

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА**

**В. В. Карп'як, Р. Л. Мартяк**

**ЯКІСНИЙ ТА КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ**  
**ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

**для студентів хімічного факультету**

**ЛЬВІВ – 2018**

## ПЕРЕДМОВА

Проблема визначення структури невідомої речовини є однією з основних проблем органічної хімії. Належність органічної речовини до певного класу сполук і її будова встановлюються елементним і функціональним аналізом.

Якісний елементний аналіз є першим етапом у розв'язанні цієї проблеми. Він дає змогу з'ясувати, з яких елементів складається молекула, але не дає відповіді на питання про зв'язок між ними.

Кількісний елементний аналіз дає змогу визначити, в якому кількісному співвідношенні перебувають окремі атоми в молекулі. Встановивши молекулярну масу, можна вивести емпіричну формулу досліджуваної речовини.

Однак цих даних недостатньо для віднесення речовини до певного класу сполук. Виявити характер зв'язків між атомами в молекулі можна лише за допомогою функціонального аналізу, який полягає у визначенні окремих груп атомів, що мають специфічну реакційну здатність і називаються функціональними групами.

У функціональному аналізі можна застосовувати як хімічні, так і фізико-хімічні методи. Останні вимагають використання складної апаратури, тому їх частіше використовують у наукових лабораторіях. Для виявлення функціональних груп використовують реакції, під час яких відбувається розділення фаз (виділення газу, розшарування реакційної суміші, випадання осаду) або зміна забарвлення реакційної суміші. У зв'язку з тим, що реакцій, характерних лише для однієї функціональної групи, дуже мало, проводять кілька якісних реакцій для виявлення і підтвердження наявності певної функціональної групи.

Аналіз невідомої органічної сполуки повинен виконуватися за певною послідовністю:

1. Спочатку визначають чистоту і фізико-хімічні властивості речовини. Іноді за цими даними можна з'ясувати, до якого класу сполук належить аналізована речовина, і значно скоротити кількість наступних операцій.

2. Визначають якісний елементний склад. Відсутність того чи іншого елемента дає змогу не виявляти функціональні групи, що містять ці елементи.

3. Виявляють окремі функціональні групи і встановлюють клас, до якого належить аналізована речовина.

4. Перетворюють аналізовану речовину в найхарактерніші для неї похідні, за константами яких роблять висновок про точну будову речовини.

Результати усіх досліджень записують у журнал.

# ПОПЕРЕДНЄ ДОСЛІДЖЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ

Перш ніж приступити до аналізу, необхідно переконатися, чи досліджуваний зразок є чистою речовиною. З цією метою для твердих речовин визначають температуру плавлення, а для рідин – температуру кипіння, показник заломлення, густину. Якщо речовина забруднена (плавиться в інтервалі більше 2° або кипить в інтервалі більше 3°), її необхідно очистити – перегнати або перекристалізувати. Корисну інформацію щодо чистоти речовини можна почерпнути з результатів її тонкошарової хроматографії.

Аналіз починають з дослідження зовнішнього вигляду речовини, її агрегатного стану, кольору, запаху, проб на прожарювання і розчинність.

Багато органічних речовин мають специфічний запах, за яким іноді можна легко визначити, до якого класу належить сполука (спирти, естери, аміни, меркаптани тощо).

Якщо речовина тверда, то описують, яка вона: кристалічна (голки, пластинки, призми тощо), мікрокристалічна чи аморфна. Інформація про колір, незважаючи на суб'єктивність та умовність цього визначення, може бути дуже корисною під час аналізу речовин. До забарвлених речовин належать хінони, азо-, нітросо- і нітропохідні, деякі полігалогенопохідні, речовини зі спряженими зв'язками. Спостерігають, чи зберігається забарвлення після проведення перекристалізації чи перегонки, тобто чи властиве воно речовині, чи спричинене домішками.

## Прожарювання досліджуваної речовини

Невелику кількість речовини (0,1 г або 0,1 мл) поміщають на кришечку тигля (тверду – на кінчик шпателя) і обережно вносять у верхню або бічну частину безбарвного полум'я газового пальника, поступово переміщуючи її у більш гарячу частину полум'я. При цьому стежать за змінами речовини: плавленням, розкладом, горінням, кольором полум'я, запахом. Якщо речовина горить майже безбарвним полум'ям, це свідчить про наявність у ній оксигеновмісних функціональних груп. Жовте (кіптяве) полум'я характерне для сполук, до складу яких входить багато карбону (ароматичні і ацетиленові вуглеводні). Якщо речовина не повністю згоряє, то залишок прожарюють і аналізують неорганічну речовину, яка утворилася, розчинивши її у воді (проба на індикатор, реакція на наявність карбонату). Якщо залишок є оксидом, карбонатом металу або сульфідом, то речовина, яку аналізують, може бути сіллю кислоти, фенолятом або сіллю сульфокислоти, гідросульфідною похідною альдегіду або кетону. Сульфуровмісні речовини розпізнають за запахом сульфур(IV) оксиду.

## Визначення розчинності досліджуваної речовини

Визначення розчинності речовини в різних розчинниках допомагає зробити висновок про наявність у ній тих або інших функціональних груп, підібрати розчинник для перекристалізації (подібне розчиняється в подібному). Розчинність доцільно досліджувати у таких розчинниках і рідинах: воді, 5 % розчинах натрій гідроксиду, натрій гідрокарбонату і хлоридної кислоти, концентрованої сульфатній кислоті, діетиловому етері.

У пробірку вносять одну краплю рідкої або 0,01 г твердої речовини і додають краплинами 0,2 мл розчинника, збовтуючи при цьому вміст пробірки. Якщо сполука повністю розчиняється, її вважають розчинною. Якщо речовина погано розчиняється або не розчиняється за кімнатної температури, її нагрівають до кипіння.

Під час дослідження розчинності у воді водний розчин або суспензію необхідно перевірити на лакмус і фенолфталеїн (або універсальний індикатор), бо таким способом можна встановити речовини кислотного, основного і нейтрального характеру. Під час визначення розчинності в кислоті або лузі не використовують нагрівання, тому що при цьому можуть відбуватися хімічні реакції (гідроліз, конденсація тощо). Час на розчинення не повинен перевищувати 2–3 хв.

Із спостережень за розчиненням речовини в холодній або гарячій воді з подальшою пробою на індикатор можна зробити такі висновки:

1. Якщо речовини не розчиняються у воді, то це можуть бути вуглеводні, вищі спирти, етери, естери, нецукроподібні вуглеводи, галогенопохідні.

2. Якщо речовини розчиняються у воді, індикатором виявляють середовище:

а) слабо- або сильнокисле – феноли, кислоти, гідроксикислоти, амінодикарбонові кислоти;

б) нейтральне – нижчі спирти, альдегіди, кетони, цукроподібні вуглеводи, багатоатомні спирти, нейтральні амінокислоти;

в) слаболужне або лужне – аміни, діамінокарбонові кислоти, аміноспирти, сечовина.

За розчинністю у воді та діетиловому етері органічні сполуки можна поділити на чотири групи:

1. В етері розчинні, а у воді нерозчинні або важкорозчинні: вуглеводні, галогенопохідні, вищі спирти, карбонільні сполуки, аміни, карбонові кислоти та їхні похідні, феноли, етери, естери.

2. У воді розчинні, а в етері нерозчинні або важкорозчинні: амідні кислот, солі, нижчі гідроксикислоти.

3. Розчинні у воді і етері: нижчі карбонільні сполуки, гідроксисполуки аліфатичного ряду, аліфатичні нітрили, карбонові кислоти, гідроксикислоти, феноли, аміни.

4. Важкорозчинні у воді і етері: високомолекулярні сполуки, висококонденсовані вуглеводні.

Такі сполуки, як ангідриди і галогенангідриди кислот, які взаємодіють з водою, можна ідентифікувати за продуктами реакції і віднести до однієї з чотирьох груп.

У розведеній хлоридній кислоті розчиняються всі речовини, розчинні у воді (група 2 і 3), і речовини основного характеру (аміни). Деякі оксигеновмісні сполуки (наприклад, етери, спирти, естери) розчиняються в хлоридній кислоті, утворюючи оксонієві солі.

