлороетан не реагує взагалі. Остання сполука утворює осад лише за умов нагрівання до 50 °C протягом 2,5 хв. Аліциклічні галогенопохідні, наприклад циклогексилхлорид та бромід, не дають реакції з NaI протягом 6 хв при 50 °C. Не реагують також й численні сполуки більш простого складу, що містять одразу кілька атомів Хлору при

одному й тому ж атомі Карбону, наприклад хлороформ, тетрахлорометан та трихлорацетатна кислота, хоча бензальхлорид та бензотрихлорид легко вступають у цю взаємодію. Бромовмісні аналоги, зокрема бромформ та симетричний тетрабромоетан, реагують з натрій йодидом при 50 °С, утворюючи осад та виділяючи йод, тетрабромометан – вже при 25 °С.

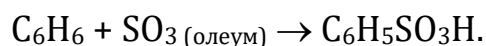
Сульфохлориди дають характерний осад практично одразу й разом із вільним йодом, алкілсульфати реагують повільніше з утворенням осадів відповідних натрієвих солей сульфоокислот:



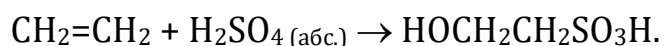
ДОСЛІД 31

ДИМНА СУЛЬФАТНА КИСЛОТА

У чисту суху пробірку наливають 2 мл 20%-ного олеуму (димної сульфатної кислоти) та додають 1 мл циклогексану. Суміш ретельно струшують та залишають для відстоювання протягом кількох хвилин. Звертають увагу на те, чи відбувається розчинення. Цей дослід здійснюють також із: 1) бенzenом; 2) бромобенzenом; 3) вінілбромідом.



Обговорення. Як відомо, звичайна концентрована сульфатна кислота з густиною 1,84 г/см³ взаємодіє із етиленом, утворюючи етилсульфатну кислоту. Проте, у випадку абсолютної, тобто цілком зневодненої H₂SO₄, реакція завершується утворенням відповідної оксисульфокислоти:

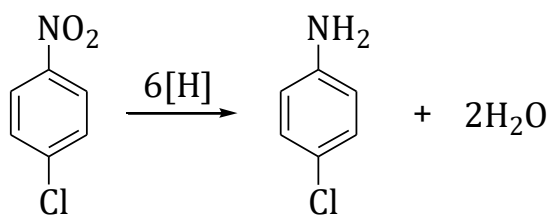


Ароматичні вуглеводні під дією олеуму дають типові сульфоокислоти, тоді як 1,2-дизаміщені галогенопохідні здатні до утворення цілого ряду побічних продуктів, зокрема вільного галогену, галогеноводню та SO₂.

ДОСЛІД 32

МЕТАЛІЧНЕ ОЛОВО ТА ХЛОРИДНА КИСЛОТА

У невеликій колбі до 2 г гранульованого олова додають 1 г *n*-хлоронітробензену. Колбу з'єднують зі зворотним холодильником та окремими порціями приливають 20 мл 10%-ного розчину хлоридної кислоти, сильно струшуючи після кожного додавання. Потім суміш кип'ять на водяній бані протягом 10 хв. Ще гарячий розчин виливають у 10 мл води та додають 40%-ний розчин натрій гідроксиду у кількості, якої цілком достатньо для повного розчинення утвореного станум(II) гідроксиду. Розчин обробляють кількома порціями етеру по 10 мл, ретельно висушують зібраний етерний шар та відганяють розчинник. Перевіряють залишок на розчинність у розведеної хлоридній кислоті та здійснюють реакцію Гінсберга (дослід 4) або застосовують методики, наведені у дослідах 19 та 20.

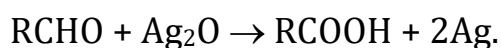


Обговорення. Описаний вище спосіб відновлення можна застосовувати не лише по відношенню до нітропохідних, але також й до азокси-, азо- та гідразосполук. Слід зауважити, що нітрили у цілому підлягають відновленню за цим загальним методом, хоча й потребують більш тривалої обробки для повного завершення процесу. У тих випадках, коли мають справу із малорозчинними нітросполуками, відновлення можна у значній мірі пришвидшити за рахунок додавання 5 мл етилового спирту.

ДОСЛІД 33

РЕАКТИВ ТОЛЛЕНСА

Приготований безпосередньо перед застосуванням, реактив Толленса випробовують у взаємодії з такими сполуками, як: 1) формальдегід; 2) ацетон; 3) бензальдегід; 4) глюкоза; 5) гідрохінон; 6) *n*-амінофенол.



Реактив. В абсолютно чисту пробірку наливають 2 мл 5%-ного розчину аргентум(I) нітрату та додають 1 краплю 10%-ного розчину натрій гідроксиду. Потім приливають по краплях за умов постійного струшування сильно розведений, ~2%-ний розчин амоніаку до повного розчинення утвореного осаду аргентум(I) оксиду. З метою одержання чутливого реактиву, слід уникати великого надлишку амоніаку. Цей реагент не підлягає зберіганню, оскільки схильний до розкладу із виділенням вибухонебезпечного осаду. Якщо реакція не відбувається за кімнатної температури, розчин варто злегка підігріти на полум'ї пальника.

ДОСЛІД 34

ЛЕТКІСТЬ З ВОДЯНОЮ ПАРЮЮ

Цей метод заснований на визначенні констант Дюкло для низькомолекулярних незаміщених аліфатичних кислот, що містять від 1 до 6 атомів Карбону. Він також може застосовуватись для ідентифікації естерів, що утворюють ці кислоти в умовах гідролізу.

Наважку 3 г кислоти розчиняють в 150 мл дистильованої води та ретельно перемішують утворений розчин. Відібрані за допомогою піпетки аліквоти розчину об'ємом 10 мл титрують 0,1 н розчином натрій гідроксиду у присутності фенолфталеїну як індикатора. Потім 100 мл розчину виливають у колбу для дистиляції місткістю 250–300 мл та додають кілька шматків пористої глини для рівномірного кипіння. При цьому термометр не застосовують взагалі, натомість горло колби просто закривають чистою гумовою пробкою. Колбу з'єднують із коротким холодильником у такий спосіб, щоб відвідна трубка глибоко входила у вузьку частину внутрішньої трубки холодильника. Прилад встановлюють таким чином, щоб холодильник був спрямований під кутом близько 45° до поверхні столу. Дистиляційну колбу повільно нагрівають та стежать за рівномірністю

відгону. При цьому процес не повинен здійснюватися надто швидко, щоб рідина витікала з внутрішньої трубки холодильника безперервним потоком, однак й не так повільно, щоб між утворенням окремих крапель погону проходило надто багато часу.

Збирають три фракції (А–В) по 10 мл кожна в окремі мірні циліндри малої місткості та титрують розчином натрій гідроксиду, яким користувалися від початку досліду. Одержані результати виражають у % кислотності взятої проби в 100 мл за формулою:

$$\text{Число Дюкло} = \frac{V_{p2}(\text{NaOH}) \cdot 100}{V_{p1}(\text{NaOH})}, \quad (1.3)$$

де $V_{p1}(\text{NaOH})$ відповідає об'єму лугу, витраченому на 10 мл вихідного розчину (мл), а $V_{p2}(\text{NaOH})$ – об'єму того ж лугу, витраченому на 10 мл відповідної фракції (мл). Числа Дюкло для найбільш розповсюджених аліфатичних кислот наведено у табл. 1.3.

Таблиця 1.3. Числа Дюкло деяких кислот аліфатичного ряду

Кислота	Фракція		
	А	Б	В
Метанова	3,95	4,40	4,55
Етанова	6,8	7,1	7,4
Пропанова	11,9	11,7	11,3
Бутанова	17,9	15,9	14,6
Ізобутанова	25,0	20,9	16,0
Пентанова	24,5	20,6	17,0
Ізопентанова	28,7	23,1	16,8
Гексанова	33,0	24,0	19,0

Обговорення. Слід зауважити, що немає особливої потреби у застосуванні точно встановленого розчину натрій гідроксиду, однак його концентрація повинна відповідати $\sim 0,1$ н, оскільки одержані величини за своїм характером є лише відносними. Вони вказують на відносну леткість кислоти та води за умов довільно обраної вихідної концентрації. Об'єми мірних циліндрів для збору фракцій повинні бути додатково перевірені за допомогою відповідної піпетки на 10 мл.

ДОСЛІД 35

КОЕФІЦІЄНТИ РОЗПОДІЛУ В СИСТЕМІ «ВОДА-ЕТЕР»

Наважку 2 г невідомої кислоти розчиняють в 50 мл дистильованої води та у присутності фенолфталеїну титрують аліквоту цього розчину об'ємом 10 мл . Титрування здійснюють за допомогою розчину натрій гідроксиду, титр якого попередньо встановлюють на рівні $\sim 0,1\text{ н}$. Розраховують точну концентрацію аналізованого розчину кислоти та частково розводять його такою кількістю дистильованої води, щоб нормальність зрештою становила $0,100 \pm 0,005\text{ н}$.

За допомогою піпетки відміряють точно 50 мл цього $0,1\text{ н}$ розчину та вносять у чисту суху ділильну лійку місткістю 200 мл , а також приливають 50 мл насиченого водою етеру, вільного від домішок спирту. Суміш струшують протягом 5 хв , а потім залишають для відстоювання та подальшого розшарування. Нижній водний шар випускають у чисту скляну ємність майже повністю, залишаючи його невеликий об'єм у ділильній лійці. За допомогою піпетки відбирають 20 мл цього водного шару та титрують $0,1\text{ н}$ розчином лугу у присутності фенолфталеїну. Потім за допомогою піпетки вносять 20 мл етерного шару у скляну ємність з 20 мл дистильованої води та знову титрують $0,1\text{ н}$ розчином лугу. Спираючись на одержані результати, розраховують відношення концентрації невідомої кислоти у воді до її вмісту в етері. У табл. 1.4 наведено приклади таких співвідношень для найбільш розповсюджених кислот, а також деяких речовин спорідненого характеру.

Обговорення. Цей метод визначення кислот на основі коефіцієнтів розподілу між різними за природою розчинниками, має деякі переваги порівняно з методом Дюкло (див. дослід 34). Зокрема, ним можна вигідно скористатись при роботі не лише із леткими кислотами, але й такими, які не здатні до випаровування за помірних температур, що вочевидь вказує на більш універсальний характер цього методу. Однак слід пам'ятати, що

величини коефіцієнтів для найближчих гомологів різних кислот у межах одного гомологічного ряду зазвичай мало відрізняються одна від одної. Через це безпосереднє визначення окремих представників може мати певні складності. Наприклад, у випадку бутанової кислоти відповідний коефіцієнт становить 0,21, для пентанової – 0,20, а ізобутанової – 0,19 (табл. 1.4). При цьому точність визначення складає $\pm 2-4\%$ та може суттєво знижуватись за умов зростання відповідних коефіцієнтів розподілу.

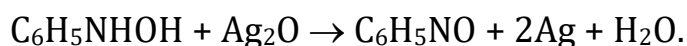
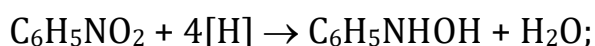
Таблиця 1.4. Коефіцієнти розподілу деяких органічних кислот у двофазній системі «вода-етер»

Кислота	$C_{\text{вода}}/C_{\text{етер}}$	Кислота	$C_{\text{вода}}/C_{\text{етер}}$
Метанова	2,8	Винна	280
Етанова	2,1	Лимонна	150
Пропанова	0,63	Гліцин	120
Бутанова	0,21	Яблучна	75
Ізобутанова	0,19	Гліколева	35
Пентанова	0,20	Щавлева	25
Ізопентанова	0,108	Молочна	14

ДОСЛІД 36

МЕТАЛІЧНИЙ ЦИНК ТА АМОНІЙ ХЛОРИД

Нітробензен у кількості 0,5 мл розчиняють в 10 мл 50%-ного етилового спирту, додають 0,5 г амоній хлориду та 0,5 г цинкового пилю, струшують та нагрівають пробу до кипіння. Потім залишають її для відстоювання протягом 5 хв, фільтрують та випробовують дію фільтрату на реактив Толленса (див. дослід 33). Ця реакція заснована на відновленні визначуваної речовини з утворенням гідразину, гідроксиламіну або амінофенолу. Всі ці сполуки легко окиснюються амоніачним розчином аргентум(I) оксиду із вивільненням срібла у металічному стані:



Звісно, що цю реакцію не можна застосовувати у тому випадку, коли невідома речовина сама по собі здатна відновлювати реактив Толленса.

1.4. Добування похідних

Останнім етапом дослідження будови речовини хімічними методами є добування похідних. Їх синтез здійснюється тоді, коли проведено попередні дослідження та в результаті цього зроблено відповідні висновки про будову досліджуваної речовини, приналежність її до певного класу сполук. До таких реакцій висувається ряд вимог. По-перше, реакція, в результаті якої добувають похідну сполуки, має відбуватися з достатньо високим виходом та за відносно м'яких умов. По-друге, фізичні властивості похідної, й насамперед температура плавлення, повинні істотно відрізнятись від властивостей вихідних речовин. Зокрема, різниця температур плавлення речовини, що аналізується, та її похідної повинна бути не меншою, ніж $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в більшості випадків становити $15\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нарешті, як похідну обирають переважно тверду сполуку, яку можна легко очистити. При цьому її температура плавлення зазвичай становить від 50 до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для кожного класу органічних сполук визначено певні групи похідних, що відповідають цим умовам. Зокрема, оксосполуки (альдегіди та кетони) ідентифікують як фенілгідрозони або семікарбазони, кислоти – як амідни або аніліди, ароматичні вуглеводні – як нітропохідні, третинні аміни – як солі пікринової кислоти (пикрати) тощо. Для добутих похідних визначають фізичні константи та, зіставляючи ці характеристики з довідниковими даними, визначають не лише приналежність до певного класу, а й конкретного представника гомологічного ряду.

1.5. Спектральні методи ідентифікації

Ненасичені вуглеводні можуть бути ідентифіковані за допомогою ІЧ-спектрів за смугою поглинання ν_{CH} (вище 3000 см^{-1}), а також $\nu_{\text{C=C}}$ ($1620\text{--}1680\text{ см}^{-1}$) й $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ($2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$). У спектрах протонного магнітного резонансу (ПМР) олефіни характеризуються сигналом протонів при подвійному зв'язку в області $4,5\text{--}8\text{ м.д}$. Ароматичні сполуки бензенового ряду можна легко ідентифікувати за допомогою електронних спектрів (смугою з

інтенсивністю $lg \epsilon$, що становить 2–3 в області 250–350 нм, часто із коливальною структурою). В ІЧ-спектрах з'являються смуги $\nu_{\text{CH}} \sim 3050 \text{ см}^{-1}$, а також коливання кільця бензену (1450–1600 см^{-1}) й смуги непласких деформаційних коливань δ_{CH} (650–900 см^{-1}). У ПМР-спектрах сигнали ароматичних протонів знаходяться при 6–8 м.д.

Гідроксильні групи спиртів та фенолів ідентифікуються за смугою поглинання ν_{OH} (3000–3500 см^{-1}) в ІЧ-спектрі. Альдегіди та кетони легко визначаються за інтенсивною смугою $\nu_{\text{C=O}}$ в коливальному спектрі (1680–1720 см^{-1}) та за смугою малої інтенсивності ($n \rightarrow \pi^*$)-переходу в електронних спектрах поглинання.

Альдегіди можна відрізнити від кетонів за смугами ν_{CH} альдегідної групи в ІЧ-спектрі (2600–2800 см^{-1}) та за появою сигналу альдегідного протону у слабкому полі в ПМР-спектрі (9–10 м.д.). Карбонові кислоти визначають за смугами $\nu_{\text{C=O}}$ (1700 см^{-1}) та ν_{OH} (2500–3000 см^{-1}) в ІЧ-спектрі та за сигналом у слабкому полі (8–11 м.д.) у спектрі ПМР.

Первинна та вторинна аміногрупи мають характеристичні смуги поглинання ν_{NH} в області 3200–3500 см^{-1} в ІЧ-спектрах. За цією частиною коливального спектру можна розрізнити первинні та вторинні аміни: у розбавлених розчинах в неполярному розчиннику (наприклад, тетрахлорометані) первинна аміногрупа має дві смуги валентних коливань ν_{NH} (ν_{as} та ν_{s}), вторинна аміногрупа – лише одну. Крім того, первинні аміни мають інтенсивну смугу деформаційних коливань δ_{NH_2} в області 1580–1650 см^{-1} . Третинні аміни за ІЧ-спектрами не можуть бути визначені.

Дуже важко ідентифікувати аміни у присутності гідроксильних похідних, оскільки характеристичні смуги поглинання цих груп фактично знаходяться в одній області ІЧ-спектру. Для встановлення ідентичності сполук застосовують їх коливальні спектри, одержані за однакових умов. Збіг усіх смуг поглинання, не лише характеристичних, але й в області «відбитків пальців», вочевидь вказує на ідентичність речовин.

РОЗДІЛ 2. ПОПЕРЕДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРІВ

Для полімерів, як й у випадку низькомолекулярних органічних сполук, не існує єдиних схем для здійснення систематичного аналізу, подібних до тих, які знаходять широке застосування в аналізі неорганічних речовин. Саме тому у випадку полімерних матеріалів обов'язково слід проводити попередні дослідження, які дозволять обрати вірний напрямок для подальших досліджень¹¹. При цьому головною метою попередніх випробувань, як правило, є виявлення основних елементів, типу структури, функціональних груп, встановлення кислотного або основного характеру досліджуваного полімеру тощо.