У розведеному розчині натрій гідрокарбонату розчиняються всі сильнокислі речовини (карбонові кислоти). У розведеному розчині натрій гідроксиду розчинні феноли, єноли, нітросполуки, естери, ангідриди та галогенангідриди кислот.

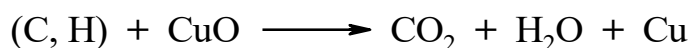
# ЯКІСНИЙ ЕЛЕМЕНТНИЙ АНАЛІЗ

## Виявлення карбону і гідрогену

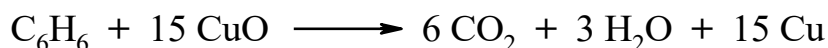
Для того, щоб визначити, чи належить дана речовина до органічних сполук чи неорганічних, необхідно насамперед встановити наявність у ній карбону. Найпростішою пробою, яка дає змогу виявити карбон в органічних сполуках, є прожарювання, внаслідок чого органічні речовини чорніють, обвуглюються.

Однак проба на обвуглення не є універсальною. Обвуглення може і не відбутися, якщо речовини леткі і під час нагрівання випаровуються раніше, ніж встигають обвуглитися, наприклад, нижчі спирти, етери тощо. У цьому випадку для виявлення карбону, а також гідрогену, досліджувану речовину змішують з порошком купрум(II) оксиду та прожарюють. Цим способом можна досліджувати органічні сполуки незалежно від їхнього агрегатного стану.

Під час спалювання органічної сполуки з купрум(II) оксидом весь карбон, який міститься у речовині, перетворюється у вуглекислий газ, а гідроген – у воду. Купрум(II) оксид при цьому відновлюється до металічної міді:



У випадку бензену отримаємо таке рівняння реакції:



Вуглекислий газ визначають за помутнінням баритової або вапняної води: утворюється нерозчинний барій або кальцій карбонат. Утворення води визначають за появою крапель на холодних стінках пробірки, а також за посинінням білого порошку безводного купрум(II) сульфату внаслідок утворення кристалогідрату  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .

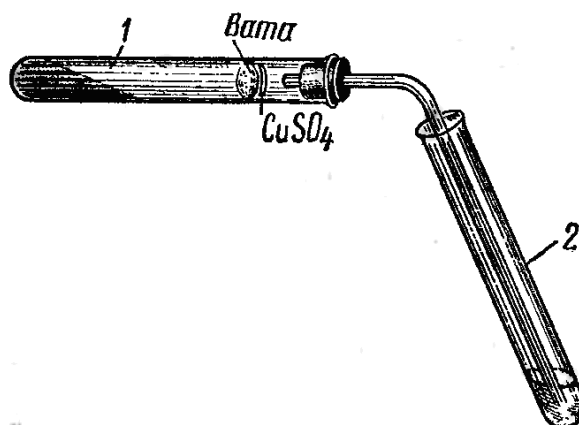
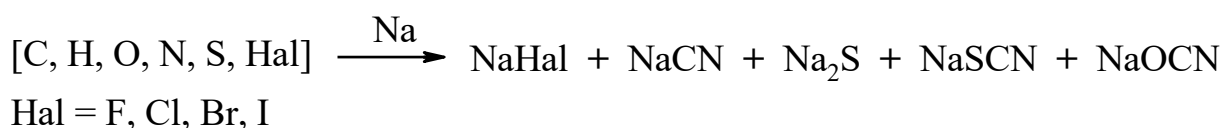


Рис. 1. Прилад для одночасного виявлення карбону і гідрогену в органічних сполуках: 1 – суха пробірка із сумішшю досліджуваної речовини та купрум(II) оксиду; 2 – пробірка з вапняною водою.

**Виконання досліду.** У суху пробірку поміщають 0,1–0,2 г досліджуваної речовини, 1–2 г купрум(II) оксиду і старанно перемішують. У верхню частину пробірки кладуть невеликий шматочок вати, на який насипають тонкий шар безводного купрум(II) сульфату. Пробірку закривають корком з газовідвідною трубкою і закріплюють похило у лапці штатива. Край газовідвідної трубки поміщають у іншу пробірку, в яку налито 1 мл прозорої баритової або вапняної води, так, щоб трубка була занурена у розчин. Пробірку з досліджуваною речовиною нагрівають і спостерігають за змінами, які відбуваються.

### Розклад досліджуваної речовини за методом Лассеня



**Виконання досліду.** Дослід проводять у витяжній шафі за склом або в захисних окулярах. У невелику суху пробірку поміщають приблизно 50–100 мг досліджуваної речовини. Кусочок металічного натрію завбільшки з півгорошини, заздалегідь очищеного від оксидної плівки і висушеного фільтрувальним папером, розміщують на стінці цієї ж пробірки над досліджуваною речовиною. Пробірку, нахилену майже горизонтально, обережно нагрівають у невеликому полум'ї пальника, спочатку верхню частину, а потім поступово переміщують полум'я в нижню її частину. Коли натрій розплавиться і потрапить на речовину, розпочнеться бурхлива реакція, яка часто супроводжується спалахом та обугленням речовини. Після завершення реакції нижню частину пробірки нагрівають дочервона і швидко вносять у фарфорову чашку з 15 мл дистильованої води. Пробірка при цьому тріскається, і реакційна суміш розчиняється у воді (Обережно! Може відбутися легкий вибух, якщо натрій не повністю прореагував). Якщо пробірка не розтріснулася, її розбивають легким постукуванням по дну фарфорової чашки. Чорні шматочки золи для кращого розчинення солей подрібнюють, розчин нагрівають, фільтрують і одержаний фільтрат використовують для подальших досліджень (визначення сульфуру, нітрогену, галогенів). За потреби об'єм фільтрату можна збільшити, додавши до нього ще певну кількість дистильованої води.

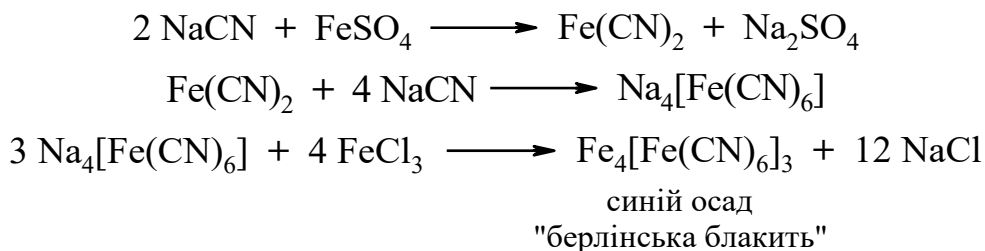
Під час дії металічного натрію на деякі речовини (нітроетан, органічні азиди, діазоестери, солі діазонію, полігалогенопохідні –  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ) можливий вибух.

Якщо при сплавленні речовини з натрієм відбувається занадто бурхлива реакція чи вибух, то близько 0,5 г досліджуваної речовини попередньо відновлюють у результаті легкого кип'ятіння з 5 мл льодяної оцтової кислоти і 0,5 г цинкового пилу (обережно!). Після розчинення більшої частини цинкового пилу суміш випарюють до сухого залишку, який далі розкладають, сплавляючи з натрієм за наведеною вище методикою.



## Визначення нітрогену

а) Утворення “берлінської блакиті”. У пробірку поміщають 3–5 мл розчину, отриманого після розкладу досліджуваної речовини з натрієм, і додають 3–5 крапель свіжоприготовленого 10 % розчину ферум(II) сульфату та 2–3 краплини 10 % розчину ферум(III) хлориду. Індикаторним папірцем перевіряють рН розчину. Середовище повинно бути лужним, якщо  $\text{pH} < 7$ , додають ще декілька крапель розчину лугу. Вміст пробірки швидко нагрівають до кипіння і після охолодження підкислюють розведеною хлоридною кислотою до кислої реакції на лакмус. Якщо досліджувана речовина містить нітроген, то утворюється синій осад “берлінської блакиті”. За наявності малого вмісту нітрогену розчин після підкислення забарвлюється в зелений колір, а синій осад починає утворюватися лише через декілька годин. У цьому випадку розчин доцільно профільтрувати. Синій наліт на фільтрі свідчить про наявність нітрогену в пробі. Якщо речовина не містить нітрогену, забарвлення розчину жовте. Реакція дуже чутлива.



Проба може дати помилковий результат, якщо речовини під час розкладу з натрієм легко втрачають нітроген (діазосполуки), а також у разі сполук з високим вмістом сульфуру, які в умовах досліду будуть утворювати в основному ферум(II) тіоціанат. Тому, якщо відомо, що речовина містить сульфур, найдоцільніше спочатку перевести сульфід-іони за допомогою розчину  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  у плюмбум(II) сульфід, осад відокремити за допомогою центрифугування або фільтрування, а з фільтратом провести визначення нітрогену за наведеною вище методикою.

б) Реакція з *n*-нітробензальдегідом і *o*-динітробенzenом. У невелику пробірку вносять 1 мл розчину *n*-нітробензальдегіду, 1 мл розчину *o*-динітробензену і 2 краплі розчину натрій гідроксиду. Після цього додають 2 краплі фільтрату, одержаного після розкладу речовини з натрієм. За наявності в досліджуваному розчині ціанід-іонів утворюється сполука, забарвлена в інтенсивне пурпурово-синє забарвлення. Жовте чи коричневе забарвлення свідчить про відсутність іонів  $\text{CN}^-$  і відповідно нітрогену у досліджуваній сполуці. Ця реакція на нітроген значно чутливіша, ніж реакція утворення берлінської блакиті чи турнбулевої сині.



визначити природу галогену, а також неможливо за її допомогою відкрити фтор, оскільки фториди купруму нелеткі.

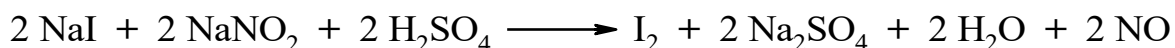
Ця реакція є надзвичайно чутливою. Однак зеленого забарвлення полум'я можуть надавати не тільки галогенопохідні, а й деякі нітрогеновмісні сполуки (похідні піридину, хіноліну, карбамід тощо). Необхідно також враховувати, що леткі сполуки можуть випаруватися з поверхні дротини ще до її розігріву. В цьому разі проба Бейльштейна буде негативною.

**б) Утворення галогенідів аргентуму.** Декілька мілілітрів розчину, одержаного при розкладі досліджуваної речовини натрієм, підкислюють розведеною нітратною кислотою і кип'ятять декілька хвилин (тяга!) для видалення синильної кислоти чи сірководню, які можуть бути в розчині, якщо речовина містить нітроген чи сульфур. Якщо при цьому утворюється осад кремнієвої кислоти (у разі взаємодії скла з розплавленим натрієм може утворитися натрій силікат, з розчину якого після додавання кислоти висаджується  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), розчин потрібно профільтрувати і надалі використовувати чистий фільтрат. Після цього додають декілька крапель 0,1 М розчину аргентум нітрату. Утворення білого чи жовтуватого осаду свідчить про наявність у досліджуваній речовині хлору, бромов чи йоду ( $\text{AgCl}$  – білий осад,  $\text{AgBr}$  – блідо-жовтий,  $\text{AgI}$  – жовтий,  $\text{AgF}$  – легкокорозчинний у даних умовах). Якщо при цьому відбувається лише незначне помутніння розчину, то причиною цього є скоріш за все наявність домішок галогенів у реактивах чи склі пробірки, яка використовувалась для проведення реакції з натрієм.

Якщо в досліджуваній сполуці одночасно наявні різні за природою галогени, реакція з аргентум нітратом не дає однозначних результатів (важко встановити забарвлення осаду аргентум галогеніду), слід провести додаткові реакції, наведені нижче.

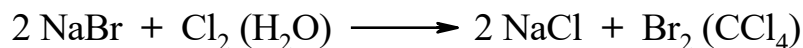
**в) Визначення хлору, бромов, йоду за їх одночасної наявності.** Близько 5 мл фільтрату, отриманого після розкладу досліджуваної речовини натрієм, підкислюють 10 % сульфатною кислотою і в разі наявності в досліджуваній речовині нітрогену чи сульфур кип'ятять декілька хвилин для видалення з реакційної суміші синильної кислоти та сірководню (тяга!).

Для встановлення природи галогену у пробірку до 1 мл охолодженого розчину додають 0,5 мл тетрахлорометану (або хлороформу), декілька крапель розчину  $\text{NaNO}_2$  і суміш струшують. Фіолетове забарвлення шару органічного розчинника вказує на наявність йоду в досліджуваній сполуці.



Для виявлення бромов забарвлений органічний шар відокремлюють за допомогою ділильної лійки (якщо йод не виявлено, то відокремлювати  $\text{CCl}_4$  не потрібно), водний шар кип'ятять упродовж 1 хв, охолоджують, додають декілька крапель свіжоприготовленої хлорної води або розчину натрій

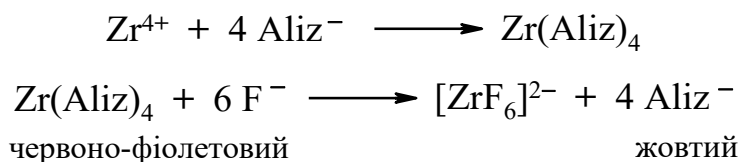
гіпохлориту (NaClO) і знову струшують з 0,5 мл CCl<sub>4</sub>. Коричневе забарвлення шару органічного розчинника вказує на наявність бром у досліджуваній сполуці.



У тому випадку, коли в досліджуваній речовині виявлено йод чи бром, необхідно провести додатковий тест на наявність хлору.

Розчин, що залишився після проведення проб на йод і бром, розводять дистильованою водою до об'єму 30 мл, додають 1 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і 0,25 г калій персульфату (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Суміш кип'яють упродовж 5 хв і після охолодження додають розчин аргентум нітрату. Утворення білого осаду свідчить про наявність хлору.

**г) Визначення фтору.** Близько 2 мл розчину, одержаного після розкладу органічної речовини натрієм, підкислюють оцтовою кислотою і кип'яють упродовж декількох хвилин. Після охолодження одну краплю розчину поміщають на алізарин-цирконієвий індикаторний папірець. Зміна червоного забарвлення папірця на жовте свідчить про наявність фтору. Метод ґрунтується на тому, що в розчинах мінеральних кислот солі цирконію утворюють з алізарином червоно-фіолетове забарвлення, яке змінюється на жовте (колір алізарину в кислому середовищі) під час додавання надлишку фториду, який зв'язує іони цирконію в гексафторцирконієвий комплекс.



**Індикаторний папір.** Готують розчин, який складається з 3 мл 1 % розчину алізарину в етанолі і 2 мл 0,4 % розчину цирконій(IV) хлориду чи нітрату. Отриманим розчином обробляють смужки фільтрувального паперу. Забарвлені в червоний колір смужки висушують, а безпосередньо перед використанням змочують краплею 50 % оцтової кислоти.

Виявленню фтору можуть заважати великі кількості сульфатів, тіосульфатів, фосфатів, арсенатів і оксалатів, які дають аналогічне забарвлення.

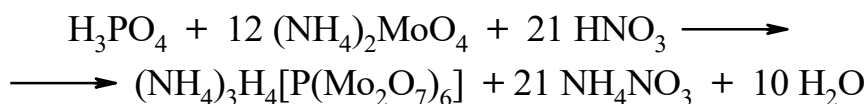
## Визначення фосфору

В окремих випадках може виникнути потреба проаналізувати невідому речовину на вміст фосфору, оскільки до складу багатьох гербіцидів, інсектицидів, деяких лікарських препаратів входять фосфорорганічні сполуки. В літературі наводяться способи розкладу аналізованих зразків за допомогою

різних реагентів, однак для відкриття фосфору можна застосувати і класичний метод розкладу речовини з натрієм.

До 1 мл фільтрату, отриманого після розкладу досліджуваної речовини з натрієм, додають 4–5 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$  і кип'яють (обережно!) у пробірці під тягою упродовж 1–2 хв. При цьому з реакційної суміші видаляються іони хлору (у вигляді  $\text{HCl}$ ), що заважають визначенню фосфатів, а також відбувається окиснення відновників ( $\text{S}^{2-}$  та ін.), які відновлюють іони  $\text{MoO}_4^{2-}$  до нижчих ступенів окиснення, внаслідок чого розчин забарвлюється в синій колір. За відсутності хлорид-іонів та відновників кип'ятіння можна не проводити.