2.1. Зовнішній вигляд та фізичні властивості полімерів

За умов початкового візуального огляду намагаються встановити однорідність або відмічають число полімерних (чи неполімерних) шарів, які представлено у досліджуваному зразку. Якщо ж зразок є багатошаровим або неоднорідним, тоді окремі його складові компоненти відділяють один від одного з урахуванням властивостей, а потім кожен із них ідентифікують окремо. При цьому фізичні властивості полімерів та їх зовнішній вигляд переважно визначаються внутрішньою структурою макромолекулярних ланцюгів, які можуть бути гнучкими або, навпаки, жорсткими із лінійною, розгалуженою чи сітчастою структурою. За фізичним станом зразку та його зовнішнім виглядом (твердий, напівжорсткий, еластичний, воскоподібний, дисперсний, прозорий, каламутний та ін.) можна зробити деякі припущення про природу полімерної основи композиційного матеріалу.

Полімерною основою еластичних зразків, як правило, є еластомери: *полібутадієнові, поліізопренові, полісилоксанові та поліуретанові каучуки*. Із термопластів, які за умов підвищення температури розм'якають, а за умов

¹¹ Під час проведення попередніх досліджень особливої уваги слід приділити однорідності матеріалу із обов'язковим описом агрегатного стану зразку (тверде тіло або рідина), а вже потім проводити дослідження, наприклад із прожарювання.

оохолодження знову повертаються у вихідний стан, частіше за все зустрічається *поліетилен*, *поліпропілен* та *поліаміди*. Такі зміни у цілому не є характерними для терморектопластів, які зі зростанням температури практично не зазнають зовнішніх змін агрегатного стану, тоді як за аномально високих температур вони, без сумніву, підлягають піролізу із виділенням газоподібних продуктів розкладу. До характерних властивостей терморектопластів слід віднести високу твердість, жорсткість, крихкість, неплавкість, а також незначну розчинність у органічних розчинниках; їх злам, як правило, має характерну зернисту структуру. Типовими реактопластами є *фенопласти* та *епоксидні смоли*.

Полімерною основою прозорих твердих та напівжорстких зразків, а також плівок є термопласти. Зразки, що містять полімерну основу із *поліолефінів*, мають частіше за все воскоподібний вигляд. У дисперсіях дисперсною фазою можуть бути *поліолефіни*, *полівінілацетатні пластики*, *фторполімери*, а дисперсійним середовищем – органічні розчинники, вода чи їх суміші. Газонаповнені полімери частіше за все представлено еластичними та жорсткими *пінополіуретанами* на основі поліетерів та поліестерів, *пінополіолефінами*, спіненими *полістиренами*, *пінополівінілхлоридом*, спіненими *сечовиноформальдегідними смолами*, *пінополіепоксидами*, *пінофенопластами*.

Колір зразку не є цілком достовірною характеристикою приналежності полімеру до того чи іншого класу, оскільки барвники, пігменти та добавки можуть змінити власне забарвлення полімеру. Однак для *фенопластів* коричневий та чорний кольори є цілком природними, що вигідно їх вирізняє на фоні інших полімерних композицій.

Механічні випробування. Зразки термопластів, на відміну від терморектопластів, можна проткнути наскрізь нагрітою металічною спицею. Після цього твердий зразок, віднесений до термопластів, можна піддати випробуванню на згин, характер якого властивий певним видам

полімерів. Для цього кінець зразку із лінійними розмірами $10 \times 100 \times 2$ мм затискають у лещатах та згинають під прямим кутом. Зразки із *поліетилену*, *АБС-пластику* (*акрилонітрилбутадієнстирену*) згинаються та зберігають згин; зразки із *полістирену* згинаються із розтріскуванням на місці згину та зберігають його; зразки із *поліметилметакрилату* та співполімерів *стирену* з *метилметакрилатом* розтріскуються на згині; зразки із жорсткого *полівінілхлориду*, співполімерів *етилену* з *пропіленом*, композиції із суміші *АБС-пластику* та *полівінілхлориду* легко згинаються та випрямляються; зразки із *політетрафторетилену* та *поліаміду* згинаються та пружинять на згині; зразки із *поліпропілену* та *пентапласту* практично не згинаються.

Для плівкових матеріалів проводять пробу на роздирання. Шматок плівки розміром 15×50 мм злегка надрізають з будь-якої сторони ножицями та тягнуть у протилежні боки за краї надрізу, намагаючись розірвати плівку. Це ж випробування проводять за умов надрізу плівки з іншого боку, перпендикулярно до першого. Легко та прямо роздираються плівки, виготовлені з *ацетату целюлози* та *целюфану*. Також без особливих зусиль розриваються плівки із *полістирену*, причому з утворенням нерівних країв. Плівки із *поліетилену* та *поліпропілену* на місці розриву стають в'язкими, розтягуються (сильніше – у випадку поліпропіленових плівок) та утворюють на обриві хвилясті краї. Плівки із *полівінілхлориду* тягнуться та розриваються з утворенням рваних країв; плівки із *полівінілового спирту* розтягуються, а потім під впливом зусилля утворений розрив зсувається у бік; плівки із *фторполімерів* розриваються із тріском. Слід зауважити, що для високоміцних орієнтованих плівкових матеріалів це випробування не підходить!

Визначення густини. Густина полімерів визначають за допомогою пікнометру. Метод полягає у визначенні маси полімеру, що знаходиться у пікнометрі відомої ємності, за температури 20 °C. При цьому у випадку

рідких полімерних матеріалів масу полімеру термостатують при $20 \pm 0,1$ °C. Пікнометр зважують з точністю до $0,0002$ г, поміщають у термостат із заданою температурою та заповнюють полімером за допомогою воронки. Необхідно прослідкувати, щоб у заповненому пікнометрі не утворилися пухирці повітря! Зазвичай його заповнюють до мітки, виймають воронку, витримують у термостаті протягом 30 хв. Потім заповнений пікнометр ретельно протирають ззовні та знову зважують з точністю до $0,0002$ г. Густина полімеру ρ розраховують за формулою:

$$\rho = \frac{(m_1 - m_0)}{V} + \rho_a, \quad (2.1)$$

де m_1 та m_0 – маси наповненого та порожнього пікнометру, г; V – об'єм пікнометру, мл; ρ_a – густина повітря, що приблизно становить $0,0012$ г/мл.

У випадку твердих полімерів сухий пікнометр, зважений з точністю до $0,0002$ г, цілком заповнюють водою, закривають скляною пробкою із капіляром та занурюють у водяний термостат, що має температуру $20 \pm 0,1$ °C на 30 хв. Після цього точно доводять рівень води до мітки, або обережно доливаючи воду, або видаляючи її за допомогою фільтрувального паперу. Пікнометр закривають пробкою, ретельно протирають ззовні та знову зважують з точністю до $0,0002$ г. Виливають воду з пікнометру, висушують його у сушильній шафі, охолоджують у ексікаторі та поміщають у нього кілька шматочків полімеру. Закривають пікнометр пробкою, зважують, доливають невелику кількість дистильованої води. Закривають пікнометр та сильно струшують для видалення пухирців повітря зі стінок приладу та з поверхні шматочків полімеру. Доливають воду до самого верху, закривають пробкою та витримують у термостаті 30 хв за температури $20 \pm 0,1$ °C. Після термостатування доводять рівень води у пікнометрі до мітки, закривають пробкою, виймають з термостату, ретельно витирають та зважують. Густина полімеру ρ розраховують за формулою:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_0)}{[(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)]}, \quad (2.2)$$

де m_2 – маса пікнометру з полімером, г; m_0 – маса сухого пікнометру, г; m_1 – маса пікнометру з водою, г; m_3 – маса пікнометру з водою та полімером, г.

У тих випадках, коли полімер розчиняється у воді, її замінюють на рідину, у якій полімер не розчиняється! Такою рідиною у більшості випадків є бензин. Для полімерів, густина яких є нижчою за густину води, застосовують суміш C_2H_5OH та CCl_4 . У циліндр наливають близько 100 мл етилового спирту, всипають полімер та доливають по краплях CCl_4 , поки полімер не спливе. Суміш перемішують, стежачи за тим, щоб шматочки полімеру розподілилися рівномірно за усім об'ємом рідини та знаходилися у зваженому стані, після чого за допомогою денсиметру вимірюють густину суміші розчинників – ця величина і є густиною полімеру.

Тверді зразки полімерів без наповнювача можна розрізнити за величиною густини наступними випробуваннями. В один із підготованих стаканів наливають 70 мл дистильованої води, в інший – розчин натрій тіосульфату, що містить 70 г $Na_2S_2O_3$ у 60 мл води. Зразок із лінійними розмірами не більше $2 \times 10 \times 10$ мм поміщають у стакан з водою. Залежно від густини, зразок або зануриться на дно стакана, або буде плавати на поверхні води. У першому випадку зразки дістають з води та поміщають у розчин натрій тіосульфату. У табл. 2.1 наведено результати випробувань такого типу для деяких полімерів.

Таблиця 2.1. Результати дослідження поведінки зразків твердих полімерів у воді та розчині натрій тіосульфату

Полімер	Густина, г/см ³	Поведінка у воді	Поведінка у розчині $Na_2S_2O_3$
1	2	3	4
Поліпропілен	0,83	Зразок плаває	–
Поліетилен високого тиску	0,92	Зразок плаває	–
Поліетилен низького тиску	0,95	Зразок плаває	–
АБС-пластик	1,05	Зразок тоне	Зразок плаває
Полістирен	1,07	Зразок тоне	Зразок плаває
Ударостійкий полістирен	1,07	Зразок тоне	Зразок плаває
Співполімер стирену з акрилонітрилом	1,10	Зразок тоне	Зразок плаває

1	2	3	4
Поліамід	1,13	Зразок тоне	Зразок плаває
Полікарбонат	1,20	Зразок тоне	Зразок тоне
Поліметилметакрилат	1,20	Зразок тоне	Зразок тоне
Пентапласт	1,33	Зразок тоне	Зразок тоне
Полівінілфторид	1,40	Зразок тоне	Зразок тоне
Полівінілхлорид	1,40	Зразок тоне	Зразок тоне
Поліформальдегід	1,40	Зразок тоне	Зразок тоне
Полівініліденфторид	1,70–1,80	Зразок тоне	Зразок тоне
Політрифторхлоретилен	2,08–2,09	Зразок тоне	Зразок тоне
Політетрафторетилен	2,20–2,30	Зразок тоне	Зразок тоне

2.2. Поведінка полімерів при внесенні у полум'я

При спалюванні полімеру у синьому конусі полум'я пальника одночасно може перебігати кілька процесів: зневоднення, термічний розклад, взаємодія з водою, що виділяється за умов високих температур, а також окисно-відновні реакції. Спостереження за поведінкою зразку полімеру при спалюванні може надати важливу інформацію про його хімічний склад. Для цього невелику пробу полімеру поміщають у скляну лопаточку або на вушко попередньо прожареної мідної дротини. Потім вносять пробу у синій конус полум'я пальника та відмічають забарвлення полум'я, запах утворених газоподібних продуктів піролізу, а також їх реакцію за зміною забарвлення вологого універсального індикаторного паперу. Характеристику найбільш розповсюджених полімерів за цими ознаками представлено у табл. 2.2.

Таблиця 2.2. Ідентифікація полімерів при внесенні у полум'я та за продуктами піролізу

Полімер	Поведінка у полум'ї	Характер полум'я	Запах при горінні	Реакція продуктів піролізу
1	2	3	4	5
Поліетилен	Плавиться, горить, продовжує горіти при видаленні з полум'я	Світній, має синій колір	Палаючого парафіну	Нейтральна

Продовження табл. 2.2

1	2	3	4	5
Поліпропілен	Те саме	Те саме	Те саме	Те саме
Полі-ізобутилен	Те саме	Кіптявий	Ізо-бутилену	Те саме
Полікарбонат	Те саме	Те саме	Слабкий фенольний	Те саме
Полі-формальдегід	Те саме	Світлий	Формальдегіду	Те саме
Поліамід	Те саме	Має синій колір із жовтими краями	Паленого рогу	Лужна
Поліуретан	Те саме	Те саме	Різкий	Те саме
Ацетил-целюлоза	Те саме	Має жовто-зелену кайму з іскрами	Ацетатної кислоти, паленого паперу	Кисла
Полістирен	Горить, продовжує горіти при видаленні з полум'я	Яскравий, кіптявий	Квітковий, солодкуватий	Нейтральна
Поліестер	Те саме	Світній	Солодкуватий	Кисла
Поліепоксид	Те саме	Кіптявий	Специфічний	Те саме
Поліакрилат	Те саме	Світній, має синюватий колір	Гострий	Те саме
Полі-метакрилат	Те саме	Світній, злегка кіптявий	Квітковий	Те саме
Полівініл-формаль	Те саме	Має блакитний колір з білим верхом	Солодкуватий слабкий формальдегіду	Нейтральна
Полівініл-ацетат	Те саме	Світній	Ацетатної кислоти	Кисла
Полівініловий спирт	Те саме	Світній, має синій колір	Жиру та риби	Те саме
Нітро-целюлоза	Те саме	Яскраво-білий колір	Нітроген оксидів	Те саме

1	2	3	4	5
Целюлоза	Те саме	Яскравий	Паленого паперу	Те саме
Етилцелюлоза	Те саме	Має жовто-зелену кайму	Солодкуватий, паленого паперу	Те саме
Натуральний каучук	Те саме	Яскравий, кіптявий	Різкий скипидару	Нейтральна
Бутадієновий каучук	Те саме	Те саме	Різкий	Нейтральна або слабко-кисла
Бутадієн-стиреновий каучук	Те саме	Те саме	Те саме	Те саме
Хлорвмісні полімери	Горить, при видаленні з полум'я згасає	Кіптявий, іноді з зеленою каймою	Різкий запах хлороводню	Кисла
Меламіно-формальдегідні смоли	Загоряється важко	Має білий колір	Риби, формальдегіду	Те саме
Феноло-формальдегідні смоли	Те саме	Без особливостей	Фенолу, формальдегіду	Нейтральна або слабко-кисла
Карбамідно-формальдегідні смоли	Зразок обвуглюється, по краях білий наліт	Має білий колір	Аміаку, формальдегіду	Лужна
Політетрафторетилен	Не горить, розкладається	–	Різкий	–
Поліімід	Не горить	–	–	–

2.3. Дослідження розчинності полімерів

Після дослідження поведінки полімеру у полум'ї проводять визначення його здатності до розчинення у органічних розчинниках¹² (табл. 2.3), що дозволяє у значній мірі доповнити відомості про найбільш важливі властивості досліджуваного полімерного матеріалу. Для цього готують

¹² На відміну від полімерів, низькомолекулярні органічні сполуки частіше за все перевіряють на розчинність у воді, етері, 5%-ному розчині їдкого натру, 5%-ному розчині соди, 5%-ному розчині хлоридної кислоти, у концентрованій сульфатній кислоті на холод та 85%-ному розчині фосфатної кислоти. При цьому вода та етер визначаються як «інертні розчинники», а всі інші – як «реагуючі».

кілька пробірок, поміщають у кожну з них близько 0,02 г тонкоподрібненого або нарізаного дрібними шматочками полімеру та додають по 5 мл різних розчинників, час від часу струшуючи вміст пробірок. Спостерігають за поведінкою полімеру протягом 2–3 год.

Таблиця 2.3. Розчинники, що застосовуються в аналізі полімерів

№ з/п	Розчинник	Формула	T _{кип.} , °C	Діелектрична проникність ε	Параметр розчинності δ·10 ⁻³ , Дж ^{1/2} ·м ^{-3/2}
1	2	3	4	5	6
1.	Ацетон	CH ₃ COCH ₃	56,24	20,70	19,85
2.	Бензен	C ₆ H ₆	80,10	2,297	19,03
3.	Вода	H ₂ O	100,0	78,35	47,06
4.	Гексан	C ₆ H ₁₄	68,74	1,883	15,60
5.	N,N-Диметил-ацетамід	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	165,50	38,50	23,12
6.	Диметил-сульфоксид	CH ₃ SOCH ₃	189,0	46,60	27,21
7.	N,N-Диметил-формамід	HCON(CH ₃) ₂	152,50	36,71	24,14
8.	Дихлоретан	CH ₂ ClCH ₂ Cl	83,48	10,16	19,23
9.	Діетиловий етер	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	34,48	4,22	14,73
10.	Діоксан	C ₄ H ₈ O ₂	101,32	2,21	22,10
11.	Етилацетат	CH ₃ COOC ₂ H ₅	77,2	–	18,41
12.	Етиловий спирт	C ₂ H ₅ OH	78,32	24,30	26,60
13.	Ізопропіловий спирт	CH ₃ CH(OH)CH ₃	82,40	18,30	–
14.	Ксилен (суміш ізомерів)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	138–144	2,374	17,80
15.	Метиленхлорид	CH ₂ Cl ₂	40,1	–	–
16.	Метилетилкетон	CH ₃ COC ₂ H ₅	79,50	15,9	19,13
17.	Метиловий спирт	CH ₃ OH	64,51	32,63	30,28
18.	Форміатна кислота	HCOOH	100,7	56,1	–
19.	Ацетатна кислота	CH ₃ COOH	117,7	6,19	26,19
20.	Петролейний ефір	(суміш легких бензинів)	40–100	2,0	14,32–15,96
21.	Піридин	C ₅ H ₅ N	115,58	12,3	20,66
22.	Тетрагідрофуран	C ₄ H ₈ O	65,4	7,39	20,66
23.	Тетрахлоретан	CHCl ₂ CHCl ₂	142,0	–	21,07
24.	Тетрахлорметан	CCl ₄	76,75	2,23	15,96

1	2	3	4	5	6
25.	Толуен	$C_6H_5CH_3$	110,62	2,379	18,21
26.	Хлорбензен	C_6H_5Cl	131,69	5,62	19,44
27.	Хлороформ	$CHCl_3$	61,15	4,72	17,80
28.	Циклогексан	C_6H_{12}	80,74	2,02	16,16
29.	Циклогексанол	$C_6H_{11}OH$	161,10	15,0	22,40
30.	Циклогексанон	$C_6H_{10}O$	155,65	18,3	19,23

На першій стадії розчинення полімер набрякає, а потім його набрякла частина переходить у розчин. Якщо зразок не розчиняється за кімнатної температури, вміст пробірки доводять до кипіння за умов безперервного перемішування або збовтування. Якщо зразок не піддається розчиненню навіть за таких умов, кількість розчинника подвоюють та проводять повторне визначення. Слід також враховувати той факт, що у загальному випадку збільшення молекулярної маси полімеру призводить до зростання сил міжмолекулярної взаємодії, що, у свою чергу, викликає зменшення розчинності. Крім того, різко знижується розчинність полімерів, які пройшли стадію термічної обробки, а зшиті полімери взагалі не розчиняються. Результати, одержані дослідним шляхом, порівнюють із даними, наведеними у табл. 2.4.