Після охолодження до суміші додають 8 мл розчину амоній молібдату і нагрівають до 40–50 °С. За наявності фосфору майже одразу утворюється жовтий осад амоній фосформолібдату  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  (реакції заважає арсен).



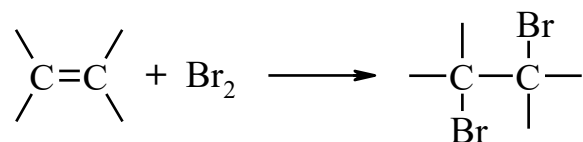
Розчин молібдату амонію  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  готують, змішуючи 100 мл 5 % водного розчину молібдату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  зі 100 мл 10 н. розчину хімічно чистої сульфатної кислоти.

# ЯКІСНИЙ ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ АНАЛІЗ

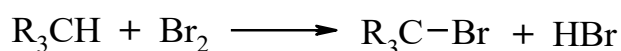
## Якісні реакції алкенів та дієнів

### Реакція з бромом.

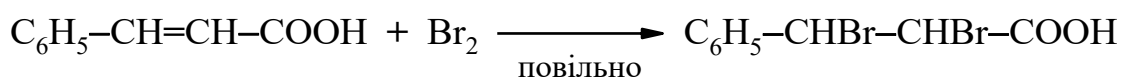
Більшість сполук, які містять кратний зв'язок (подвійний, потрійний або їхнє поєднання), легко приєднують бром, унаслідок чого настає знебарвлення розчину бромю:



Реакцію проводять у тетрахлорометані або оцтовій кислоті. Тетрахлорометан – зручніший розчинник, оскільки він добре розчиняє бром, але не розчиняє гідроген бромід. Це важливо тому, що деякі сполуки взаємодіють з бромом, знебарвлюючи його, проте при цьому відбувається реакція заміщення, а не приєднання. До таких сполук належать феноли, єноли, ароматичні аміни, аліфатичні вуглеводні з третинним атомом карбону, наприклад:



Реакція з бромом може призвести до хибних висновків також і тому, що не всі алкени здатні приєднувати бром, наприклад, 1,2-дибromo-1,2-дифенілетен  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CBr}=\text{CBrC}_6\text{H}_5$  чи тетрафенілетен  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Якщо біля кратного зв'язку знаходяться електроніоакцепторні групи (корична кислота), такі сполуки можуть приєднувати бром досить повільно:

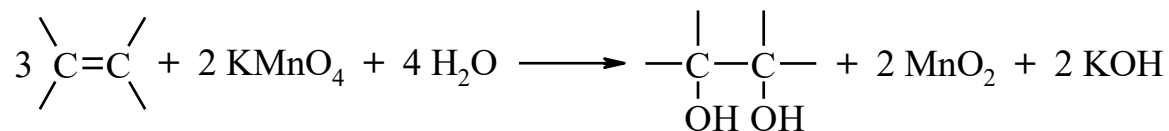


**Реактив.** Розчиняють 5 г (1,6 мл) бромю в 60 мл безводного тетрахлорометану.

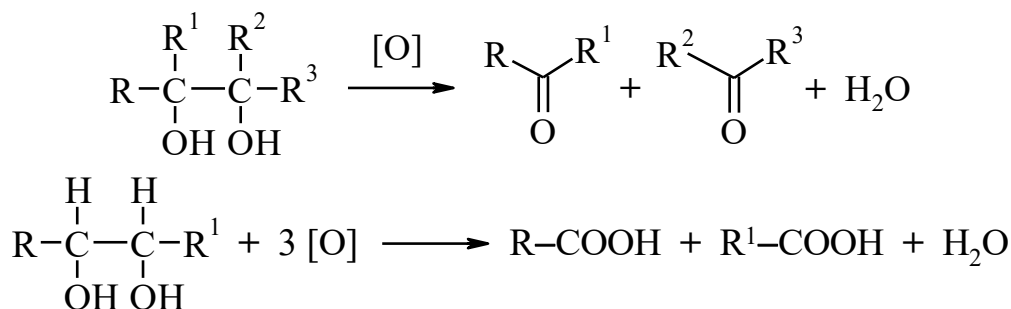
**Виконання реакції.** У сухій пробірці розчиняють 0,1 г твердої або 0,2 мл рідкої досліджуваної речовини у 2–3 мл тетрахлорометану. До цього розчину, перемішуючи, додають краплями 5 % розчин бромю в тетрахлорометані (3–5 крапель). Проба вважається позитивною, якщо забарвлення бромю зникає швидко і не спостерігається виділення гідроген броміду (не відчувається запах, відсутня кисла реакція змоченого водою індикаторного папірця).

### Реакція з калій перманганатом (проба Вагнера).

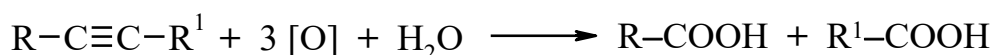
Розведений розчин калій перманганату в нейтральному чи слабколужному середовищі окиснює ненасичені сполуки, при цьому спостерігається знебарвлення рожево-фіолетового розчину перманганату і поява бурого осаду манган(IV) оксиду:



Реакція зупиняється на стадії утворення гліколів лише за умови її проведення в нейтральному чи слабколужному розчині під час охолодження. За кімнатної температури, а особливо під час нагрівання, легко відбувається розрив зв'язку між атомами карбону, що містять гідроксильні групи і утворюються кетони або карбонові кислоти:



Ацетиленові зв'язки під час окиснення також розщеплюються, внаслідок чого утворюються кислоти:



Іноді манган(IV) оксид в осад може і не випасти, відбувається лише перехід фіолетового забарвлення розчину у червонувато-буре.

Проба Вагнера універсальніша, ніж реакція з бромом, проте деякі сполуки, наприклад первинні та вторинні спирти, альдегіди, тіоспірти, тіокетони, ароматичні аміни, феноли відновлюють (знебарвлюють) перманганат-іони. Реакція у цих випадках, щоправда, проходить повільніше, ніж з алкенами.

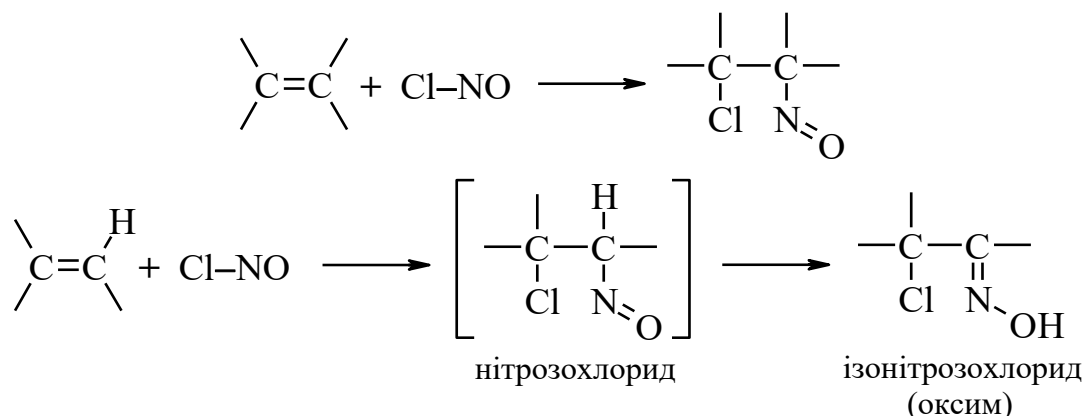
Зазвичай реакцію проводять у водному розчині, однак, якщо досліджувана речовина нерозчинна у воді, то використовують піридин, ацетон, оцтову кислоту, бензен. Важливе значення при цьому має проведення паралельного досліду з розчинником без речовини.

**Виконання реакції.** У пробірку з розчином 0,1 г або 0,2 мл досліджуваної речовини у 2–3 мл розчинника (вода, ацетон чи піридин) додають 1 мл 5 % розчину соди. Пробірку охолоджують водою з льодом, після чого прикапують при струшуванні 1 % розчин калій перманганату. За наявності в досліджуваній

речовині кратних зв'язків відбувається швидке знебарвлення розчину перманганату і випадання бурого осаду  $MnO_2$ .

### Взаємодія з нітрозилхлоридом.

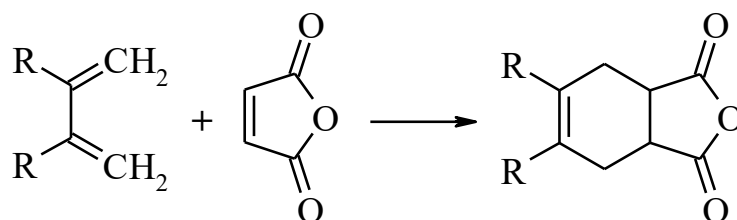
Ненасичені вуглеводні ряду етилену, а також їхні похідні, утворюють продукти приєднання з нітрозилхлоридом, які найчастіше можна виділити у твердому стані. Якщо біля атома карбону, зв'язаного з нітрозогрупою, знаходиться атом гідрогену, то легко відбувається ізомеризація в ізонітрозосполуку (оксим):



**Виконання реакції.** Невелику кількість досліджуваного алкену розчиняють у 5 мл льодяної оцтової кислоти, додають приблизно подвійну кількість аміль- чи етилнітриду і суміш охолоджують. Перемішуючи, прикапають суміш з 5 мл концентрованої хлоридної кислоти і 5 мл льодяної оцтової кислоти. Після цього додають ще 5 мл етанолу. Через деякий час утворюються кристали нітрозохлориду, які відфільтровують, промивають спиртом, висушують на повітрі і визначають їхню температуру плавлення.

### Реакція з малеїновим ангідридом.

Для визначення дієнових вуглеводнів, які містять спряжену систему подвійних зв'язків, можна використовувати реакцію дієнового синтезу з малеїновим ангідридом:



Якщо проба позитивна, утворюється кристалічний продукт циклоприєднання. У деяких випадках приєднання малеїнового ангідриду до спряженого дієну відбувається вже під час змішування реагентів за кімнатної температури, в інших випадках речовини необхідно попередньо розчинити у

відповідному розчиннику, наприклад, у діетиловому етері, ацетоні, бензені, оцтовій кислоті тощо, і деякий час витримувати, нагріваючи суміш.

**Виконання реакції.** У невеликій круглодонній колбі, до якої приєднано зворотний холодильник, вносять 0,3–0,5 г малеїнового ангідриду і таку саму масу дієну, попередньо розчинених у мінімальній кількості відповідного розчинника. Реакційну суміш залишають на декілька годин за кімнатної температури, якщо реакція екзотермічна, або декілька годин нагрівають за температури кипіння вибраного розчинника. Після охолодження утворюється кристалічний продукт циклоприєднання, який відфільтровують, перекристалізують і визначають температуру плавлення.

## Якісні реакції алкінів

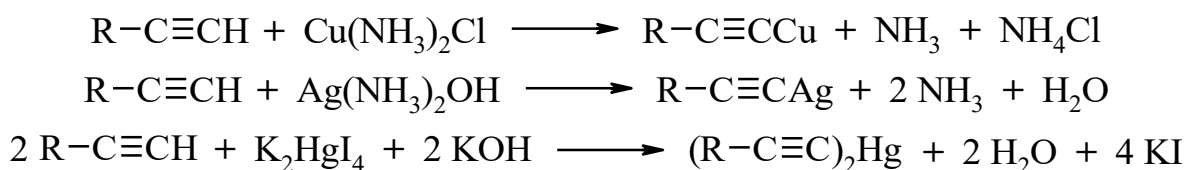
Ацетиленові вуглеводні (алкіни) та їхні похідні за своїми хімічними властивостями схожі до сполук з подвійними зв'язками. Вони, зокрема, також реагують з бромом та калій перманганатом, проте взаємодія відбувається дещо повільніше, ніж у випадку алкенів. Окрім цих реакцій, для ідентифікації алкінів використовують їхню взаємодію з деякими специфічними реагентами – амоніачними розчинами солей аргентуму та купрум(І), а також реактивом Несслера ( $K_2[HgI_4]$  у лужному розчині).

Всі ці реагенти утворюють з алкінами, які містять хоча б один “кислий” ацетиленовий атом гідрогену, тверді кристалічні сполуки (*треба пам'ятати, що більшість ацетиленідів металів вибухонебезпечні, тому виділяти їх у сухому стані не варто*). Ацетиленові вуглеводні, у яких потрійний зв'язок знаходиться всередині карбонового ланцюга, не дають позитивних реакцій з цими реагентами.

Виявленню ацетиленових вуглеводнів можуть заважати меркаптани, які утворюють осаді меркаптидів металів з наведеними реагентами, а також карбонові кислоти та деякі інші сполуки.

### Утворення ацетиленідів.

Ацетилен і монозаміщені ацетиленові вуглеводні утворюють ацетиленіди. Для їхнього одержання використовують амоніачний розчин купрум(І) оксиду, амоніачний розчин купрум(І) хлориду або реактив Несслера. Випадання осаду ацетиленіду купрум(І) доводить наявність у досліджуваній сполуці ацетиленового атома гідрогену:



**Одержання амоніачного розчину купрум(І) хлориду (реагент Ілосвая).** У мірній колбі на 50 мл розчиняють 1,5 г купрум(ІІ) хлориду ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ) і 3 г

амоній хлориду у 20 мл концентрованого розчину амоніаку, отриманий розчин розводять водою до мітки (розчин 1). Розчиняють 5 г гідрохлориду гідроксил-аміну у 50 мл води (розчин 2).

Безпосередньо перед застосуванням розчини 1 і 2 змішують в об'ємному співвідношенні 1:2.

**Одержання амоніачного розчину оксиду аргентуму.** У пробірку вносять 1 мл 1 % розчину аргентум нітрату і краплями до нього додають 5 % розчин амоніаку до повного розчинення осаду аргентум оксиду, який спочатку утворюється.

**Реактив Несслера.** Розчиняють у 50 мл дистильованої води 50 г калій йодиду. До отриманого розчину, перемішуючи, додають насичений розчин меркурій(II) хлориду до появи незначної кількості червоного осаду меркурій(II) йодиду. Потім додають 200 мл 6 н. розчину калій гідроксиду і воду до загального об'єму 500 мл. Після відстоювання розчин декантують і зберігають у темному місці.

**Виконання реакції.** У пробірку наливають 2–3 мл 5 % розчину досліджуваної сполуки у спирті і додають кілька крапель амоніачного розчину купрум(I) хлориду (амоніачного розчину аргентум оксиду чи реактиву Несслера). Випадання осаду ацетиленіду відповідного металу свідчить про наявність у сполуці ацетиленового атома гідрогену.

Після проведення досліду до реакційної суміші, де міститься ацетиленід металу, додають концентровану хлоридну кислоту, яка розкладає ацетиленід.

## Якісні реакції ароматичних вуглеводнів

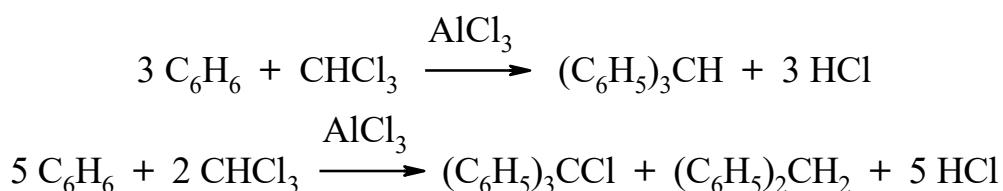
Визначення ароматичного кільця в досліджуваній сполуці доцільно проводити на початковому етапі якісного функціонального аналізу, оскільки це дає змогу зробити деякі припущення щодо хімічної будови органічної сполуки.