Таблиця 2.4. Розчинність полімерів в органічних розчинниках

№ з/п	Полімер	Номер розчинника у табл. 2.3	Додаткові відомості про розчинність
1	2	3	4
1.	АБС-пластик	22	-
2.	Ацетати целюлози	8; 9; 11; 13; 18; 20; 23; 25; 28	
3.	Епоксидні смоли діанові (не стверділі)	1; 2; 10; 12; 13; 15; 20; 22; 25	Розчинні у льодяній ацетатній кислоті
4.	Нітрати целюлози	1; 8; 15; 29	Розчинні у бутил-ацетаті
5.	Поліакриламід	3	Розчинний у формаміді, діетилсульфоксиді, етиленгліколі
6.	Поліакрилати	1; 2; 13; 22; 25; 28; 29	-

Продовження табл. 2.4

1	2	3	4
7.	Поліакрилонітрил	5-7	Розчинний у водних розчинах ZnCl ₂ , HNO ₃ , NH ₄ SCN
8.	Полібутилметакрилат	1; 2; 8; 9; 19; 20; 22; 25; 29	-
9.	Полівінілацетат	1; 2; 8; 9; 14; 18; 20; 23; 25; 28-30	
10.	Полівінілбутираль	1; 8; 9; 18; 19; 25; 28-30	Розчинний у суміші етанолу з бенzenом
11.	Полівініліденфторид	1; 5-7; 12; 15; 20; 22; 25	-
12.	Полівініліденхлорид	8; 19	Розчинний у піридині за умов нагрівання
13.	Полівініловий спирт	3; 7; 16; 23	Розчинний у формаміді
14.	Полівінілфторид	5-8; 28	Розчинний при 100-110°C; при охолодженні розчину випадає у вигляді гелю
15.	Полівінілхлорид	8; 9; 19; 21; 28	Розчинний у піридині за умов нагрівання
16.	Поліетилен	12; 22	Повністю розчиняється за температури кипіння розчинника; при охолодженні розчину осаджується знову; розчинний у ацетофеноні
17.	Поліетиленгліколь	у всіх розчинниках	-
18.	Поліетиленоксид		
19.	Поліетилентерефталат	7	Розчинний у диметилформаміді, <i>o</i> -дихлорбензені та нітробензені за умов нагрівання
20.	Поліетилен хлорсульфований	2; 9; 13; 20; 22; 25	-
21.	Полікарбонати	7; 13; 25	
22.	Поліметилметакрилат	1; 2; 8; 9; 13; 18; 19; 22; 23; 25; 28	

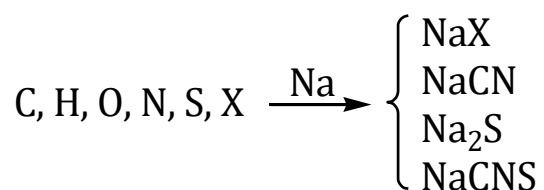
Продовження табл. 2.4

1	2	3	4
23.	Поліпропілен	12; 22	Повністю розчиняється за температури кипіння розчинника; при охолодженні розчину осаджується знову; розчинний у ацетофеноні
24.	Полістирен	2; 7-9; 13; 15; 19; 20; 22; 25; 26	-
25.	Політетрафторетилен	-	
26.	Політрифторхлоретилен	2; 12; 20; 22	Розчинний під тиском та вище температури кипіння розчинників
27.	Поліуретани	6; 7; 15; 19	Розчинні у 60%-ній H_2SO_4 , концентрованих розчинах лугів, а також у суміші фенолу з водою (9:1)
28.	Поліформальдегід	-	Розчинний у ароматичних амінах та фенолах за температури вище $100^\circ C$
29.	Співполімер вінілхлориду з вінілацетатом	1; 8; 9; 19; 23; 25; 28	-
30.	Співполімер вінілхлориду з метилметакрилатом	1; 8; 9; 18; 19; 25; 28	
31.	Співполімери етилену з вінілацетатом	12; 22	Повністю розчиняються за температури кипіння розчинника; при охолодженні розчину осаджуються знову; розчинні у ацетофеноні
32.	Співполімери етилену з пропіленом		
33.	Співполімер стирену з акрилонітрилом	1; 7-9; 13; 15; 19; 23; 25; 27-29	-
34.	Співполімер стирену з метилметакрилатом	1; 2; 8; 9; 13; 19; 20; 23; 25; 28; 29	
35.	Співполімер стирену з α -метилстиреном	2; 9; 13; 19; 20; 23; 25; 28; 29	

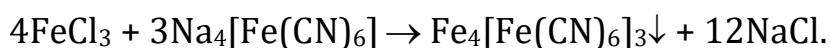
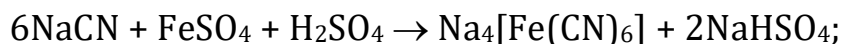
Інформація про розчинність полімерних матеріалів є вкрай необхідною для подальшого виконання окремих операцій із виділення добавок, розділення на фракції та підготовки зразків для зняття ІЧ- та ЯМР-спектрів.

2.4. Якісні реакції елементів

Для визначення таких елементів, як Нітроген, Сульфур, Фосфор, Силіцій, а також Галогенів, полімер розкладають у колбі, наповненій киснем, або сплавляють із металічним натрієм. В останньому випадку у суху пробірку поміщають невелику за розміром пробу із осушеним за допомогою фільтрувального паперу дрібно нарізаним металічним натрієм. Суміш обережно нагрівають на відкритому полум'ї пальника, а потім, коли речовина почне обвуглюватися¹³, доводять до температури темно-червоного каління. Розжарену пробірку занурюють у стакан з 10 мл холодної дистильованої води, від чого вона розтріскується, а надлишок металічного натрію реагує з водою. Одержаний розчин фільтрують та визначають у ньому присутність Нітрогену, Сульфуру та Галогенів.



Визначення Нітрогену. Якщо полімер містить Нітроген, то з металічним натрієм він утворює ціанід металу, який із ферум(II) сульфатом та ферум(III) хлоридом у кислому середовищі дає берлінську блакить. При цьому розчин забарвлюється у синій колір¹⁴ (проба Лассена):



¹³ Обвуглювання є найпростішою пробою на відкриття Карбону: частіше за все спостерігають почорніння матеріалу при прожарюванні або під дією концентрованої сульфатної кислоти.

¹⁴ Іноді утворення $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ спостерігають також й у лужному середовищі. У цьому випадку матимуть місце такі перетворення:

(а) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCN} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_2 + 2\text{NaOH}$;

(б) $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{NaCN} \rightarrow \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

До частини досліджуваного розчину додають кілька кристалів FeSO_4 , кілька крапель розчину FeCl_3 та 6 н H_2SO_4 до розчинення утвореного осаду. Пробірку залишають на 2–3 хв. Поява блакитного забарвлення або випадіння осаду берлінської блакиті вказує на присутність Нітрогену. При цьому Сульфур заважає визначенню, оскільки може сприяти перебігу процесів маскування. За умов присутності Сульфуру після додавання мінімальної кількості FeCl_3 вміст пробірки нагрівають, а лише потім підкислюють.

Визначення галогенів здійснюють за допомогою реакції Бейльштейна або переведенням органічно зв'язаного галогену у вільний стан, а також отриманням галогеніду лужного металу із подальшою реакцією з аргентум нітратом та окисненням нітритною кислотою (відкриття Йоду). У випадку Флуору спочатку одержують фторид лужного металу, який у подальшому реагує, наприклад, із кальцій хлоридом.

За реакцією Бейльштейна, полімер, який містить у своєму складі атоми галогену, розкладають за умов нагрівання з утворенням відповідного галогеноводню. При змішуванні проби з CuO та подальшому нагріванні¹⁵ зазвичай утворюється вуглекислий газ, вода та купрум(I, II) галогеніди. Останні мають характерне зелене чи синьо-зелене забарвлення у невітньому спиртовому або газовому полум'ї¹⁶. Флуоровмісні полімери зазвичай не дають реакції Бейльштейна, оскільки купрум(I, II) фториди є нелеткими. Мідну дротину товщиною 1 мм вплавляють у скляну паличку, кінець дротини розплющують, надаючи йому форму шпателя шириною 2–3 мм. Шпатель нагрівають у окисному полум'ї, у результаті чого його поверхня вкривається купрум(II) оксидом. Для відкриття галогену на шпатель поміщають невелику пробу полімеру та достатньо сильно

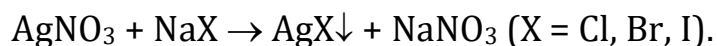
¹⁵ Слід зауважити, що універсальним методом відкриття Карбону разом з Гідрогеном є саме окиснення речовини купрум(II) оксидом. При цьому Карбон перетворюється на вуглекислий газ, а Гідроген – на воду.

¹⁶ Реакція відкриття галогенів у полум'ї є чутливою. Однак слід пам'ятати, що деякі солі купруму(I, II), наприклад ціаніди, які можуть утворюватися при прожарюванні нітрогеновмісних сполук, також забарвлюють полум'я у зелений колір.

нагрівають у неспвітному полум'ї пальника. Останнє забарвлюється у синьо-зелений колір, причому тривалість забарвлення у значній мірі залежить від загального вмісту галогену.

Якщо полімер, який містить галоген, змішати із натрій карбонатом та прожарити одержану суміш, то в результаті взаємодії утвориться термічно стійкий натрій галогенід. За умов його нагрівання із хромовою сумішшю виділяється вільний галоген, який утворює із *N,N*-диметил-*n*-фенілендіаміном барвник червоно-фіолетового кольору. Спочатку у пробірку вносять близько 0,1 г натрій карбонату, додають невелику кількість досліджуваного полімеру та прожарюють. Після охолодження додають кілька крапель хромової суміші. Пробірку нагрівають на киплячій водянній бані та накривають її отвір фільтрувальним папером, попередньо просоченим за допомогою насиченого водного розчину *N,N*-диметил-*n*-фенілендіаміну¹⁷. На позитивну реакцію вказує поява на папері червоно-фіолетової плями вже протягом 2–3 хв.

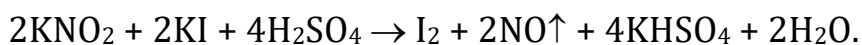
Як відомо, галогеніди легко утворюють осаді із аргентум нітратом:



Наприклад, AgCl має білий колір та є розчинним у аміачній воді, а також розчинах амоній карбонату, натрій тіосульфату, а також у спеціальних буферних сумішах (0,25 моль NH_4OH + 0,01 моль AgNO_3 + 0,25 моль KNO_3). Осад AgBr жовтуватого кольору зазвичай є розчинним у натрій тіосульфаті, проте погано розчиняється у аміачній воді та зовсім не розчиняється у амоній карбонаті та спеціальних буферних сумішах. Осад AgI жовтого кольору загалом є розчинним лише у розчині натрій тіосульфату. До досліджуваного розчину спочатку приливають концентровану нітратну кислоту, а потім додають 1%-ний розчин AgNO_3 . Утворення осаду вказує на присутність галогену, характер якого визначають за такими ознаками як кольоровість та розчинність.

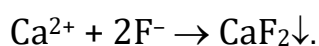
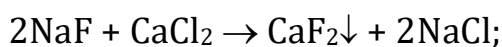
¹⁷ Смужки фільтрувального паперу просочують насиченим водним розчином *N,N*-диметил-*n*-фенілендіаміну, сушать на повітрі та зберігають у темному місці.

Нітритна кислота та її солі у кислому середовищі легко окиснюють йодид-іони до вільного йоду, який, як відомо, забарвлює розчин крохмалю у синій колір:



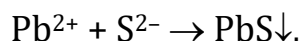
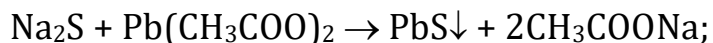
На порцелянову пластинку поміщають кілька крапель досліджуваного розчину та доливають до нього по краплях розчин крохмалю, калій нітриту та сульфатної або ацетатної кислоти. Поява синього забарвлення вказує на присутність елементарного йоду.

Фторид-іони зазвичай утворюють із кальцій хлоридом білий осад:



При цьому досліджуваний розчин попередньо підкислюють ацетатною кислотою, нагрівають до кипіння, охолоджують та додають 2–5 крапель насиченого розчину кальцій хлориду, після чого пробу залишають відстоюватися на кілька годин. За умов присутності фторид-іонів утворюється драглистий осад білого кольору.

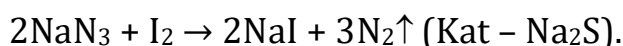
Визначення Сульфуру. При нагріванні сульфуровмісних полімерів із металічним натрієм утворюється натрій сульфід, який можна відкрити за допомогою плюмбум(II) ацетату, натрій нітропрусиду або за реакцією йоду із натрій азидом. Як відомо, сульфіди лужних металів утворюють із плюмбум(II) ацетатом осад чорного кольору:



Досліджуваний розчин у пробірці підкислюють розбавленою ацетатною кислотою. Біля отвору поміщають фільтрувальний папір, змочений розчином плюмбум(II) ацетату. Його притискають по краях до отвору пробірки, та кип'ятять її вміст протягом кількох хвилин. Забарвлення паперу у темно-коричневий або чорний колір вказує на присутність Сульфуру.

Сульфіди лужних металів також утворюють із натрій нітропрусидом сполуку, забарвлену у яскраво-червоний колір¹⁸. До досліджуваного розчину додають кілька крапель свіжоприготованого 1%-ного розчину натрій нітропрусиду. При цьому поява фіолетового забарвлення із поступовим його перетворенням на криваво-червоний колір розчину вказує на присутність Сульфуру.

У реакції елементарного йоду з натрій азидом¹⁹ сульфіди лужних металів зазвичай відіграють роль каталізаторів:



У цьому випадку про наявність сульфідів цілком можна стверджувати за суттєвим ослабленням кольору чи повним знебарвленням розчину йоду, що супроводжується виділенням молекулярного азоту у вигляді дрібних пухирців газу. При цьому сульфіди, що утворюються під час сплавлення полімерів із лужними металами, слід відкривати лише у ацетатнокислому розчині. Виділення сірководню із кислого розчину можна попередити за рахунок додавання кадмій(II) ацетату, що утворює відповідний сульфід жовтого кольору. До досліджуваного розчину додають кілька крапель 20%-ного розчину цього реагенту та ацетатну кислоту такої ж концентрації, а потім вносять кілька крапель йод-азидного розчину. Як уже відмічалось раніше, у присутності сульфід-іонів спостерігається поступове знебарвлення розчину та виділення пухирців азоту.

Визначення Фосфору. При сплавленні фосфорорганічних сполук із металічним натрієм утворюються фосфат-іони, які визначають за реакцією із амоній молібдатом. При цьому утворюється осад жовтого кольору:



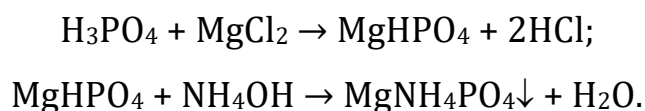
Досліджуваний розчин підкислюють нітратною кислотою з густиною не менше 1,2 г/см³, додають невелику кількість 34%-ного розчину амоній

¹⁸ Відкриття Сульфуру за допомогою натрій нітропрусиду зазвичай описують у такий спосіб:
 $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \rightarrow \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}].$

¹⁹ Суміш натрій азиду та йоду готують шляхом розчинення 3 г NaN_3 у 100 мл 0,1 н розчину I_2 .

нітрату та нагрівають до кипіння. Одночасно в іншій пробірці нагрівають 3%-ного розчин амоній молібдату та поступово доливають його у пробірку із пробою за умов постійного перемішування. Виділення жовтого осаду вказує на наявність Фосфору.

Фосфат-іони також утворюють із магній хлоридом у аміачному буферному розчині білий осад подвійної солі магній-амоній фосфату:



Для цього до досліджуваного розчину доливають хлоридної кислоти з метою створення кислої реакції середовища, а потім вносять надлишок магnezіальної суміші²⁰, близько 20 мл насиченого розчину амоній хлориду та нагрівають до кипіння. Повільно приливають за умов перемішування розчин амоній гідроксиду до появи стійкого запаху аміаку. Утворення білого кристалічного осаду вказує на присутність Фосфору.

2.5. Якісні реакції полімерів

При взаємодії полімерів із лужним розчином фуксину частина з них здатна забарвлюватися у рожевий колір²¹, тоді як інші їх представники залишаються без суттєвих змін. Добре відомо, що полімери, які в умовах досліду можуть виділяти кислоти або розкладатися з їх виділенням, неодмінно забарвлюються цим реагентом.

Для приготування реактиву *n*-фуксин масою 0,05 г розчиняють у 15 мл дистильованої води та додають 10 мл 2 н розчину натрій гідроксиду. Через 10 хв випадає осад *n*-розаніліну, який відфільтровують. Безбарвний насичений розчин цієї основи з концентрацією близько 0,1% застосовують для подальшого проведення реакції. При цьому реактив не втрачає своїх

²⁰ Магnezіальну суміш готують розчиненням у воді 55 г кристалічного MgCl_2 та 105 г NH_4Cl , доводячи об'єм розчину водою до 1 л із додаванням невеликої кількості хлоридної кислоти.

²¹ Фуксин являє собою суміш кількох трифенілметанових барвників (*n*-розаніліну та його моно/диметилзаміщених похідних). При цьому забарвленням є саме катіон, що містить систему спряжених зв'язків із аміногрупами на кінцях цієї системи. Позитивний заряд у забарвленому катіоні не є фіксованим на певному атомі, а належить усьому катіону.