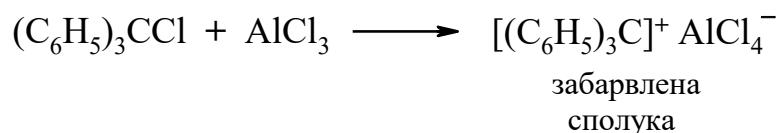
Відомо декілька реакцій для визначення ароматичних вуглеводнів та їхніх простіших похідних, які дають змогу відрізнити їх від аліфатичних сполук, проте ці реакції не завжди однозначні.

### Реакція з хлороформом.

Ароматичні вуглеводні та їхні галогенопохідні під час взаємодії з хлороформом і алюміній хлоридом утворюють інтенсивно забарвлені сполуки.

Основним напрямом реакції є послідовне алкілювання за Фріделем–Крафтсом ароматичного вуглеводню хлорованими вуглеводнями, внаслідок чого утворюється безбарвний трифенілметан. Поява забарвлення пов'язана, очевидно, з перебігом побічних процесів – утворенням солей трифенілкарбенію:





**Виконання реакції.** У пробірку вносять 2 мл зневодненого хлороформу і 0,1 г (0,1 мл) досліджуваної речовини. Пробірку нахиляють, щоб змочити її стінки, і додають 0,5–0,6 г безводного алюміній хлориду, деяка кількість якого повинна залишитися на стінках пробірки вище за рівень рідини. Спостерігають за забарвленням порошку на стінках пробірки.

З часом забарвлення ароматичних сполук змінюється до коричневого.

Аналогічний результат отримують, використовуючи в цій реакції замість хлороформу тетрахлорометан.

Аліфатичні вуглеводні або не дають у цій реакції забарвлення, або забарвлюються лише у слабо-жовтий колір.

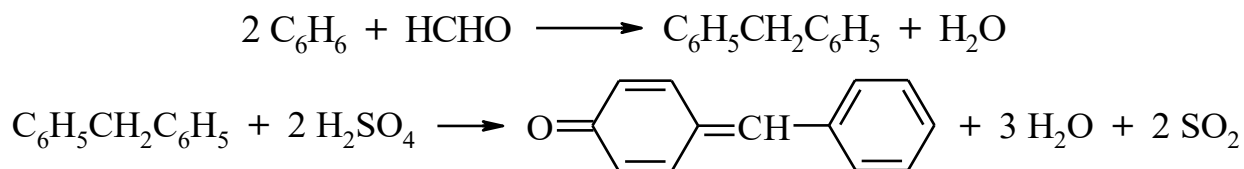
Табл. 1. Характерне забарвлення комплексів аренів у реакції з хлороформом

Сполука	Забарвлення
Бензен та його гомологи	від оранжевого до червоного
Арилгалогеніди	– ” –
Нафталени	синє
Біфеніл	пурпурове
Фенантрен	– ” –
Антрацен	зелене

### Реакція Ле-Розена.

В основі реакції лежить взаємодія ароматичних вуглеводнів та їхніх похідних з реагентом, до складу якого входить концентрована сульфатна кислота і формальдегід.

На першому етапі формальдегід вступає в реакцію конденсації з двома молекулами арену, утворюючи діарилметан (конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  є водовідбірним засобом). Далі діарилметан окиснюється концентрованою сульфатною кислотою, утворюючи забарвлений продукт з хіноїдною структурою:



У тих випадках, коли замісники в ароматичному ядрі перешкоджають утворенню хіноїдної структури, забарвлення не виникає (проба негативна). Аліфатичні вуглеводні також не дають цієї реакції.

**Реагент.** Свіжоприготовлена суміш 0,2 мл 37 % розчину формальдегіду і 10 мл концентрованої сульфатної кислоти.

**Виконання реакції. Варіант А (леткі речовини).** Невелику кількість рідкої або твердої речовини поміщають у пробірку, наведену на рис. 3. Краплю розчину реагенту наносять на кульку пробки. Пробірку закривають пробкою, опускають на 2–3 хв у водяну баню, нагріту до 60–80 °С, пробку виймають і звисаючу краплю переносять у заглиблення фарфорової крапельної пластинки. Поява забарвлення свідчить про наявність летких реакційноздатних ароматичних сполук.

**Варіант Б (нелеткі речовини).** У заглиблення фарфорової крапельної пластинки вносять 1–2 краплі реагенту і додають невелику кількість досліджуваної речовини. Позитивна реакція характеризується появою забарвлення через 1–2 хв. Паралельно на іншій пластинці проводять пробу з 1–2 краплями концентрованої сульфатної кислоти, яка не містить формальдегіду. Якщо контрольна крапля отримує якесь забарвлення, то при додаванні однієї краплі реагенту воно повинно змінитися. Легше розрізнити зміни забарвлення можна під час проведення крапельних реакцій з розведеними розчинами досліджуваних речовин.



Рис. 3. Прилад для виявлення мікрокількостей аренів:  
1 – крапля реагенту; 2 – аналізований розчин.

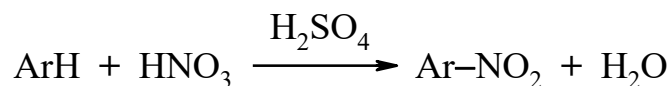
Табл. 2. Забарвлення, що виникає при проведенні проби Ле-Розена з деякими ароматичними вуглеводнями та їхніми похідними

<i>Речовина</i>	<i>Забарвлення</i>	<i>Речовина</i>	<i>Забарвлення</i>
Анізол	червоно-фіолетове	2-Нафтол	буре
Антрацен	жовто-зелене	Пірогалол	червоне
Бензальдегід	червоне	Пірокатехін	фіолетово-червоне
Бензиловий спирт	– ” –	Резорцин	червоне
Бензен	– ” –	Саліцилова кислота	– ” –
Гідрохінон	– ” –	Тіофен	червоно-фіолетове
Дифеніл	синьо-зелене	Толуен	червоне
Дифенілметан	червоне	Трифенілметан	– ” –
Етилбензен	червоно-руде	Фенантрен	зелене
Корична кислота	цегляно-червоне	Фенол	червоно-фіолетове
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Ксилени	червоне	Флороглюцин	буро-червоне
Кумен	– ” –	Флоурен	зелене
Нафтаден	зелене	Хлоробензен	червоне

Приклади деяких речовин, що не дають позитивної реакції: бензойна, амінобензойна, фталева кислоти, анілін, бензидин, бензофенон, *o*-нітрофенол, саліциловий альдегід.

### **Реакція нітрування.**

Ароматичні вуглеводні можна ідентифікувати, використовуючи їхню здатність легко вступати в реакції нітрування:



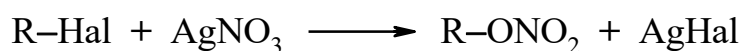
**Виконання реакції.** До 0,1 г або 0,1 мл речовини у колбі на 10 мл додають під час неперервного струшування 3 мл нітрувальної суміші (1,5 мл концентрованої нітратної кислоти і 1,5 мл концентрованої сульфатної кислоти). До колби приєднують зворотний холодильник і реакційну суміш нагрівають упродовж 5 хв на водяній бані (45–50 °С), після чого вміст колби виливають на 10 г подрібненого льоду. Якщо випадає тверда речовина або виділяється нерозчинна у воді олієподібна маса, то можна припустити наявність ароматичної сполуки.

Для подальшої ідентифікації сполуки твердий осад відфільтровують, перекристалізують з водного етанолу і визначають температуру плавлення нітропохідної.

## **Якісні реакції галогенопохідних**

Наявність галогену в органічній речовині досить легко встановлюється за допомогою проби Бейльштейна, а його природа визначається за даними якісного елементного аналізу. Додаткову інформацію стосовно структури галогенопохідної отримують за допомогою простих хімічних реакцій, в основі яких лежить здатність атома галогену алкілгалогенідів до нуклеофільного заміщення. До таких реакцій належить взаємодія галогенопохідних з аргентум нітратом та натрій йодидом.

### **Реакція з аргентум нітратом.**



Взаємодія аргентум нітрату з галогеновмісними органічними сполуками істотно залежить від реакційної здатності атома галогену останніх. Активність галогену тим вища, чим сильніша його здатність до іонізації. Прикладами такого типу сполук є солі амінів і галогеноводневих кислот, оксонієві і карбонієві солі, що містять іони галогенів.