властивостей протягом тривалого проміжку часу! Невелику пробу полімеру поміщають у пробірку з реактивом та кип'ятять протягом 5 хв, після чого визначають забарвлення та порівнюють результати із даними табл. 2.5.

Таблиця 2.5. Ідентифікація полімерів за результатами реакції з розчином *n*-фуксину

№ з/п	Полімери	Поведінка у реактиві
1	2	3
1.	Фенолоформальдегідний	Розчиняється, забарвлюючи розчин у червоно-фіолетовий або помаранчевий колір
2.	<u>Аміноальдегідний:</u> Карбамідноформальдегідний Меламіноформальдегідний Аніліноформальдегідний	Розчиняється, не забарвлюючи розчин Те саме Не розчиняється, не забарвлює розчин
3.	<u>Поліуретани:</u> На основі естеру На основі етеру	Не розчиняються, забарвлюються Не розчиняються, не забарвлюються
4.	<u>Поліаміди:</u> Капрон На основі діаміну та дикарбонових кислот Поліаміди на основі дифеніламіну та піромелітової кислоти	Не розчиняється, забарвлюється Те саме Не розчиняються, не забарвлюються
5.	Епоксидні	Не розчиняються, не забарвлюються
6.	Полікарбонати	Те саме
7.	Полісульфони	Те саме
8.	Поліетилен	Те саме
9.	Поліпропілен	Те саме
10.	Поліізобутилен	Те саме
11.	Поліакрилати	Не розчиняються, забарвлюються
12.	Поліметакрилати	Не розчиняються, не забарвлюються
13.	Полістирен	Те саме
14.	Полівініловий спирт	Те саме
15.	Політетрафторетилен	Не розчиняється, не забарвлюється
16.	Поліформальдегід	Те саме
17.	Силіційорганічні полімери	Те саме
18.	Метилцелюлоза	Те саме
19.	Етилцелюлоза	Те саме
20.	Гідроцелюлоза	Те саме
21.	Полівінілацеталь	Не розчиняється, забарвлюється
22.	Полівінілбутираль	Те саме

1	2	3
23.	Полівінілхлорид	Те саме
24.	Хлорований поліетилен	Те саме
25.	Ацетилцелюлоза	Те саме
26.	Ацетобутират целюлози	Те саме
27.	Водорозчинний крохмаль	Розчиняється, забарвлюючи розчин у жовтий колір

Полімери метакрилової кислоти, *полііміди*, *політетрафторетилен*, *політрифторхлоретилен* залишаються без змін, що пояснюється високою хімічною стійкістю цих полімерів в умовах досліду. Ця реакція є надзвичайно чутливою та може бути застосована не лише для якісної ідентифікації полімерів, але й для відкриття домішок, стабілізаторів та інших добавок. Наприклад, *поліформальдегід*, стабілізований *поліамідом*, при дії реактиву забарвлюється у рожевий колір. Різноманітні кислоти, зокрема оксалатна, фталева, малеїнова, адипінова, піромелітова, ацетатна, сульфатна, хлоридна, нітратна тощо, також реагують із цим реактивом з утворенням забарвлених сполук.

Ще однією важливою якісною реакцією полімерів є реакція Лібермана-Шторха-Моравського. Для її виконання невелику за розміром пробу полімеру поміщають на порцелянову пластинку, змочують кількома краплями ацетатного ангідриду та додають концентрованої сульфатної кислоти з густиною не менше $1,84 \text{ г/см}^3$. Відмічають появу забарвлення у рідині, а також на поверхні самого полімеру, спостерігаючи за зміною кольору протягом 30 хв. Результати з ідентифікації окремих представників полімерних матеріалів наведено у табл. 2.6.

Таблиця 2.6. Ідентифікація полімерів за результатами реакції Лібермана-Шторха-Моравського

№ з/п	Полімери	Забарвлення
1	2	3
1.	Поліетилен, поліпропілен, поліізобутилен, полікарбонати	Не змінюється

Продовження табл. 2.6

1	2	3
2.	Поліформальдегід, поліаміди, полістирен, карбамідно- та мелаїноформальдегідні, політетрафторетилен, співполімери вінілхлориду з естерами акрилової та метакрилової кислот, бутадієн-нітрильні співполімери, ацетилцелюлоза, ацетопропіонат целюлози, ацетобутират целюлози, полісульфони, поліїмід, терпенова смола, поліметилметакрилат	Не змінюється
3.	Полівінілхлорид	Повільно синіє, а потім зеленіє
4.	Співполімери вінілхлориду з вінілацетатом	Повільно зеленіє, а потім синіє та буріє
5.	Полівініліденхлорид	Повільно жовтіє
6.	Полівінілбутиралі, полівінілацеталі	Стає помаранчевим, а потім червоним та коричневим
7.	Полівінілформалі	Світло-зелене, повільно буріє
8.	Полівініловий спирт	Зелене
9.	Поліметилакрилат	Повільно стає світло-коричневим
10.	Епоксидні	Рожеве, що переходить у червоне
11.	Фенолоформальдегідні, феноло-фурфурольні, фурилові та резорциноформальдегідні	Слабкорожеве
12.	Бутадієнстиреновий каучук	Світло-блакитне, сіро-зелене
13.	Метилцелюлоза	Жовте, оливково-зелене
14.	Етилцелюлоза	Помаранчеве, коричневе, чорне
15.	Каніфоль окиснена	Фіолетове, що змінюється на коричневе або чорне

Беручи до уваги той факт, що більшість синтетичних матеріалів мають схожі властивості, для їх безпосередньої ідентифікації простими методами виникає потреба у проведенні одразу кількох проб з подальшим зіставленням одержаних результатів між собою (табл. 2.7).

Таблиця 2.7. Ідентифікація деяких синтетичних матеріалів

№ з/п	Проба	Результат	Поліаміди	Поліестери	Полістирен	Твердий ПВХ	М'який ПВХ
			4				
1	2	3	4				
1.	Густина порівняно з водою	Плаває		x			
		Тоне	x		x	x	x
2.	Горіння	Горить некіптявим полум'ям	x	x			
		Горить кіптявим полум'ям			x		x
		Не горить				x	
3.	Запах після гасіння полум'я	Їдкий				x	
		Згаслої свічки		x			
		Паленого рогу	x		x		
		Солодкуватий					x
4.	Етилацетатом	Склеюється			x		
		Не склеюється	x	x		x	x
5.	Відкриття Хлору за Бейльштейном	Позитивний				x	x
		Негативний	x	x	x		
6.	Твердість при дряпанні нігтем	Залишає слід		x			
		Не залишає сліду	x		x	x	x

РОЗДІЛ 3. СИСТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ ПОЛІМЕРІВ ЗА АНАЛІТИЧНИМИ ГРУПАМИ

Під ідентифікацією полімеру частіше за все розуміють встановлення його тотожності з відомою сполукою за достатньою кількістю ознак. Першу систему ідентифікації полімерів, яка базувалася лише на хімічних методах аналізу, було запропоновано Шоу в 1943 р. Однак із появою нових типів промислових полімерних матеріалів застосування такого підходу не завжди здавалося виправданим, оскільки не дозволяло у повній мірі ідентифікувати той чи інший полімер. На сучасному етапі розвитку хімії високомолекулярних сполук з цією метою застосовують численні фізико-хімічні, а також суто фізичні методи дослідження, зокрема ЯМР та ІЧ-спектроскопію, хроматографію тощо. Слід зауважити, що для повної ідентифікації полімерів зазвичай необхідно значно більше параметрів, ніж цього вимагає, наприклад, аналіз низькомолекулярних сполук. При цьому слід враховувати цілу низку факторів, які значно ускладнюють інтерпретацію одержаних аналітичних даних. Останнє має безпосередній зв'язок із очевидними відмінностями та характерними рисами полімерів, які зовсім не притаманні низькомолекулярним сполукам, а саме:

1. Полімери є неоднорідними за молекулярною масою та хімічною будовою, тобто містять молекули різної довжини із неоднаковими кінцевими (термінальними) групами, а також можуть мати розгалуження у основному ланцюгу макромолекули або суттєво відрізнятися за своєю стереохімічною будовою.

2. Більшість полімерів погано розчиняються у традиційних розчинниках, причому їх розчинність залежить від довжини та розгалуженості макромолекул.

Для відносно повної ідентифікації полімеру необхідно встановити його хімічний склад, приналежність до певного класу високомолекулярних сполук, молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл, характер

кінцевих та бічних груп, приналежність до певного типу полімерів (лінійних, розгалужених або тривимірних), а також ізомерію основного ланцюгу. З точки зору систематичного аналізу всі відомі полімери поділяють на сім аналітичних груп, кожна з яких потребує окремої ідентифікації:

- I група** – полімери, розчинні у воді;
- II група** – галогеновмісні полімери;
- III група** – нітрогеновмісні полімери;
- IV група** – полімери, одержані на основі фенолу;
- V група** – полімери, що містять естерні групи;
- VI група** – полімери, що містять етерні групи;
- VII група** – полімери на основі вуглеводнів.

Якщо за результатами попередніх випробувань вдасться встановити приналежність полімеру до однієї з семи аналітичних груп, то подальший аналіз здійснюють за прийнятою схемою для кожної з них.

3.1. Водорозчинні полімери

Приклади найбільш розповсюджених водорозчинних полімерів із їх формулами та структурою мономерних ланок наведено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1. Полімери, розчинні у воді

№ з/п	Полімери	Формула
1.	Поліакриламід (19,7% N)	$[-CH_2CH(CONH_2)-]_n$
2.	Полівініламін (32,79% N)	$[-CH_2CH(NH_2)-]_n$
3.	Поліакролеїноксим (23,9% N)	$[-CH_2CH(CH=NOH)-]_n$
4.	Полівініловий спирт	$[-CH_2CH(OH)-]_n$
5.	Співполімер метакриlamіду та метакрилової кислоти (6,0% N)	$[-CH_2C(CH_3)(CONH_2)-]_n$ $[-CH_2C(CH_3)(COOH)-]_m$
6.	Співполімер вінілацетату та малеїнової кислоти	$[-CH_2CH(OCOCH_3)-]_n$ $[-CH(COOH)CH(COOH)-]_m$
7.	Метилцелюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-n}(OCH_3)_n]_m$
8.	Карбоксиметилцелюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-n}(OCH_2COOH)_n]_m$
9.	Оксіетилцелюлоза	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-n}(OCH_2CH_2OH)_n]_m$
10.	Поліетиленоксид	$[-CH_2CH_2O-]_n$
11.	Полідіоксолан	$[-CH_2CH_2OCH_2O-]_n$

До складу структур такого типу обов'язково входять гідрофільні функціональні групи: гідроксильні, карбоксильні, амідні тощо. Всі водорозчинні полімери за своїм характером є лінійними та здатні до утворення в'язких водних розчинів, які після висихання дають міцні клейові плівки. Водорозчинні полімери одержують із мономерів з функціональними групами, які мають яскраво виражену гідрофільність, або шляхом хімічних перетворень високомолекулярних сполук.

Полімеризацією мономерів одержують *поліакриламід* та його співполімери, а також поліетери. За допомогою хімічних перетворень отримують *полівініламін* із *полівінілфталаміду*, *поліакролеїноксим* із *поліакролеїну*, *полівініловий спирт* із *полівінілацетату*. *Метилцелюлоза* утворюється за реакцією обміну лужної целюлози із метилхлоридом. *Оксіетилцелюлозу* одержують дією етиленоксиду на алкілцелюлозу. *Карбоксиметилцелюлозу* отримують шляхом обробки алкілцелюлози монохлороцтовою кислотою. Всі водорозчинні полімери являють собою порошки білого або світло-жовтого кольору. Ідентифікацію окремих сполук цієї групи проводять за схемою, наведеною у табл. 3.2.

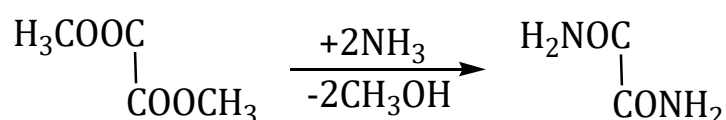
Таблиця 3.2. Аналіз водорозчинних полімерів

Якісна реакція на Нітроген			
<i>Позитивна (+)</i>		<i>Негативна (-)</i>	
Поліакриламід, полівініламін, поліакролеїноксим, співполімер метакриламід та метакрилової кислоти		Полівініловий спирт, співполімер метилметакрилату та метакрилової кислоти, співполімер вінілацетату та малеїнової кислоти, метилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза, оксіетилцелюлоза, поліетиленоксид, полідіоксолан	
Проба із лужним розчином фуксину		Якісна реакція на вуглеводи	
<i>Позитивна (+)</i>	<i>Негативна (-)</i>	<i>Позитивна (+)</i>	<i>Негативна (-)</i>
Співполімер метакриламід та метакрилової кислоти	Поліакриламід, полівініламін, поліакролеїноксим	Метилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза, оксіетилцелюлоза	Полівініловий спирт, співполімер метилметакрилату та метакрилової кислоти, співполімер вінілацетату та малеїнової кислоти, поліетиленоксид, полідіоксолан

За вмістом Нітрогену розраховують співвідношення мономерів	За вмістом Нітрогену визначають тип полімеру та підтверджують його кольоровою реакцією	Проба із розчином таніну		Проба із лужним розчином фуксину			
		(+)	(-)	(+) (-)		(+) (-)	
		Метилцелюлоза	Карбоксиметилцелюлоза, оксіетилцелюлоза	Співполімер метилметакрилату та метакрилової кислоти, співполімер вінілацетату та малеїнової кислоти		Полівініловий спирт, поліетиленоксид, полідіоксолан	
		Проба із лужним розчином фуксину		Реакція Мано		Реакція на гідроксильні групи	
(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)		
Карбоксиметилцелюлоза	Оксіетилцелюлоза	Співполімер метилметакрилату та метакрилової кислоти	Співполімер вінілацетату та малеїнової кислоти	Полівініловий спирт	Поліетиленоксид, полідіоксолан		

3.1.1. Якісні реакції окремих представників

Поліакриламід. При нагріванні цього полімеру з диметилноксалатом та тіобарбітуровою кислотою з'являється характерне червоне забарвлення. Цю реакцію дають всі нітрогеновмісні сполуки, які виділяють аміак за умов нагрівання до 160 °C. Останній з диметилноксалатом утворює оксамід:



Сівполімери метакриламідів та метакрилової кислоти можна відкрити за реакціями з фуксином, диметилорсалатом та тіобарбітуровою кислотою, як уже було описано раніше, а також за реакцією Манно. В останньому випадку зразок деполімеризують у пробірці, отвір якої закривають тампоном із фільтрувального паперу. Після завершення процесу папір разом зі сконденсованим на ньому мономером поміщають у іншу пробірку, додають невелику кількість нітратної кислоти з густиною не менше $1,4 \text{ г/см}^3$ та нагрівають на слабкому полум'ї пальника. При цьому з'являється жовте забарвлення. Після охолодження розчину до нього додають половину об'єму води, а потім вносять цинковий пил. За умов присутності метакрилату з'являється синє забарвлення, причому утворений барвник може бути видалений хлороформом.

Полівініловий спирт відкривають пробою Лібермана-Шторха-Моравського (див. вище) та за реакцією з бурою. Для цього до водного розчину полімеру додають невелику кількість бури та кілька крапель концентрованої хлоридної кислоти. При цьому з'являється інтенсивне зелене забарвлення.

Похідні целюлози визначають пробами Лібермана-Шторха-Моравського та Моліша, зокрема за реакцією гідролізу до фурфуролу. В останньому випадку пробу полімеру поміщають у тигель, потім додають краплю концентрованої сульфатної кислоти з густиною $1,84 \text{ г/см}^3$. Тигель накривають фільтрувальним папером, просоченим за допомогою 10%-ного розчину аніліну в 10%-ній ацетатній кислоті. Папір придавлюють годинниковим склом. Дно тигля обережно нагрівають протягом 1 хв, не допускаючи розбризкування. На позитивну реакцію проби вказує поява характерного рожево-червоного забарвлення.

3.2. Галогеновмісні полімери

Галогеновмісні полімери поділяють на такі, що містять лише *Хлор*, *Бром* чи *Флуор*, а також ті, що вміщують одразу два або навіть три різні

галогени чи інші функціональні групи. З них найбільш численними є хлоровмісні полімери, а найменш – їх бромовмісні аналоги. Склад та будову мономерних ланок окремих представників наведено у табл. 3.3.

Таблиця 3.3. Галогеновмісні полімери та співполімери

№ з/п	Полімери	Формула
1.	Полівінілхлорид	$[-CH_2CHCl-]_n$
2.	Співполімери вінілхлориду: з вініліденхлоридом	$[-CH_2CHCl-]_n[-CH_2CCl_2-]_m$
3.	з вінілацетатом	$[-CH_2CHCl-]_n[-CH_2CH(OCOCH_3)-]_m$
4.	з естерами акрилової кислоти	$[-CH_2CHCl-]_n[-CH_2CH(COOR)-]_m$
5.	з естерами метакрилової кислоти	$[-CH_2CHCl-]_n$ $[-CH_2C(CH_3)(COOR)-]_m$
6.	з акрилонітрилом	$[-CH_2CHCl-]_n[-CH_2CH(CN)-]_m$
7.	Полівінілхлорацетат	$[-CH_2CH(OCOCH_2Cl)-]_n$
8.	Полівініліденхлорид	$[-CH_2CCl_2-]_n$
9.	Співполімери вініліденхлориду: з акрилонітрилом	$[-CH_2CCl_2-]_n[-CH_2CH(CN)-]_m$
10.	Полівініліденфторид	$[-CH_2CF_2-]_n$
11.	Співполімери вініліденфториду: з гексафторпропіленом	$[-CH_2CF_2-]_n[-CF_2CF(CF_3)-]_m$
12.	Полівініліденбромід	$[-CH_2CBr_2-]_n$
13.	Поліхлоропрен	$[-CH_2CCl=CHCH_2-]_n$
14.	Поліфторопрен	$[-CH_2CF=CHCH_2-]_n$
15.	Полібромопрен	$[-CH_2CBr=CHCH_2-]_n$
16.	Політетрафторетилен	$[-CF_2CF_2-]_n$
17.	Політрифторхлоретилен	$[-CF_2CFCl-]_n$
18.	Хлорсульфований поліетилен	$[-CH_2CH_2CH_2CH(SO_2Cl)-]_n$
19.	Каучукгідрохлорид	$[-CH_2CCl(CH_3)CH_2CH_2-]_n$
20.	Каучукгідробромід	$[-CH_2CBr(CH_3)CH_2CH_2-]_n$
21.	Хлоркаучук	$[-CHClCCl(CH_3)CHClCHCl-]_n$
22.	Фторкаучук F4	$[-CH_2CH(COOCH_2(CF_2)_2CF_3)-]_n$
23.	Фторкаучук LF4	$[-CH_2CH(COOCH_2(CF_2)_2OCF_3)-]_n$
24.	Полідихлорстирен	$[-CH_2CH(C_6H_3Cl_2)-]_n$
25.	Політрифторстирен	$[-CF_2CF(C_6H_5)-]_n$
26.	Пентапласт	$[-CH_2C(CH_2Cl)_2CH_2O-]_n$

Ідентифікацію полімерів цієї групи проводять за даними табл. 3.4 та 3.5, що включають випробування матеріалів на розчинність в органічних розчинниках (ацетоні, бензені, чотирьохлористому карбоні, хлороформі), дослідження ІЧ-спектрів, а також омилення спиртовим чи спирто-бензеновим розчином лугу або чистим етанолом.

Таблиця 3.4. Ідентифікація хлоровмісних полімерів

Перхлорвініл, хлоркаучук, співполімер вінілхлориду з вініліденхлоридом, високохлорований поліетилен, полівінілхлорид (51–73 мас.% Cl)			
Розчинення в ацетоні			
Розчиняється (+)		Не розчиняється (-)	
Перхлорвініл	Хлоркаучук, співполімер вінілхлориду з вініліденхлоридом, високохлорований поліетилен, полівінілхлорид		
	Густина > 1,4 г/см³		Густина < 1,4 г/см³
	Хлоркаучук, співполімер вінілхлориду з вініліденхлоридом		Високохлорований поліетилен, полівінілхлорид
	Розчинення в C₆H₆ чи CCl₄		Розчинення в CHCl₃ чи CCl₄
	(+)	(-)	(+)
	Хлоркаучук	Співполімер вінілхлориду з вініліденхлоридом	Полівінілхлорид
		Високохлорований поліетилен	
Каучукгідрохлорид, співполімери вінілхлориду з ізобутиловим етером, полімонохлорстирен, полідихлорстирен, співполімери стирену з 2,5-дихлорстиреном, поліхлоропрен, поліетилен низькохлорований, співполімери вінілхлориду з вінілацетатом, естерами акрилової, малеїнової та метакрилової кислот, поліметил- α -хлоракрилат (до 50 мас.% Cl)			
Ідентифікація за ІЧ-спектрами			
<i>Смуги поглинання, см⁻¹</i>	<i>Полімери</i>		
1205	Каучукгідрохлорид		
1250	Співполімери вінілхлориду з ізобутиловим етером		
1600	Полімонохлорстирен, полідихлорстирен, співполімери стирену з 2,5-дихлорстиреном		
1670	Поліхлоропрен		
1205, 1250, 1600, 1670, 1724	Поліетилен низькохлорований		
1724	Співполімери вінілхлориду з вінілацетатом, естерами акрилової, малеїнової та метакрилової кислот, поліметил- α -хлоракрилат		
Омилення спиртовим розчином луку			
	<i>Не омилуються (-)</i>		<i>Омилуються (+)</i>
	Співполімери вінілхлориду з естерами акрилової та метакрилової кислот, поліметил- α -хлоракрилат		Співполімери вінілхлориду з вінілацетатом та естерами акрилової та малеїнової кислот
1250, 1330	Співполімери вінілхлориду з естерами акрилової та метакрилової кислот		

Омилення спирто-бензеновим розчином лугу та порівняння коефіцієнта омилення з коефіцієнтом омилення спиртовим розчином лугу				
	(+)	(-)	(=)	(≠)
	Співполімери вінілхлориду з акриловою кислотою	Співполімери вінілхлориду з естерами метакрилової кислоти	Співполімери вінілхлориду з вінілацетатом	Співполімери вінілхлориду з естерами акрилової та maleїнової кислот

Таблиця 3.5. Ідентифікація флуоровмісних полімерів

Політетрафторетилен, співполімери тетрафторетилену з гексафторпропіленом (76 мас.% F)	
Ідентифікація за ІЧ-спектрами	
<i>Смуги поглинання, см⁻¹</i>	<i>Полімери</i>
980	Співполімери тетрафторетилену з гексафторпропіленом
Співполімери вініліденфториду з гексафторпропіленом та тетрафторетилену з трифторетиленом (70–76 мас.% F)	
Ідентифікація за ІЧ-спектрами	
<i>Смуги поглинання, см⁻¹</i>	<i>Полімери</i>
980	Співполімери вініліденфториду з гексафторпропіленом
Співполімери вінілфториду з вінілацетатом, естерами акрилової та метакрилової кислот, вініліденфториду з трифторетиленом та тетрафторетиленом, співполімери тетрафторетилену з етиленом, поліфторопрен, полівінілфторид, полівініліденфторид (70 мас.% F)	
Омилення спиртовим розчином лугу	
<i>Омилюються (+)</i>	Співполімери вінілфториду з вінілацетатом
<i>Не омилюються (-)</i>	Співполімери вінілфториду з естерами акрилової та метакрилової кислот, поліфторопрен, полівінілфторид, полівініліденфторид, співполімери тетрафторетилену з етиленом, співполімери вініліденфториду з трифторетиленом та тетрафторетиленом
Омилення спирто-бензеновим розчином лугу	
<i>Омилюються (+)</i>	Співполімери вінілфториду з естерами акрилової кислоти
<i>Не омилюються (-)</i>	Співполімери вінілфториду з естерами метакрилової кислоти, поліфторопрен, полівінілфторид, полівініліденфторид, співполімери вініліденфториду з трифторетиленом та тетрафторетиленом

Омилення етанолом	
<i>Омилюються (+)</i>	Співполімери вінілфториду з естерами метакрилової кислоти
<i>Не омилюються (-)</i>	Поліфторопрен, полівінілфторид, полівініліденфторид, співполімери вініліденфториду з трифторетиленом та тетрафторетиленом, співполімери тетрафторетилену з етиленом
Співполімери тетрафторетилену з етиленом, вініліденфториду з трифторетиленом та тетрафторетиленом (60–70 мас.% F)	
<i>Густина, г/см³</i>	<i>Полімери</i>
1,7	Співполімери тетрафторетилену з етиленом
1,7–1,8	Співполімери вініліденфториду з трифторетиленом
> 1,8	Співполімери вініліденфториду з тетрафторетиленом
Поліфторопрен, полівінілфторид, полівініліденфторид (до 60 мас.% F)	

3.2.1. Одержання та властивості деяких представників

Полівінілхлорид (ПВХ) одержують шляхом радикальної полімеризації вінілхлориду. ПВХ є термопластичним матеріалом зі ступенем полімеризації *100–2500*; випускається промисловістю у вигляді білого порошку, є багатотоннажним продуктом. Низькомолекулярні полімери зі ступенем полімеризації *300–500* легко розчиняються в ацетоні та інших кетонах, а також естерах та хлорованих вуглеводнях; високомолекулярні аналоги мають обмежену розчинність.

Перхлорвініл є продуктом хлорування ПВХ; має високу хімічну стійкість до дії хромової суміші, «царської горілки», фосфатної кислоти, різноманітних окисників, амоніаку, їдких лугів, сульфатної та хлоридної кислот (до *50°C*).

Співполімери вінілхлориду з вініліденхлоридом одержують шляхом співполімеризації вказаних мономерів. Унаслідок різної активності останніх утворюється співполімер, збагачений вініліденхлоридом у порівнянні зі складом вихідної суміші. При нагріванні співполімеру, так само, як й у випадку ПВХ, виділяється хлороводень, причому цей процес перебігає тим інтенсивніше, чим більше *Хлору* міститься у співполімері.

Полівініліденхлорид одержують радикальною полімеризацією вініліденхлориду. При нагріванні до 150°C й вище розпочинається процес виділення хлороводню.

Політетрафторетилен (фторопласт-4, фторлон-4) одержують радикальною полімеризацією тетрафторетилену. Продукт являє собою білий порошок. Полімер є стійким до дії практично усіх мінеральних та органічних кислот, а також лугів, органічних розчинників, різноманітних окисників, газів та інших агресивних середовищ.

Поліхлоропрен (хлоропреновий каучук) є продуктом радикальної полімеризації хлоропрену; еластичний матеріал, має високу стійкість до дії бензину та мастил.

Хлоркаучук одержують при взаємодії натурального каучуку з галогенами. Разом із приєднанням за подвійним зв'язком відбувається також заміщення гідрогену на атоми галогенів.

3.2.2. Якісні реакції галогеновмісних полімерів

Полімери такого типу можна відкрити за характерними реакціями на галогени (див. вище), взаємодією із фуксином або пробою Лібермана-Шторха-Моравського, а також описаними нижче методами.

Проба із хлорацетатними кислотами. У пробірці нагрівають на слабкому полум'ї пальника стільки монохлорацетатної чи дихлорацетатної кислоти, щоб утворився розплав у кількості близько 5 мл. В останній вносять ретельно подрібнену пробу полімеру, а суміш нагрівають на слабкому полум'ї пальника за умов постійного струшування. Характер забарвлення, що виникає під час реакції, представлено у табл. 3.6. Слід зауважити, що співполімери дають позитивну реакцію, якщо вміст вінільного компонента у них становить не менше 67%. Полівініловий спирт та поліакрилати зазвичай заважають появі забарвлення.

Реакція з морфоліном. Невеликий за розміром зразок занурюють у розчинник. При цьому полівініліденхлорид повільно темніє, а морфолін

поступово стає непрозорим та майже чорним. Перхлорвініл, навпаки, розчиняється у морфоліні, утворюючи прозорий червоно-коричневий розчин. Полівінілхлорид дає цілком негативний результат.

Таблиця 3.6. Ідентифікація галогеновмісних полімерів за результатами реакції з хлорацетатними кислотами

№ з/п	Полімери	Забарвлення	
		У монохлорацетатній кислоті	У дихлорацетатній кислоті
1.	Полівінілхлорид	Синє	Червоно-пурпурне
2.	Перхлорвініл	Немає	Немає
3.	Співполімер вінілхлориду з вінілацетатом	Від каштанового до пурпурного	Від синього до пурпурного

3.2.3. Кількісне визначення галогенів

Для визначення галогенів застосовують метод, заснований на руйнуванні органічної речовини лужним реагентом або так зване сплавлення у бомбі, а також відновлювальний (амоніачний) метод. Слід зауважити, що ці прийоми є цілком придатними й для визначення *Флуору*.

Амоніачний метод. Амоніак з балону надходить до кварцової трубки. Наважку аналізованого полімеру (3–5 мг) у кварцовому стаканчику поміщають у трубку для розкладу у такий спосіб, щоб відкритий кінець стаканчика знаходився у напрямку, зворотному до потоку амоніаку. Далі починають нагрівати стакан з наважкою за допомогою електроречі. Амоній галогенід у вигляді білого нальоту осідає на внутрішній стінці кварцової трубки. Тривалість розкладу становить 10–15 хв. Після цього трубку охолоджують. У колбу ємністю 100 мл переносять вміст стаканчика, споліскують трубку дистильованою водою, зливаючи промивні води у ту ж саму колбу (об'єм промивних вод загалом становить близько 50 мл).

Визначення Хлору, Брому та Йоду. Для перетворення амоній галогеніду на відповідну кислоту HX (де $X = Cl, Br, I$) використовують колонку із катіонообмінною смолою, наприклад КУ-2 у Н-формі. Аналізований розчин пропускають через колонку зі швидкістю 2,5–3 мл/хв.

Після цього колонку промивають невеликими порціями дистильованої води (всього 30–50 мл) для повного видалення утвореної кислоти. Останню титрують 0,01 н або 0,025 н розчином NaOH зі змішаним індикатором до зміни забарвлення з червоного на зелене.

Вміст галогену (x , %) розраховують за формулою:

$$x = (V \cdot N \cdot A / m) \cdot 100, \quad (3.1)$$

де V – об'єм розчину NaOH, витраченого на титрування, мл; N – його нормальність, н; A – відносна атомна маса галогену; m – маса наважки, г.

Визначення Флуору. У колбу із промивними водами додають 0,1 мл розчину натрій алізаринсульфонату, який забарвлює аліквоту у темно-вишневий колір. Вміст колби нейтралізують нітратною кислотою (1:10) до появи жовтого забарвлення, а потім додають 0,1 н розчин КОН до рожевого кольору та знову доливають нітратну кислоту до утворення стійкого жовтого забарвлення. Якщо після додавання індикатора колір розчину залишається жовтим, то його нейтралізують 0,05 н розчином КОН. Потім до утвореного розчину додають 4 мл буферної суміші та титрують 0,025 н розчином торій(IV) нітрату до переходу забарвлення від лимонно-жовтого до помаранчево-рожевого. Вміст Флуору (x , %) розраховують за формулою:

$$x = [(V_1 - V_2) \cdot 0,475] / m \cdot 100, \quad (3.2)$$

де V_1 та V_2 – об'єми точно 0,025 н розчину торій(IV) нітрату, витраченого на титрування аналізованого та контрольного розчинів, мл; 0,475 – кількість Флуору, що відповідає 1 мл 0,025 н розчину торій(IV) нітрату, мг; m – маса наважки, мг.

Співвідношення галогеновмісних компонентів розраховують за вмістом галогену у співполімері за формулою:

$$x = 100 \cdot (b - a) / (b - c); \quad y = 100 - x, \quad (3.3)$$

де x – вміст компоненту з меншою кількістю галогену, %; y – вміст компоненту з більшою кількістю галогену, %; a , b , c – вміст галогену у співполімері, а також компоненті y та x відповідно.

3.3. Нітрогеновмісні полімери

До полімерів цієї аналітичної групи відносять поліаміди, полііміди, поліуретани, поліакрилонітрил та його співполімери, аміноальдегідні смоли, бутадієнметилвінілпіридиновий каучук, нітроцелюлозу (табл. 3.7).

Таблиця 3.7. Склад деяких нітрогеновмісних полімерів

№ з/п	Мономери	Формула
1.	6-Амінокапронова кислота	$[-NH(CH_2)_5CO-]_n$
2.	7-Аміноенантова кислота	$[-NH(CH_2)_6CO-]_n$
3.	Диметилендіамін та адипінова кислота	$[-CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_2NH-]_n$
4.	m-Фенілендіамін та ізофталева кислота	$[-COC_6H_4CONHC_6H_4NH-]_n$
Поліуретани		
5.	Тетраметилендіізоціанат та 1,4-бутандіол	$[-CONH(CH_2)_4NHCOO(CH_2)_4O-]_n$
6.	Гексаметилендіізоціанат та 1,3-пропандіол	$[-CONH(CH_2)_6NHCOO(CH_2)_3O-]_n$

3.3.1. Одержання та властивості полімерів

Поліамідами називають полімери, одержані поліконденсацією дикарбонових кислот з амінокислотами, їх лактамами або діамінами. Як правило, це лінійні полімери, що містять у своїх ланцюгах аліфатичні або ароматичні групи та ланки $-CONH-$, які їх з'єднують. Останнім часом промислового значення набули поліаміди, одержані з таких речовин:

1. гексаметилендіамін та адипінова кислота;
2. ϵ -капролактама;
3. ω -аміноундеканова кислота;
4. гексаметилендіамін та себацінова кислота;
5. димеризовані кислоти рослинних олій та поліалкіленполіаміни (версаміди);
6. гексаметилендіамін, ϵ -капролактама, адипінова та себацінова кислоти (змішаний поліамід);

7. гексаметилендіамін, ϵ -капролактамі, адипінова кислота, діаміно-дициклогексилметан;

8. *m*-фенілендіаміни та ізофталева кислота.

У назвах різних поліамідів зазвичай фігурують цифри, які позначають число атомів Карбону у вихідних мономерів. У поліамідів, одержаних з одного мономера (лактаму), у назві знаходить своє відображення лише одна цифра, наприклад *б-поліамід* – це поліамід з капролактаму. У назві поліамідів, одержаних із діамінів та дикарбонових кислот, відображаються одразу дві цифри, перша з яких відноситься до діаміну, а друга – до дикарбонової кислоти. У співполімерах, одержаних із двох чи більшої кількості компонентів, у назві відповідні цифрові індекси додатково розділяють за допомогою риски, наприклад запис *б,б/б-поліамід* означає співполімер із капролактаму, адипінової кислоти та гексаметилендіаміну.

Поліаміди, в залежності від їх будови, у значній мірі відрізняються за властивостями; вони можуть бути рідкими або кристалічними речовинами з високими температурами плавлення. Тверді поліаміди – це безбарвні або жовтуваті роговидні речовини. Більша частина поліамідів фактично є не розчинною у звичайних розчинниках за кімнатної температури. Вони розчиняються у фенолах та концентрованих кислотах. Спирти з високими температурами кипіння (бензиловий, фенілетиловий та ін.) розчиняють поліаміди лише за умов нагрівання. Полікапролактамі, на відміну від інших поліамідів, розчиняється у 4*n* хлоридній кислоті. Поліаміди відкривають за реакцією з фуксином або пробою Лібермана-Шторха-Моравського. Полімери, модифіковані формальдегідом, аналізують за допомогою описаних нижче методів.