Для галогенопохідних вуглеводнів вирішальне значення має міцність зв'язку карбон–галоген. Якщо цей зв'язок слабкий, то легко утворюється осад

аргентум галогеніду. Якщо зв'язок C–Hal міцний, то реакція може відбутися лише за нагрівання. Ще одну групу становлять галогенопохідні, які не реагують з аргентум нітратом у спирті навіть під час нагрівання.

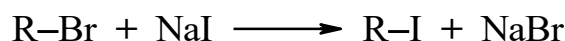
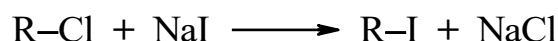
Результати, які можна отримати за дії спиртового розчину аргентум нітрату на галогеновмісні органічні сполуки, наведено у табл. 3.

Табл. 3. Реакційна здатність деяких органічних галогенопохідних у реакції з аргентум нітратом

<i>Реакція</i>	<i>Тип сполуки</i>
Швидко реагують на холоді	Галогеновмісні оксонієві і карбонієві солі, $[\text{RNH}_3]^+\text{Hal}^-$ , $\text{RCOCl}$ , $\text{RCHClOR}$ , $\text{R}_3\text{CCl}$ , $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{Hal}$ , $\text{RCHBrCH}_2\text{Br}$ , $\text{CBr}_4$ , $\text{RI}$ , бензил- і алкілгалогеніди.
Швидко реагують під час нагрівання	$\text{RCH}_2\text{Cl}$ , $\text{R}_2\text{CHCl}$ , $\text{R}_2\text{CHBr}$ , $\text{ClC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , $\text{ArCCl}_3$ , $\text{ArCHCl}_2$ , $\text{CHBr}_3$ , $\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$ , $\alpha$ -галогенестери.
Не реагують	$\text{ArHal}$ , $\text{RCH}=\text{CHHal}$ , $\text{CHCl}_3$ , $\text{CCl}_4$ , $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , $\text{ArCOCH}_2\text{Cl}$ , $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{Hal}$ .

**Виконання реакції.** У пробірку наливають 2 мл 2 % розчину аргентум нітрату в етанолі і додають одну краплю спиртового розчину галогенопохідної. Якщо впродовж 5 хв за кімнатної температури ніякої реакції не відбувається, розчин нагрівають до кипіння і спостерігають, чи виділяється осад. У випадку утворення осаду звертають увагу на його забарвлення. Після цього додають дві краплі 5 % нітратної кислоти і спостерігають, чи розчиняється осад. Галогеніди аргентуму нерозчинні в розведеній нітратній кислоті, тоді як срібні солі органічних кислот легко в ній розчиняються.

### Реакція з натрій йодидом (реакція Фінкельштейна).



Важливим реагентом, який часто застосовується для ідентифікації галогенопохідних і доповнює дані, отримані в реакції з аргентум нітратом, є розчин натрій йодиду в ацетоні.

Відомо, що за нуклеофільністю галогени розташовуються в ряд  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ , тому за сприятливих умов реакції йодид-іон буде заміщувати бром і хлор в органічних сполуках. Важливу роль у цій реакції відіграє розчинник: натрій йодид добре розчинний в ацетоні, а натрій хлорид і бромід – малорозчинні. Для первинних алкілгалогенідів швидкість реакції найбільша, для вторинних і особливо третинних галогенопохідних вона є суттєво меншою. Броміди реагують легше, ніж хлориди. На перебіг реакції також впливає

температура, структурні чинники (об'ємні замісники), кількість атомів галогену у молекулі тощо.

Результати, яких можна очікувати під час дії ацетонового розчину натрій йодиду на галогеновмісні органічні сполуки, наведено у табл. 4.

Табл. 4. Реакційна здатність деяких органічних галогенопохідних у реакції з натрій йодидом

<i>Реакція</i>	<i>Тип сполуки</i>
Швидко реагують на холоді (~ 6 хв, 25 °С)	Первинні алкілброміди, бензил- і алілгалогеніди, циклопентилхлорид, $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{CBr}_4$ , $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ .
Дуже повільно реагують на холоді (~ 24 год, 25 °С)	Третинні хлориди, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .
Швидко реагують під час нагрівання (~ 3 хв, 50 °С)	Первинні хлориди, <i>втор-</i> і <i>трет-</i> броміди, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .
Повільно реагують під час нагрівання	Циклогексилхлорид, циклогексилбромід, борнілбромід.
Не реагують	Арил- і вінілгалогеніди, $\text{CHCl}_3$ , $\text{CCl}_4$ , $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , $\text{ArCOCH}_2\text{Cl}$ , $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{Hal}$ .
Реагують та дають побічні реакції (виділення $\text{I}_2$ )	$\text{RCHBrCHBrR}$ , $\text{RCHClCHClR}$ , $\text{ArSO}_2\text{Cl}$ , $\text{CHBr}_3$ , $\text{CBr}_4$ , $\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$ , $\text{ArSO}_2\text{OR}$ .

**Реактив.** Розчиняють 7,5 г натрій йодиду у 50 мл чистого ацетону. Зберігають реактив у посуді з темного скла. Безбарвний розчин поступово стає лимонно-жовтим, при появі червоно-бурого забарвлення його необхідно замінити свіжим.

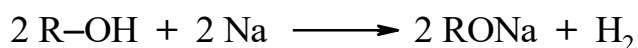
**Виконання реакції.** У пробірці до 1 мл розчину натрій йодиду в ацетоні додають дві краплі розчину, отриманого розчиненням ~ 0,1 г досліджуваної речовини, яка містить хлор або бром, у мінімальній кількості ацетону. Пробірку струшують і залишають за кімнатної температури на 3 хв. Спостерігають, чи виділяється осад і чи з'являється червоно-буре забарвлення від виділення вільного йоду. Якщо за кімнатної температури ніяких змін не відбувається, пробірку поміщають ще на 5 хв у водяну баню, нагріту до 50 °С. Зазначають, чи відбулася реакція.

## Якісні реакції спиртів

### а) Якісні реакції одноатомних спиртів

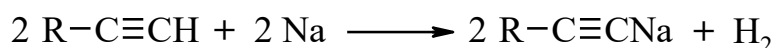
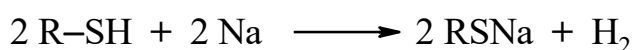
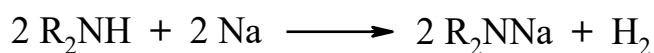
#### Взаємодія з натрієм.

Спирти реагують з лужними металами, виділяючи водень:



Найдоцільніше цим методом ідентифікувати спирти середньої молекулярної маси (від  $\text{C}_3$  до  $\text{C}_8$ ). Нижчі спирти важко отримати у безводному стані, а спирти з високою молекулярною масою реагують з натрієм надто повільно. Слід пам'ятати, що незначні домішки води у досліджуваній речовині спотворюватимуть результати експерименту.

Реакція неспецифічна і має численні обмеження, оскільки водень виділяється під час дії натрію на інші функціональні групи, наприклад:



З натрієм реагують багато інших сполук, зокрема, 1,3-дикетони,  $\beta$ -кетоестери, феноли, карбонові кислоти, оксими тощо. Сполуки з активними метильними групи (ацетон, ацетофенон) також реагують з натрієм.

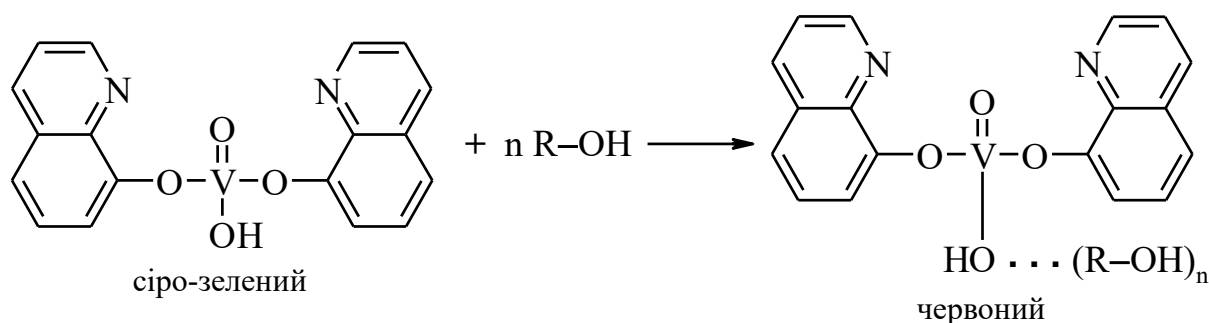
**Виконання реакції.** У сухій пробірці до 1 мл досліджуваної речовини (безводної!) обережно додають невеликий шматок (0,1 г) натрію. Розчинення натрію, що супроводжується виділенням водню, свідчить про наявність активного водню у сполуці.