Визначення вільного формальдегіду. Наважку 3 г поліаміду переносять у колбу, додають 75 мл етанолу та 25 мл води, поміщають на водяну баню з температурою 60°C та нагрівають до повного розчинення зразку. Потім доливають 30 мл 1*n* розчину натрій сульфіту та залишають при 60°C

на 1,5 год, після чого охолоджують та титрують 0,5 н розчином хлоридної кислоти у присутності фенолфталеїну. Паралельно проводять холостий дослід. Вміст вільного формальдегіду (x , %) розраховують за формулою:

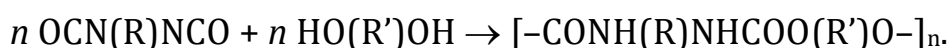
$$x = 0,015 \cdot (V_2 - V_1) / m, \quad (3.4)$$

де 0,015 – кількість формальдегіду, що відповідає 1 мл 0,5 н розчину HCl, г; V_1 та V_2 – об'єми точно 0,5 н розчину NaOH, витраченого на титрування контрольного та аналізованого розчинів, мл.

Визначення загального вмісту формальдегіду. Наважку зразку близько 3 г, зважену з точністю до 0,0002 г, поміщають у колбу ємністю 250 мл, додають 80 мл води та 2 мл концентрованої сульфатної кислоти. Колбу з'єднують зі зворотним холодильником, нагрівають протягом 2 год на водяній бані при 60°C, охолоджують, додають розчин натрій сульфіту, а далі діють відповідно до описаної раніше методики. Паралельно проводять холостий дослід. Загальний вміст формальдегіду (x , %) розраховують за тією ж формулою (3.4).

Полііміди одержують переважно шляхом двохстадійної поліконденсації ангідридів тетракарбонових кислот та первинних діамінів. Слід зауважити, що серед усіх промислово доступних термостійких гетероциклічних полімерів, ароматичні полііміди знаходять найбільш широке практичне застосування. При цьому в якості розчинників використовують *N,N*-диметилформамід, *N,N*-диметилацетамід, *N*-метилпіролідон або їх суміші. Поліамідокислоти зазвичай розчиняються у спиртах, а також *N,N*-диметилформаміді.

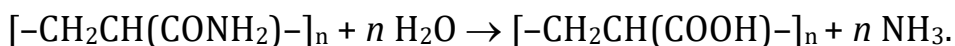
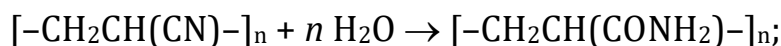
Поліуретани, особливо лінійної будови, утворюються під час взаємодії діізоціанатів та гліколів за реакцією:



Поліуретани із сітчастою структурою утворюються при конденсації діізоціанатів зі сполуками, що мають більше двох гідроксильних груп. На основі поліізоціанатів (трифенілметантриізоціанату) із застосуванням

гліколів також можна одержати тривимірні поліуретани. Останні розчиняються у фенолах, концентрованих розчинах лугів, у сульфатній кислоті з концентрацією 60%, концентрованій формиатній кислоті за кімнатної температури, однак, на відміну від поліамідів, поліуретани є цілком нерозчинними у концентрованій хлоридній кислоті.

Поліакрилонітрил зазвичай одержують аніонною полімеризацією акрилонітрилу. Полімер являє собою порошок, нерозчинний у звичайних органічних розчинниках, проте здатний до плавлення із розкладом. Слабкі розчини лугів за кімнатної температури майже не впливають на поліакрилонітрил, однак зі зростанням рН та температури нітрильні групи починають поступово омилюватися. При цьому на першій стадії утворюється амід кислоти, а за умов подальшої дії лугу амідні групи частково перетворюються на карбоксильні. Те саме відбувається й під впливом мінеральних кислот:



Співполімери акрилонітрилу. Промислово доступними залишаються подвійні та потрійні співполімери акрилонітрилу, зокрема з бутадієном (нітрильний каучук), ізобутиленом, стиреном, естерами акрилової та метакрилової кислот, з акриламідом, вінілкарбазолом, метилвінілпіридином, вінілацетатом; вінілпіридином та акриловою кислотою, стиреном та метилметакрилатом, стиреном та бутадієном, метилакрилатом та метилметакрилатом. Розчинність поліакрилонітрилу та деяких його співполімерів наведено у табл. 3.8.

Таблиця 3.8. Розчинність поліакрилонітрилу та його співполімерів

№ з/п	Полімер			
	Розчинник	Поліакрилонітрил	Бутадієннітрильний	Стиреннітрильний
1	2	3	4	5
1.	Ацетон	н*	м/г	р
2.	Етилацетат		м/г	р
3.	Діоксан	н	м/г	р

1	2	3	4	5
4.	Бензен	н	м/г	м
5.	Дихлоретан	н	н	р
6.	Піридин		м/г	
7.	Етиловий спирт	н	н	н
8.	Діетиловий етер	н	н	н
9.	Хлороформ	н	–	р
10.	Тетрахлорметан	н	н	н
11.	<i>N,N</i> -Диметил- формаїд	р	–	–
12.	Петролейний ефір	н	–	н
13.	Тетрагідро- фуран	н	–	р
14.	Циклогексанон	р	–	р
15.	Метиленхлорид	р	–	–

*Умовні позначення: р – розчинний; м – малорозчинний; м/г – малорозчинний з утворенням гелю; н – нерозчинний.

Проба Берчфільда. Полімер піддають термічному розкладу, а утворені продукти уловлюють за допомогою спеціальних реактивних розчинів. Для цього близько 0,5 г подрібненого каучуку поміщають у пробірку, яку закривають пробкою із газовідвідною трубкою та нагрівають до початку розкладу. Після того, як у трубці з'явиться перша крапля відгону, її кінець занурюють у пробірку з 1,5–2 мл розчину 1²². Через 5–10 с, коли остаточно збереться наступна крапля відгону, кінець трубки переводять у пробірку із розчином 2²³ та знову збирають відгін. Коли температура пробірки зрівняється з кімнатною, її сильно струшують, щоб визначити, чи будуть краплі відгону тонути та яким є остаточне забарвлення розчину. Можливі результати реакції наведено у табл. 3.9.

Проба Вебера. Утворення характерного забарвлення засноване на реакції бромовання каучуку та фенолу. Для цього близько 0,05 г зразку

²² Для приготування розчину 1 з рН 4,7 при 25 °С та густиною 0,850 г/см³ розчиняють 0,5 г натрій цитрату, 1 г цитратної кислоти, 0,04 г тимолового синього та 0,12 г бромтимолового синього у 1 л етанолу та 210 мл води (колір розчину жовтий).

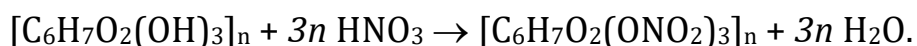
²³ Розчин 2 з рН 8,4 при 25 °С та густиною 0,890 г/см³ готують шляхом розчинення 2 г натрій цитрату та 0,01 г бромфенолового синього у 780 мл етанолу та 380 мл води (колір розчину синьо-фіолетовий).

поміщають у пробірку та додають 25–30 мл розчину бром у чотирихлористому карбоні з концентрацією 10%. Пробірку нагрівають на водяній бані з поступовим підвищенням температури та піддають кип'ятінню, поки не відбудеться остаточне видалення бром. Потім додають 5–10 мл розчину фенолу у CCl₄ з концентрацією 10% та продовжують нагрівати ще протягом 10 хв. Результати реакції представлено у табл. 3.9.

Таблиця 3.9. Якісні реакції каучуків за пробами Берчфільда та Вебера

№ з/п	Каучуки	Проба Берчфільда		Проба Вебера
		Розчин (1)	Розчин (2)	
1.	Натрій-бутадієновий	Жовта, крапля тоне	Синя, крапля тоне	Синя
2.	Бутадієн-стиреновий	Жовта, крапля тоне	Синя, крапля тоне	Жовта
3.	Бутадієн-нітрильний	Зелена, крапля тоне	Синя, крапля тоне	Забарвлення немає

Нітроцелюлоза утворюється за реакцією естерифікації, яку схематично можна зобразити у такому вигляді:



Нітроцелюлоза, в залежності від вмісту *Нітрогену*, відрізняється за розчинністю у різних розчинниках. При цьому найбільш універсальним з них є ацетон. Для визначення целюлози зазвичай застосовують пробу Моліша на вуглеводи.

Проба Моліша. До 5 мг зразку у пробірці додають 10 крапель етанолу, 2 краплі розчину α -нафтолу у хлороформі з концентрацією 10% та 1 мл концентрованої сульфатної кислоти з густиною не менше 1,84 г/см³. Останню додають у такий спосіб, щоб вона повільно стікала вниз по стінках нахиленої під кутом пробірки та утворювала нижній шар, не змішуваний із верхнім (водним) шаром. У присутності вуглеводів на межі поділу фаз через кілька секунд з'являється червоне кільце. За умов відстоювання або, навпаки, інтенсивного струшування розчин набуває темно-пурпурного забарвлення. Потім його розбавляють 5 мл холодної води. У присутності вуглеводів одразу ж випадає темно-фіолетовий осад, який при додаванні

NH_4OH набуває жовто-коричневого кольору. Нітроцелюлоза зазвичай дає зелене забарвлення. Систематичний аналіз полімерів цієї групи проводять за даними, наведеними у табл. 3.10.

Таблиця 3.10. Ідентифікація нітрогеновмісних полімерів

Якісна проба із лужним розчином фуксину (+): Поліуретани на основі естеру, поліаміди, поліакрилонітрил, співполімери акрилонітрилу, нітрат целюлози	
Ідентифікація за ІЧ-спектрами	
<i>Смуги поглинання, см⁻¹</i>	<i>Полімери</i>
1250	Поліуретани
1545, 1550, 1640, 2900, 3280	Поліаміди
2273	Поліакрилонітрил, співполімери акрилонітрилу
840, 1053, 1640	Нітрат целюлози
Якісна проба із лужним розчином фуксину (-): Карбамідно-, меламіно-, аніліноформальдегідні полімери, полііміди, поліуретани на основі етеру	
Ідентифікація за ІЧ-спектрами	
<i>Смуги поглинання, см⁻¹</i>	<i>Полімери</i>
1250, 1540, 1695	Поліуретани на основі етеру
1545, 1550, 1640, 2900, 3280	Полііміди
819, 1515, 3333	Аніліноформальдегідні полімери
813, 1010, 3330	Карбамідно-, меламіноформальдегідні полімери
Якісна реакція на карбамід	
<i>Позитивна (+)</i>	<i>Негативна (-)</i>
Карбамідно-формальдегідні полімери	Меламіноформальдегідні полімери

3.4. Полімери на основі фенолів

Серед представників цієї групи особливого значення набувають фенолоальдегідні та епоксидні полімери, а також поліфеніленоксиди, полікарбонати та полісульфони.

Фенолоальдегідні полімери одержують взаємодією фенолів із альдегідами у присутності кислотних та лужних каталізаторів. В залежності від хімічної будови мономерів, молярного співвідношення фенолу та альдегіду, а також характеру застосовуваного каталізатору можуть утворюватися як термопластичні (новолак), так й термореактивні (резол) полімери, причому перші одержують шляхом поліконденсації формальдегіду з три- та біфункціональними фенолами у присутності кислотних каталізаторів. В залежності від умов одержання, новолаки сильно різняться за своїм фракційним складом, середньою масою молекул та їх розгалуженістю. Полімери на основі фенолів відкривають за їх поведінкою у полум'ї, реакцією з фуксином, пробою Лібермана-Шторха-Моравського і за результатами реакцій Фукрі та Деніже.

Реакція Фукрі. Наважку зразку масою 1 г розчиняють у 100 мл концентрованої сульфатної кислоти, додають 1 мл розчину нітратної кислоти з концентрацією 63%, струшують та залишають на 5 хв. Після цього одержаний розчин виливають у 100 мл приготованого заздалегідь 1 н розчину NaOH та спостерігають за змінами, які відбуваються, порівнюючи результати з даними табл. 3.11.

Таблиця 3.11. Ідентифікація полімерів на основі фенолу за специфічними реакціями

№ з/п	Полімери	Проба Лібермана-Шторха-Моравського	Реакція Фукрі	Проба з реактивом Деніже	Проба на Сульфур
1.	Феноло-формальдегідні	+	-	-	-
2.	Поліфенілен-оксиди	+	-	-	-
3.	Епоксидні	+	+	+	-
4.	Полісульфони	-	-	-	+
5.	Полікарбонати	-	-	-	-

Проба з реактивом Деніже. Наважку зразку масою 1 г розчиняють у 100 мл концентрованої сульфатної кислоти, додають 5 мл реактиву

Деніже²⁴ та активно струшують. Протягом 30 хв спостерігають за змінами та порівнюють одержані результати з даними табл. 3.11.

Епоксидні полімери одержують під час взаємодії органічних сполук, що містять епоксидні групи, з фенолами, спиртами, карбоновими кислотами та амінами. Епоксидні полімери якісно відкривають за поведінкою у полум'ї, реакцією з фуксином, пробєю Лібермана-Шторха-Моравського та за допомогою специфічних реакцій.

Утворення ацетальдегіду. Фільтрувальний папір просочують сумішшю рівних об'ємів розчину морфоліну з концентрацією 20% та розчину натрій нітропрусиду (5%). Зразок полімеру нагрівають на гліцериновій бані до 240–250°C. Відкритий отвір пробірки накривають колом із приготованого паперу: у присутності ацетальдегіду з'являється інтенсивне синє забарвлення.

Реакція із *n*-фенілендіаміном. Зразок масою 0,5–1,0 г вносять у розчин, що містить 30 мг *n*-фенілендіаміну у 8 мл дистильованої води та кип'ятять протягом 3 хв. У присутності епоксидного полімеру з'являється рожеве забарвлення, що стає більш інтенсивним після витримання протягом 12 год за кімнатної температури.

Поліфеніленоксиди одержують методом окиснювальної дегідрополіконденсації 2,6-дизаміщених фенолів або із 2,6-дизаміщених *n*-галогенфенолів. Поліфеніленоксиди мають високу хімічну стійкість, яка зберігається й за умов підвищених температур. Якісно полімери цього типу відкривають за продуктами деструкції, у яких обов'язково присутній фенол та зазвичай відсутні альдегіди.

Полікарбонати є типовими поліестерами на основі ароматичних діоксисполук та карбонатної кислоти. В залежності від типу застосовуваної сировини, одержують різноманітні за своїм характером полімери. У

²⁴ Для приготування реактиву Деніже повільно доливають 10 мл концентрованої сульфатної кислоти у колбу з 50 мл дистильованої води та розчиняють в утвореному гарячому розчині 2,5 г HgO.

промисловості найбільш широкого застосування набув полікарбонат на основі дифенілолпропану. Останній являє собою тверду речовину, стійку до дії високих температур (200°C). Усі полікарбонати після плавлення та застигання перетворюються на прозорі склоподібні речовини, які не мають чіткої температури плавлення. Якісно їх визначають за реакціями, описаними раніше, зокрема для поліфеніленоксидів.

Реакція з хлороводнем. Вату із випарами піролізату, одержаного під час нагрівання зразку масою $0,1 \text{ г}$ у пробірці, поміщають в атмосферу хлороводню. За наявності полікарбонату вата набуває червоного забарвлення. Утворений барвник має низьку розчинність у метанолі.

Утворення карбон діоксиду. Спочатку здійснюють попереднє омилення полімеру, а при підкисленні утворених продуктів спостерігають за поступовим виділенням вуглекислого газу.

Полісульфони одержують шляхом поліконденсації солей лужних металів двохатомних фенолів із ароматичними дигалогенсульфонами. Полімерні ланцюги утворених продуктів містять у своєму складі місткову групу SO_2 .

Слід зауважити, що промислово доступними залишаються полісульфони, одержані на основі 2,2-ди-(n -оксифеніл)-пропану та ди-(n -хлорфеніл)сульфону. Ступінь полімеризації цих продуктів коливається від 60 до 120, що відповідає молекулярним масам полімерів 30–60 тис. Ароматичні полісульфони зазвичай є розчинними у хлороформі, метиленхлориді, хлорбензені, N,N -диметилформаміді, діоксані та тетрагідрофурані. Якісно їх відкривають за реакцією на феноли продуктів деструкції, а також перевіряють на присутність *Сульфору*.

В цілому, ідентифікацію полімерів цієї групи, як було зазначено раніше, здійснюють за розчинністю у різних типах розчинників (табл. 3.12), а також методами ІЧ-спектроскопії за положенням характеристичних смуг поглинання та їх інтенсивністю у коливальних спектрах (табл. 3.13).

**Таблиця 3.12. Ідентифікація полімерів на основі фенолу
за їх розчинністю у різних розчинниках**

№ з/п	Полімери	Ета- нол	Етил- ацетат	Метилен- хлорид	Хлоро- форм	Хлор- бензен	Ді- оксан
1.	Феноло- формальдегідні	+	+	-	-	-	+
2.	Поліфенілен- оксиди	-	-	+	+	+	+
3.	Епоксидні	+	+	+	+	+	+
4.	Полісульфони	-	-	+	+	+	+
5.	Полікарбонати	-	-	+	+	+	+

Таблиця 3.13. Ідентифікація полімерів на основі фенолу

Ідентифікація за ІЧ-спектрами	
<i>Смуги поглинання, см⁻¹</i>	<i>Полімери</i>
1042	Епоксидні полімери
760, 830	Полімер, одержаний на основі фенолоформальдегідних смол та епіхлоргідрину (ідентифікація за смугою поглинання 920 см⁻¹ та реакцією на фенол)
760, 830, 3330	Суміш фенолоформальдегідного та епоксидного полімерів (ідентифікація за кольоровими реакціями)
760, 830, 1042 (смуги відсутні)	Полікарбонати, полісульфони (ідентифікація за реакціями на Сульфур)

3.5. Полімери, що містять естерні групи

До полімерів, що містять естерні групи, відносять перш за все насичені (алкідні) та ненасичені поліестери, полікарбонати, полівінілацетат та співполімери на його основі, полівініловий спирт, що містить ацетатні групи, полімери та співполімери естерів акрилової й метакрилової кислот, естери целюлози. Загальною властивістю цього класу полімерів є розрив естерного зв'язку під впливом їдких лугів. Однак хімічна стійкість зв'язку -COO- у полімерах такого типу може суттєво відрізнитися та залежати від їх будови (табл. 3.14).

Таблиця 3.14. Будова полімерів, що містять естерні групи

№ з/п	Полімери	Формула
1	2	3
1.	Поліетиленфумарат	$[-CO(\text{транс-}CH=CH)COO(CH_2)_2O-]_n$
2.	Поліетиленмалеїнат	$[-CO(\text{цис-}CH=CH)COO(CH_2)_2O-]_n$
3.	Поліетиленадипінат	$[-CO(CH_2)_4COO(CH_2)_2O-]_n$
4.	Поліетиленсебацінат	$[-CO(CH_2)_8COO(CH_2)_2O-]_n$
5.	Поліетиленфталат	$[-CO(\text{орто-}C_6H_4)COO(CH_2)_2O-]_n$
6.	Поліетилентерефталат	$[-CO(\text{пара-}C_6H_4)COO(CH_2)_2O-]_n$
7.	Поліпропіленфталат	$[-CO(\text{орто-}C_6H_4)COOCH(CH_3)CH_2O-]_n$
8.	Полівінілацетат	$[-CH_2CH(OCOCH_3)-]_n$
9.	Поліакрилати	$[-CH_2CH(COOR)-]_n$
10.	Полівініловий спирт, що містить ацетатні групи	$[-CH_2CH(OH)CH_2CH(OCOCH_3)-]_n$ $[-CH_2CH(OH)-]_m$
11.	Поліметакрилати	$[-CH_2C(CH_3)(COOR)-]_n$
12.	Ацетат целюлози	$[-C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3-]_n$
13.	Ацетобутират целюлози	$[-C_6H_7O_2(OH)(OCOCH_3)(OCOC_3H_7)-]_n$
14.	Пропіонат целюлози	$[-C_6H_7O_2(OCOC_2H_5)_3-]_n$

Поліестери. Серед лінійних полімерів цього типу широкого практичного застосування набули представники, одержані на основі етилен- та діетиленгліколю й карбонових кислот: фталевої, адипінової, себацінової та терефталевої. Якісно поліестери відкривають за їх поведінкою у полум'ї, а також пробою Лібермана-Шторха-Моравського та реакцією із фуксином.

Відкриття поліестерів за визначенням кислот та гліколів. Наважку поліестеру масою 0,8–1,6 г поміщають у колбу ємністю 200 мл, додають 10 мл *n*-пропанолу (або 15 мл ізопропілового спирту) та точно 25 мл 1 *n* розчину КОН. Колбу з'єднують зі зворотним холодильником та кип'ятять протягом 10 хв. Потім доливають через верх холодильника 20–30 мл води, охолоджують та титрують 1 *n* розчином хлоридної кислоти з феноловим червоним до стійкого жовтого забарвлення (або із фенолфталейном до моменту знебарвлення).

Полівінілацетат одержують шляхом полімеризації відповідного мономеру. Слід зауважити, що під дією сильних кислот та лугів полімер

поступово розкладається. Відкривають полівінілацетат за його поведінкою у полум'ї, а також класичними методами аналізу.

Одержання полівінілового спирту. Полівінілацетат омилують спиртовим розчином КОН за температури 18–20°C. При цьому відділяється білий осад полівінілового спирту, який ідентифікують за реакціями полімерів першої аналітичної групи.

Естери целюлози одержують шляхом відповідної обробки бавовни або деревної целюлози індивідуальними ангідридами чи їх сумішами. Серед утворених похідних технічного значення набули ацетат, пропіонат, ацетобутират та ацетопропіонобутират целюлози, а також нітроцелюлоза та оксіяцетилцелюлоза. Якісно продукти такого типу традиційно відкривають за поведінкою у полум'ї, пробою Лібермана-Шторха-Моравського, а також реакцією із фуксином.

Реакція з йодом. Естери целюлози, окрім пропіонату, забарвлюються 0,01 н розчином йоду.

Реакція з сульфатною кислотою. При нагріванні ацетобутират-целюлози із розчином сульфатної кислоти (25%) виділяється масляна кислота, яку визначають за запахом та утворенням ацетооцтової кислоти. Під час взаємодії останньої з натрій нітропрусидом з'являється характерне рожеве або інтенсивно-червоне забарвлення. Загальну ідентифікацію полімерів п'ятої групи проводять за даними табл. 3.15.

Таблиця 3.15. Ідентифікація полімерів, що містять естерні групи

Омилення спиртовим розчином лугу при 20°C (+)	
Полівінілацетат, співполімери вінілацетату, полівініловий спирт з ацетатними групами	
Якісна реакція на полівініловий спирт	
<i>Позитивна (+)</i>	<i>Негативна (-)</i>
Полівінілацетат, полівініловий спирт з ацетатними групами	Співполімери вінілацетату з естерами малеїнової кислоти та ненасиченими кислотами

Визначення коефіцієнту омилення спиртовим розчином лугу при нагріванні	
<i>Коефіцієнт, мг/г</i>	<i>Полімер</i>
650	Полівінілацетат
< 650	Полівініловий спирт з ацетатними групами
Як при 20°C	Співполімери вінілацетату з ненасиченими кислотами
Більше, ніж при 20°C	Співполімери вінілацетату з естерами малеїнової кислоти
Омилення спиртовим розчином лугу при 20°C (-)	
Полімери на основі багатоосновних кислот та багатоатомних спиртів, полімери та співполімери на основі естерів акрилової й метакрилової кислот, естери целюлози	
<i>Омилюються при нагріванні (+)</i>	<i>Не омилюються при нагріванні (-)</i>
Полімери на основі багатоосновних кислот та багатоатомних спиртів, естери целюлози	Полімери та співполімери на основі естерів акрилової й метакрилової кислот
Ідентифікація за ІЧ-спектрами	
<i>Смуги поглинання, см⁻¹</i>	<i>Полімери</i>
700, 750	Співполімери на основі естерів акрилової й метакрилової кислот
	Омилення спирто-бензеновим розчином лугу
	<i>Омилюються (+)</i>
	<i>Не омилюються (-)</i>
	Співполімери на основі естерів акрилової кислоти
	Співполімери на основі естерів метакрилової кислоти
700, 750 (смуги відсутні)	Полімери на основі естерів акрилової й метакрилової кислот
	Омилення спирто-бензеновим розчином лугу
	<i>Омилюються (+)</i>
	<i>Не омилюються (-)</i>
	Полімери на основі естерів акрилової кислоти
	Полімери на основі естерів метакрилової кислоти

3.6. Полімери на основі етерів

Етерами називають високомолекулярні сполуки, що містять етерний зв'язок –СОС– у головному ланцюзі макромолекул. До полімерів цього типу відносять поліформальдегід, а також співполімери триоксану чи формальдегіду – етери полівінілового спирту, полівінілацеталі, етери целюлози, поліетиленоксид, що відноситься до першої з описаних аналітичних груп, а також пентапласт, який включено до другої з них.

Поліформальдегід утворюється шляхом полімеризації формальдегіду або його циклічного тримеру (триоксану). У полум'ї він згорає із запахом формальдегіду.

Реакція з лугом. Поліформальдегід, на відміну від його співполімерів із триоксаном, розкладається під дією розчину лугу з концентрацією 20%.

Етери полівінілового спирту одержують полімеризацією вінілових етерів, що містять алкільні та арильні фрагменти. Їх відкривають за реакцією Лібермана-Шторха-Моравського, а також під час взаємодії з йодидною кислотою.

Полівінілацеталі одержують шляхом гідролізу полівінілацетату до полівінілового спирту, який у подальшому взаємодіє з відповідним альдегідом. При цьому промислового значення набули полівінілформаль, полівінілетилаль та полівінілбутираль. Ці полімери утворюють характерне забарвлення за вже відомою пробою Лібермана-Шторха-Моравського та реакцією з йодом. При дії кислот полімери миттєво розкладаються з виділенням альдегідів. Ідентифікацію представників цієї групи здійснюють за даними табл. 3.16.

Таблиця 3.16. Ідентифікація полімерів на основі етерів

Реакція Моліша	
<i>Позитивна (+)</i>	<i>Негативна (-)</i>
Етил- та бензил-целюлоза	Поліформальдегід, співполімери формальдегіду, етери полівінілового спирту, полівінілацеталі
Розчинення у метиленхлориді	Реакція з розчином йоду

(+)	(-)	Позитивна (+)	Негативна (-)			
Етил-целюлоза	Бензил-целюлоза	Полівініл-ацеталі	Поліформальдегід, співполімери формальдегіду, етери полівінілового спирту			
			Розчинення в ацетоні			
			<i>Розчиняється (+)</i> <i>Не розчиняється (-)</i>			
			Етери полівінілового спирту		Поліформальдегід, співполімери формальдегіду	
					Розчинення у концентрованому розчині луку	
					(+)	(-)
		Поліформальдегід	Співполімери формальдегіду			

3.7. Полімери на основі вуглеводнів

На основі вуглеводнів аліфатичного та ароматичного ряду одержують поліетилен, поліпропілен, співполімери етилену з пропіленом, поліізобутилен, поліізопрен, співполімери ізобутилену з ізопреном, полібутадієн, полістирен, поліметилстирен, полідиметилстирен, співполімери стирену з β -вінілнафталеном, аценафтиленом, α -метилстиреном та бутадієном, ударостійкий полістирен та ін.

Поліетилен одержують із етилену у газовій фазі, в емульсії або у відповідному розчиннику методами радикальної та координаційної полімеризації. При цьому промислово доступними залишаються три різновиди поліетилену, а саме високого, низького та середнього тиску. Слід зауважити, що зазначені полімери у значній мірі відрізняються за своєю густиною. Поліетилен – це термопластичний полімер білого кольору з відносно високою твердістю та хімічною стійкістю. За відсутності нагрівання поліетилен не розчиняється у органічних розчинниках, однак вже при 100°C він може переходити у розчинений стан. Цьому сприяють

аліфатичні, ароматичні та хлоровані вуглеводні. Поліетилен відкривають за специфічною поведінкою у полум'ї та даними ІЧ-спектроскопії.

Поліпропілен одержують методом стереоспецифічної полімеризації пропілену. Його властивості у значній мірі визначаються регулярністю (тактичністю) макромолекул. З цієї точки зору значну зацікавленість становить полімер з молекулярною масою від 80 до 200 тис. При цьому вміст ізотактичної частини у ньому повинен становити не менше 80–95%. Відкривають поліпропілен за поведінкою у полум'ї та ІЧ-спектрами.

Співполімери етилену з пропіленом одержують сумісною полімеризацією відповідних мономерів із застосуванням координаційних каталізаторів, причому властивості утворюваних продуктів у значній мірі визначаються співвідношенням вихідних сполук. Їх ідентифікацію здійснюють так само, як й у випадку індивідуальних полімерів – поліетилену та поліпропілену.

Поліізобутилен одержують катіонною полімеризацією ізобутилену за умов низьких температур. Полімер являє собою каучукоподібний, еластичний матеріал. Слід зауважити, що поліізобутилен не підлягає процесам вулканізації, оскільки за своїм характером є насиченим полімером. Окрім якісних реакцій у полум'ї, його також ідентифікують за ІЧ-спектрами. Систематичний аналіз полімерів на основі вуглеводнів у цілому проводять за даними табл. 3.17.

Таблиця 3.17. Ідентифікація полімерів на основі вуглеводнів

Ідентифікація за ІЧ-спектрами	
<i>Смуги поглинання, см⁻¹</i>	<i>Полімери</i>
670–750, 970	Співполімери стирену із бутадієном
670–750, 850, 900	Полістирен, співполімери стирену із α -метилстиреном, β -вінілнафталеном, аценафтиленом
670–750	Полі- α -метилстирен
715, 1350, 1470, 2940	Поліетилен

Продовження табл. 3.17

<i>Смуги поглинання, см⁻¹</i>	<i>Полімери</i>
770, 840, 970, 1000, 1160, 1330, 1370	Поліпропілен
720, 1150	Співполімери етилену із пропіленом
950, 1000, 1235, 1370, 1390	Поліізобутилен, бутилкаучук
830, 1370	Полізопрен
970	<i>транс</i> -1,4-Полібутадиєн
960	1,2-Полібутадиєн
735	<i>цис</i> -1,4-Полібутадиєн

**ДОДАТОК 1. ХАРАКТЕРИСТИЧНІ СМУГИ ПОГЛИНАННЯ
ОКРЕМИХ КЛАСІВ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

Сполука	Частота, см ⁻¹	Інтенсивність	Віднесення та примітки	
1	2	3	4	
Алкани:	2975–2950	Сильна	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	
	2885–2860	Сильна	$\nu_s(\text{CH}_3)$ 2830–2815 (OCH ₃) 2820–2730 (NCH ₃)	
	1470–1435	Середня	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	
	1385–1370	Сильна	$\delta_s(\text{CH}_3)$, розщеплюється на дублет для гем- диметильної групи	
	2940–2915	Сильна	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	
	2870–2845	Сильна	$\nu_s(\text{CH}_2)$	
	1480–1440	Середня	$\delta(\text{CH}_2)$	
	750–720	Сильна	Маятникове коливання у ланцюгу (CH ₂) _n	
	2900–2880	Слабка	$\nu(\text{CH})$	
	1340	Слабка	$\delta(\text{CH})$	
Алкени: RCH=CH ₂	3095–3010	Середня	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	
	2975	Середня	$\nu_s(\text{CH}_2)$	
	1645–1640	Середня	$\nu(\text{C}=\text{C})$	
	995–985	Сильна	$\delta(\text{CH})$, неплоскі коливання	
	915–905	Сильна	$\delta(\text{CH}_2)$, неплоскі коливання	
	RR'C=CH ₂	3095–3075	Середня	$\nu(\text{CH}_2)$
		1660–1640	Середня	$\nu(\text{C}=\text{C})$
		895–885	Сильна	$\delta(\text{CH}_2)$, неплоскі коливання
	RCH=CHR' (цис-)	3040–3010	Середня	$\nu(\text{CH})$
		1665–1635	Середня	$\nu(\text{C}=\text{C})$
		730–665	Середня	$\delta(\text{CH})$, неплоскі коливання
	RCH=CHR' (транс-)	3040–3010	Середня	$\nu(\text{CH})$
		1675–1665	Середня	$\nu(\text{C}=\text{C})$
		980–960	Сильна	$\delta(\text{CH})$, неплоскі коливання
	RR'C=CHR''	3040–3010	Середня	$\nu(\text{CH})$
		1675–1665	Змінна	$\nu(\text{C}=\text{C})$
850–790		Сильна	$\delta(\text{CH})$, неплоскі коливання	
RR'C=CR''R''' Дієни	1690–1670	Слабка	$\nu(\text{C}=\text{C})$	
	1650		$\nu(\text{C}=\text{C})$	
	1600		$\nu(\text{C}=\text{C})$	
C=C-Ar	~1625	Сильна	$\nu(\text{C}=\text{C})$	
C=C-C=O	1660–1580	Сильна	$\nu(\text{C}=\text{C})$	

Сполука	Частота, см ⁻¹	Інтенсивність	Віднесення та примітки
1	2	3	4
Алкіни: RC≡CH RC≡CR'	3310-3300	Сильна	ν (CH)
	2140-2100	Слабка	ν (C≡C)
	2260-2190	Слабка	ν (C≡C)
Ароматичні сполуки: монозаміщені 1,2-дизаміщені 1,3-дизаміщені 1,4-дизаміщені та 1,2,3,4-тетра- заміщені 1,2,3- тризаміщені 1,2,4- тризаміщені 1,3,5- тризаміщені	3080-3030	Середня	ν (CH)
	1625-1575	Змінна	Коливання кільця
	1525-1475	Змінна	
	1465-1440	Змінна	
	1590-1575	Змінна	З'являється у спряжених системах
	770-730	Сильна	δ (CH), неплоскі коливання
	710-690	Сильна	
	770-735	Сильна	δ (CH), неплоскі коливання
	900-860	Середня	δ (CH), неплоскі коливання
	810-750	Сильна	
	725-680	Середня	
	860-800	Сильна	δ (CH), неплоскі коливання
	800-770	Сильна	δ (CH), неплоскі коливання
	720-685	Середня	
	860-800	Сильна	δ (CH), неплоскі коливання
900-860	Середня		
900-860	Середня	δ (CH), неплоскі коливання	
865-810	Сильна		
730-675	Сильна		
Спирти та феноли:	3670-3580	Змінна	ν (OH), вільна гідроксильна група, вузька смуга
	3550-3450	Змінна	ν (OH), міжмолекулярний водневий зв'язок у димерах, вузька смуга
	3400-3200	Сильна	ν (OH), міжмолекулярний водневий зв'язок полі-асоціатів, широка смуга
	3590-3420	Змінна	ν (OH), внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок, вузька смуга
	3200-2500	Слабка	ν (OH), хелати, дуже широка смуга
Альдегіди: RCHO C=C-CHO	1740-1720	Сильна	ν (C=O)
	1705-1685	Сильна	ν (C=O)

Сполука	Частота, см ⁻¹	Інтенсивність	Віднесення та примітки
1	2	3	4
Альдегіди: ArCHO	1715-1695	Сильна	ν (C=O)
	2880-2650	Середня	ν (CH), у всіх альдегідах, можуть бути дві смуги
Кетони: RCOR' C=C-COR C=C-CO-C=C Цикло- пентанони ArCOR ArCOAr CHal-COR COCH ₂ CO енольна форма кетонна форма	1725-1700	Сильна	ν (C=O)
	1695-1660	Сильна	ν (C=O)
	1670-1660	Сильна	ν (C=O)
	1750-1740	Сильна	ν (C=O)
	1700-1680	Сильна	ν (C=O)
	1670-1650	Сильна	ν (C=O)
	1745-1725	Сильна	ν (C=O)
	1640-1535	Сильна	ν (C=O)
	3200-2700	Змінна	ν (OH)
	~1720	Сильна	ν (C=O)
Кислоти: RCOON C=C-COON ArCOON CHal-COON Солі кислот	1725-1700	Сильна	ν (C=O)
	1715-1680	Сильна	ν (C=O)
	1700-1680	Сильна	ν (C=O)
	1740-1715	Сильна	ν (C=O)
	3300-2500	Змінна	ν (OH), у всіх кислотах, широка смуга
	1610-1550	Сильна	ν_{as} (COO-)
1420-1300	Середня	ν_s (COO-)	
Естери: RCOOR C=C-COOR та ArCOOR COO-C=C та COOAr	1750-1735	Сильна	ν (C=O)
	1730-1715	Сильна	ν (C=O)
	1800-1770	Сильна	ν (C=O)
Ангідриди: ациклічні, насичені ациклічні, спряжені з п'ятичленним циклом насичені, з п'ятичленним циклом ненасичені	1840-1800	Сильна	ν_{as} (C=O)
	1780-1740	Сильна	ν_s (C=O)
	1820-1780	Сильна	ν_{as} (C=O)
	1760-1720	Сильна	ν_s (C=O)
	1870-1830	Сильна	ν (C=O)
	1800-1760	Сильна	ν (C=O)
	1850-1810	Сильна	ν (C=O)
	1795-1740	Сильна	ν (C=O)

Сполука	Частота, см ⁻¹	Інтенсивність	Віднесення та примітки	
1	2	3	4	
Галоген-ангідриди: RCONal C=C-COHal	1815-1785 1800-1770	Сильна Сильна	ν (C=O) ν (C=O)	
Аміди кислот: RCONH ₂	3540-3200	Сильна	ν (NH ₂), дві смуги у розбавлених розчинах	
RCONHR'	1690-1650	Сильна	Смуга «Амід I»	
	1650-1590	Сильна	Смуга «Амід II»	
	3460-3100	Змінна	ν (NH), одна смуга у розбавлених розчинах	
RCONR ₂ '	1680-1630	Сильна	Смуга «Амід I»	
	1570-1510	Сильна	Смуга «Амід II»	
NHCONH	1670-1630	Сильна	Смуга «Амід I»	
CONHCO	1660	Сильна	Смуга «Амід I»	
Аміни: RNH ₂	1790-1720	Сильна		
	1720-1670	Сильна		
R ₂ NH	3500-3300	Змінна	ν (NH ₂), дві смуги у розбавлених розчинах ν_{as} та ν_s (NH ₂)	
	1650-1580	Змінна	δ (NH ₂), плоскі коливання	
	900-650	Середня	δ (NH ₂), неплоскі коливання	
RNH ₃ ⁺	3500-3300	Змінна	ν (NH), одна смуга у розбавлених розчинах	
	1650-1550	Слабка	δ (NH)	
R ₂ NH ₂ ⁺	3350-3150	Середня	ν (NH ₃ ⁺), широка смуга або група смуг	
	~1600	Середня	δ (NH ₃ ⁺)	
~1300	Середня			
R ₃ NH ⁺	2700-2250	Сильна	ν (NH ₂ ⁺)	
	1620-1560	Середня	δ (NH ₂ ⁺)	
Ненасичені нітрогеновмісні сполуки:	2700-2250	Середня	ν (NH ⁺)	
	R ₂ C=N	1690-1635	Змінна	ν (C=N)
	C=C-C=N	1665-1630	Змінна	ν (C=N)
	C=N у циклі	1660-1480	Змінна	
	RC≡N	2260-2240	Змінна	ν (C≡N)
	C=C-C≡N	2235-2215	Сильна	ν (C≡N)
	ArC≡N	2240-2220	Сильна	ν (C≡N)
ArN ⁺ ≡N	2300-2230	Сильна	ν (CN ₂)	

Сполука	Частота, см ⁻¹	Інтенсивність	Віднесення та примітки	
1	2	3	4	
Нітросполуки: RNO ₂	1565-1530	Сильна	ν_{as} (NO ₂)	
	1385-1340	Сильна	ν_s (NO ₂)	
C=C-NO ₂	1530-1510	Сильна	ν_{as} (NO ₂)	
	1360-1335	Сильна	ν_s (NO ₂)	
ArNO ₂	1550-1510	Сильна	ν_{as} (NO ₂)	
	1365-1335	Сильна	ν_s (NO ₂)	
	860-840	Сильна		
RONO ₂	750	Сильна		
	1655-1610	Сильна	ν_{as} (NO ₂)	
	1300-1255	Сильна	ν_s (NO ₂)	
Сульфуровмісні сполуки:				
	RSH	2590-2550	Слабка	ν (SH)
	R ₂ SO	1070-1030	Сильна	ν (SO)
	R ₂ SO ₂	1350-1300	Дуже сильна	ν_{as} (SO ₂)
		1160-1120	Дуже сильна	ν_s (SO ₂)
	RSO ₃ H	1260-1150	Сильна	ν_{as} (SO ₃)
		1080-1010	Сильна	ν_s (SO ₂)
		700-600	Сильна	
	RSO ₂ NR ₂	1370-1300	Сильна	ν_{as} (SO ₂)
		1180-1140	Сильна	ν_s (SO ₃)

ДОДАТОК 2. ХІМІЧНІ ЗСУВИ ПРОТОНІВ МОНОЗАМІЩЕНИХ МЕТИЛЬНОЇ, МЕТИЛЕНОВОЇ ТА МЕТИНОВОЇ ГРУП У ПМР-СПЕКТРАХ

Замісник (R)	Хімічні зсуви протонів (δ , м.д.)		
	CH ₃ R	CH ₂ R	CHR
1	2	3	4
-Si	0	1	
Алкіл	0,8-1,4	1,00-1,25	1,5-1,6
-C=C	1,5-2,1	1,8-2,3	2,8
-C=C-COR	1,9-2,1	2,4	
-Ar	2,1-2,5	2,5-3,0	2,7-2,9
-C≡N	2,0		
-COR (альдегіди, кетони, кислоти, естери, амід)	1,9-2,2	2,0-2,4	2,5-2,7
-CO-C=C, -COAr	1,8-2,7		
-SR	2,1	2,4	
-NR ₂	2,1-2,3	2,3-3,2	2,7-2,9
-NCOR, -NAr	2,8-3,1	3,2-3,4	

Замісник (R)	Хімічні зсуви протонів (δ , м.д.)		
	CH ₃ R	CH ₂ R	CHR
1	2	3	4
-OH	3,4	3,6	3,8
-OR	3,2-3,6	3,3-3,6	3,5-4,1
-OCOR, -OAr	3,6-4,0	3,9-4,3	4,8-5,1
-Cl	3,1	3,3-3,6	3,9-4,1
-Br	2,6	3,2-3,6	4,0-4,2
-I	2,1	3,0-3,2	4,2
-NO ₂	4,3	4,4	4,7

ДОДАТОК 3. ХІМІЧНІ ЗСУВИ ПРОТОНІВ РІЗНИХ ТИПІВ У ПМР-СПЕКТРАХ

Тип протона	Хімічний зсув (δ , м.д.)
1	2
-C \equiv CH	2,3-2,9
-C=CH ₂	4,6
-C=CH-R	5,1
-C=CH-COR (альдегіди, кетони, кислоти, естери)	5,7-6,0
-CH=C-OR	4,5-5,5
-C=CH-OR	6,2
Ar-C=CHR	5,3-5,4
Ar-CH=C-COR (альдегіди, кетони, кислоти, естери)	7,4-7,7
Ar-C=CH-COR (альдегіди, кетони, кислоти, естери)	6,3-7,0
ArHal	7,1-7,3
ArNR ₂	6,5
ArOR	6,8
ArNO ₂	7,7
ArCOR	7,5
RCHO	9,6-9,8
ArCHO	9,6-10,1
RCOOH	8,0-11,0
Ar-CH ₂ -Hal	4,4-4,5
Hal-CH ₂ -COR (альдегіди, кетони, кислоти, естери)	4,1-4,5
Ar-CH ₂ -NR ₂	3,1
Ar-CH ₂ -OR	4,5
Ar-CH ₂ -OCOR	5,3
Ar-CH ₂ -COR (альдегіди, кетони, кислоти, естери)	3,6-3,8
RCO-CH ₂ -COR (альдегіди, кетони, кислоти, естери)	3,3-3,6
C ₆ H _n R _{6-n}	6,6-7,1

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія: Підручник для студентів вищих навчальних закладів. К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2002. 544 с.:

Висвітлено найважливіші теоретичні положення органічної хімії, розглянуто основні класи органічних сполук, їх номенклатуру, ізомерію, хімічні властивості, методи добування та застосування у промисловості. Викладено теоретичні основи будови і реакційної здатності органічних сполук: електронна природа хімічного зв'язку, будова електронних оболонок і особливості хімічних зв'язків атома Карбону, взаємний вплив атомів у молекулах, механізми органічних реакцій тощо.

2. Братичак М.М., Сікорський Р.Т. Основи синтезу і реакційної здатності високомолекулярних сполук: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. Національний університет «Львівська політехніка», 2003. 340 с.:

Висвітлено засади синтезу і реакційної здатності високомолекулярних сполук, розглянуто різні типи і способи проведення полімеризації, визначено чинники впливу на проведення даного процесу. Проаналізовано особливості проведення радикальної (термічної, радіаційної) полімеризації, а також вплив кисню на дану полімеризацію. Запропоновано способи проведення поліконденсації в газовій фазі, розчині, емульсії, у твердому стані, на межі фаз.

3. Бухтіяров В.К., Заславський О.М. Хімія високомолекулярних сполук: Навчальний посібник. К.: НУБіП України, 2014. 500 с.:

Викладено основні теоретичні положення хімії високомолекулярних сполук – класифікація високомолекулярних сполук, у тому числі й природних, їх будова, методи одержання, фізичні та хімічні властивості та застосування в різних галузях сільського господарства, в медицині й харчовій промисловості.

4. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія, част. 1: Підручник. Видавничий центр «Київський університет», 1999. 143 с.:

Запропонований поглиблений курс полімерної хімії, що включає розділи з радикальної, іонної, координаційної полімеризації та поліконденсації.

5. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія, част. 2: Підручник. Видавничий центр «Київський університет», 2000. 160 с.:

Матеріал присвячений іонній полімеризації. *Стислий зміст:* 1. Аніонна полімеризація вінільних мономерів; 2. Катіонна полімеризація вінільних мономерів; 3. Іонна полімеризація сполук з кратним зв'язком між гетероатомами; 4. Іонна полімеризація гетероциклічних мономерів; 5. Координаційно-іонна полімеризація.

6. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія, част. 3: Підручник. Видавничий центр «Київський університет», 2002. 168 с.:

Подано в розширеному обсязі сучасний стан наук про поліконденсаційний метод синтезу полімерів. Розглянуто також реакції в ланцюгах та проблеми стабілізації полімерів. *Стислий зміст:* 1. Поліконденсаційний процес синтезу полімерів; 2. Способи проведення поліконденсації; 3. Виробництво полімерів методом поліконденсації; 4. Хімічні реакції полімерів.

7. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія: Підручник. Львів: Центр Європи, 2009. 868 с.:

У підручнику викладено теоретичні основи природи хімічного зв'язку, будови та реакційної здатності інтермедіатів і молекул, впливу електронних ефектів на перебіг хімічних реакцій. Значна увага приділена початковим положенням стереоізомерії, особливо енантіомерії, її зв'язку з реакційною здатністю сполук. Розглянуто механізми найважливіших реакцій і вплив різних чинників на їх перебіг залежно від природи реагенту і субстрату. Наведено відомості про кислотність та основність органічних

сполук, застосування сучасних спектральних методів їх аналізу, основи номенклатурних правил. Висвітлено найпоширеніші промислові та лабораторні методи одержання основних класів органічних сполук, їх фізичні та хімічні властивості і насамперед взаємозв'язок між стеричною, електронною будовою молекул та їх реакційною здатністю. Вказано галузі застосування окремих органічних сполук та розглянуто деякі питання їх впливу на екологію довкілля.

8. Мигалина Ю.В., Козарь О.П. Основи хімії та фізико-хімії полімерів: Підручник. К.: Кондор, 2010. 325 с.:

В підручнику викладені основи хімії, фізико-хімії і фізики високомолекулярних сполук, питання будови і синтезу полімерів, їх хімічного перетворення, розглядаються найважливіші представники більшості класів синтетичних і природних полімерних сполук, їх властивості і методи переробки, всебічно висвітлюються шляхи використання їх у народному господарстві. Особлива увага приділяється високомолекулярним сполукам, які використовуються у легкій промисловості. *Стислий зміст:* 1. Основи хімії та фізико-хімії полімерів; 2. Короткі відомості про окремі представники полімерів.

9. Нижник В.В., Нижник Т.Ю. Фізична хімія полімерів: Підручник. К.: Фітосоціоцентр, 2009. 424 с.:

Стислий зміст: 1. Однокомпонентні полімерні системи; 2. Будова, властивості та статистичні характеристики макромолекул; 3. Фізичні стани полімерів; 4. Структура та фазові перетворення полімерів у конденсованому стані; 5. Релаксаційні явища, стани рівноваги, фізико-механічні властивості; 6. Багатокомпонентні полімерні системи; 7. Розчини полімерів; 8. Наповнені полімерні композити; 9. Суміші полімерів; 10. Пластифікація полімерів.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....	4
1.1. Ідентифікація невідомої речовини.....	4
1.2. Якісний елементний аналіз.....	6
1.3. Відкриття функціональних груп.....	8
Дослід 1. Хлорангідриди кислот.....	10
Дослід 2. Алюміній хлорид з азоксибенzenом та хлороформом...11	11
Дослід 3. Розчин Бенедикта.....	13
Дослід 4. Бензенсульфохлорид.....	14
Дослід 5. Розчин бром у тетрахлорометані.....	17
Дослід 6. Бромна вода.....	19
Дослід 7. Церій(IV) нітрат.....	19
Дослід 8. 2,4-Динітрофенілгідразин.....	21
Дослід 9. Розчин Фелінга.....	21
Дослід 10. Розчин ферум(III) хлориду.....	22
Дослід 11. Комплексний ферум(III) тіоціанат.....	22
Дослід 12. Ферум(II) гідроксид.....	24
Дослід 13. Фуксиновий реактив на альдегіди.....	25
Дослід 14. Йодидна кислота.....	26
Дослід 15. Хлоридна кислота та цинк хлорид.....	28
Дослід 16. Гідрохлорид гідроксиламіну.....	30
Дослід 17. Йодатна кислота.....	32
Дослід 18. Сулема та натрій етилат.....	33
Дослід 19. Нікол(II) хлорид, карбон дисульфід та розчин амоніаку.....	34
Дослід 20. Нікол(II) хлорид та 5-нітросаліциловий альдегід.....	35
Дослід 21. Нітритна кислота.....	37

Дослід 22. Перйодатна кислота.....	38
Дослід 23. Фенілгідразин.....	39
Дослід 24. Розчин калій перманганату.....	41
Дослід 25. Спиртовий розчин аргентум(I) нітрату.....	45
Дослід 26. Металічний натрій.....	48
Дослід 27. Розчин натрій гідрогенсульфіту.....	50
Дослід 28. Розчин натрій гідроксиду.....	51
Дослід 29. Натрій гіпойодит.....	60
Дослід 30. Розчин натрій йодиду в ацетоні.....	62
Дослід 31. Димна сульфатна кислота.....	64
Дослід 32. Металічне олово та хлоридна кислота.....	65
Дослід 33. Реактив Толленса.....	65
Дослід 34. Леткість з водяною парою.....	66
Дослід 35. Коефіцієнти розподілу в системі «вода–етер».....	68
Дослід 36. Металічний цинк та амоній хлорид.....	69
1.4. Добування похідних.....	70
1.5. Спектральні методи ідентифікації.....	70
РОЗДІЛ 2. ПОПЕРЕДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРІВ.....	72
2.1. Зовнішній вигляд та фізичні властивості полімерів.....	72
2.2. Поведінка полімерів при внесенні у полум'я.....	77
2.3. Дослідження розчинності полімерів.....	79
2.4. Якісні реакції елементів.....	84
2.5. Якісні реакції полімерів.....	89
РОЗДІЛ 3. СИСТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ ПОЛІМЕРІВ	
ЗА АНАЛІТИЧНИМИ ГРУПАМИ.....	94
3.1. Водорозчинні полімери.....	95
3.1.1. Якісні реакції окремих представників.....	97

3.2. Галогеновмісні полімери.....	98
3.2.1. Одержання та властивості деяких представників.....	102
3.2.2. Якісні реакції галогеновмісних полімерів.....	103
3.2.3. Кількісне визначення галогенів.....	104
3.3. Нітрогеновмісні полімери.....	106
3.3.1. Одержання та властивості полімерів.....	106
3.4. Полімери на основі фенолів.....	112
3.5. Полімери, що містять естерні групи.....	116
3.6. Полімери на основі етерів.....	120
3.7. Полімери на основі вуглеводнів.....	121
ДОДАТКИ.....	124
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	130

Наукове видання

Андрій ТОКАР

**ДОВІДНИК З ФУНКЦІОНАЛЬНОГО
АНАЛІЗУ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
ОРГАНІЧНИХ СПЛУК ТА ПОЛІМЕРІВ**

Підписано до друку 14.06.2023.
Формат 60x84/16. Папір офсетний. Друк цифровий.
Ум. друк. арк. 8,02. Наклад 15 пр. Зам. № 98.

Видавництво та друкарня ПП «Ліра ЛТД».
вул. Наукова, 5, м. Дніпро, 49107.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої
справи до Державного реєстру видавців,
виготовлювачів та розповсюджувачів
видавничої продукції
ДК № 6042 від 26.02.2018.

dnipro.lira@gmail.com | +38 (067) 561-57-05 | lira.dp.ua