Ця реакція може відбутися також із твердими чи в'язкими речовинами, якщо їх попередньо розчинити у безводному інертному розчиннику (лігроїн, бензен).

### Взаємодія з оксинатом ванадію.

Однією з найчутливіших і селективних реакцій для ідентифікації спиртів є реакція з оксинатом ванадію.

Суть реакції полягає в тому, що естер ортованадієвої кислоти, який утворюється під час взаємодії натрій ванадату з 8-гідроксихіноліном у середовищі оцтової кислоти, в органічних розчинниках, які не змішуються з водою (бензен, толуен тощо), має сіро-зелене забарвлення, а за наявності спиртів внаслідок сольватації забарвлення змінюється на червоне:



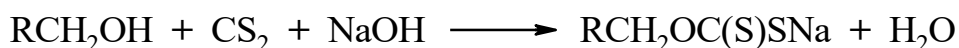
Позитивну реакцію з оксинатом ванадію дають первинні, вторинні, третинні спирти, а також терпенові спирти, бензиловий спирт, етиленгліколь, гліцерин та естери молочної кислоти. Не дають позитивної реакції вуглеводи, а також сполуки, які крім спиртових груп містять карбоксильні, фенольні та аміногрупи.

**Реактив.** Змішують 1 мл водного розчину, який містить близько 1 мг натрій ванадату, з 1 мл 2,5 % розчину 8-гідроксихіноліну в 6 % оцтовій кислоті. Отриманий розчин екстрагують 30 мл бензену. Бензеновий розчин реагенту придатний для використання впродовж кількох діб.

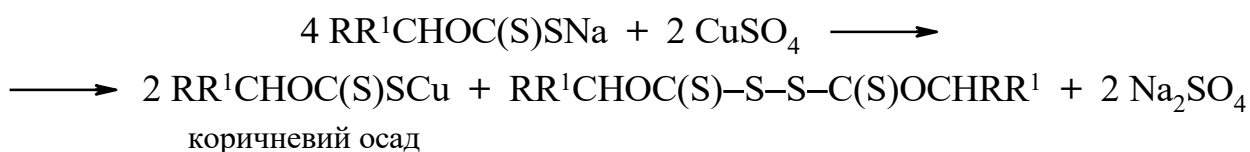
**Виконання реакції.** У пробірці 1–2 мл досліджуваної речовини розчиняють у невеликій кількості води, бензену чи толуену (1 крапля) і додають 4 краплі реагенту. Суміш нагрівають, періодично струшуючи, на водяній бані (60 °С). Через 2–3 хв сірувато-зелене забарвлення змінюється на яскраво-червоне. Якщо зміна забарвлення є нечіткою, то проводять паралельний дослід з чистим розчинником.

### Ксантогенова проба.

Первинні та вторинні спирти за кімнатної температури швидко реагують із сірковуглецем у лужному середовищі, утворюючи розчинні у воді солі О-алкілдитіокарбонатної (ксантогенатної) кислоти – алкілксантогенати металів:



За цією реакцією можна отримувати не лише натрієві чи калієві солі, а й стійкі та забарвлені солі нікелю і купруму, що можна використати для ідентифікації первинних та вторинних спиртів. Солі алкілксантогенатів у реакції з розчинами солей двовалентного купруму утворюють коричневі ксантогенати одновалентного купруму:

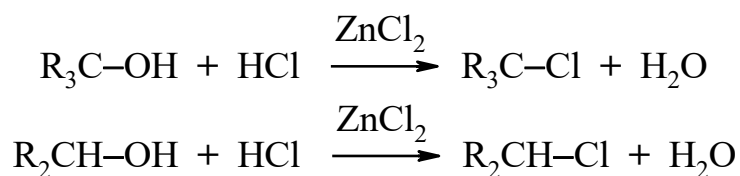


Алкілксантогенати, отримані з третинних спиртів, нестійкі і розкладаються, утворюючи ненасичені сполуки, тому за цією реакцією третинні спирти не виявляють.

**Виконання реакції.** У пробірці до 4–5 крапель досліджуваної речовини додають 2 краплі сірковуглецю і вносять невелику кількість твердого луку. Суміш струшують, злегка нагрівають на водяній бані і додають краплю 2 % розчину купрум(II) сульфату. Якщо аналізована речовина – первинний чи вторинний спирт, випадає коричневий осад ксантогенату купруму(I). За відсутності гідроксильних груп колір залишається синім.

### Проба Лукаса.

Проба Лукаса дає змогу ідентифікувати первинні, вторинні і третинні спирти. Оскільки в основі реакції є утворення алкілгалогеніду, що виділяється з реакційного середовища у вигляді рідкої фази, застосовувати її можна лише до тих спиртів, які здатні розчинятися в реактиві за кімнатної температури. Тому на практиці пробу Лукаса застосовують для визначення одноатомних спиртів невисокої молекулярної маси (до C<sub>6</sub>):



Первинні спирти реагують з реактивом Лукаса лише в разі тривалого нагрівання. Виняток становлять аліловий та бензиловий спирти, які реагують з реактивом так само швидко, як і третинні спирти.

**Реактив Лукаса.** Розчиняють під час охолодження 13,6 г (0,1 моль) безводного ZnCl<sub>2</sub> у 10,5 г (0,1 моль) концентрованої хлоридної кислоти. Розчин використовують свіжоприготовленим.

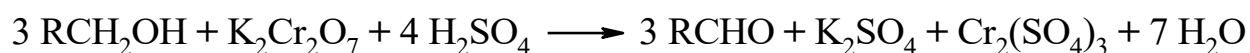
**Виконання реакції.** У пробірці до 1 мл досліджуваної речовини додають 6 мл реактиву Лукаса. Суміш струшують і залишають за температури 25–30 °С на 10 хв. За цих умов первинні спирти утворюють гомогенний розчин, який може забарвитися в темний колір, але залишиться прозорим (реакція заміщення не відбувається). У разі наявності вторинних спиртів суміш через 10 хв мутніє і утворюються олієподібні краплі галогенопохідної. Третинні спирти вже впродовж 5 хв утворюють алкілхлорид у вигляді олієподібного шару, що виділяється на дні пробірки.

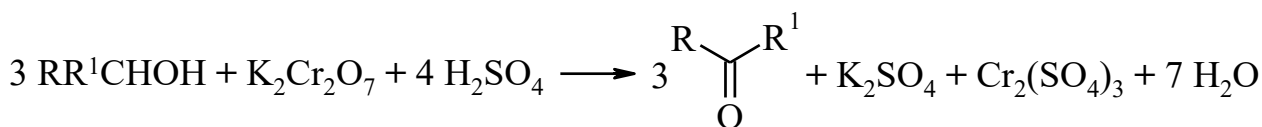
Для того, щоб розрізнити вторинні і третинні спирти, пробу повторюють з конц. HCl без цинк хлориду. За цих умов третинні спирти реагують упродовж 5–10 хв, а вторинні взагалі не утворюють алкілгалогенідів.

### Окиснення хромовою сумішшю.

Відрізнити первинні спирти від вторинних і третинних можна, окиснюючи їх хромовою сумішшю. Первинні спирти перетворюються при цьому в альдегіди, вторинні – у кетони, а третинні взагалі не окиснюються за цих умов.

Якщо отриманий після окиснення дистилят відновлює розчин Фелінга, то карбонільна сполука є альдегідом і спирт був первинний, якщо ж дистилят не відновлює розчин Фелінга, то карбонільна сполука – кетон і спирт був вторинний:





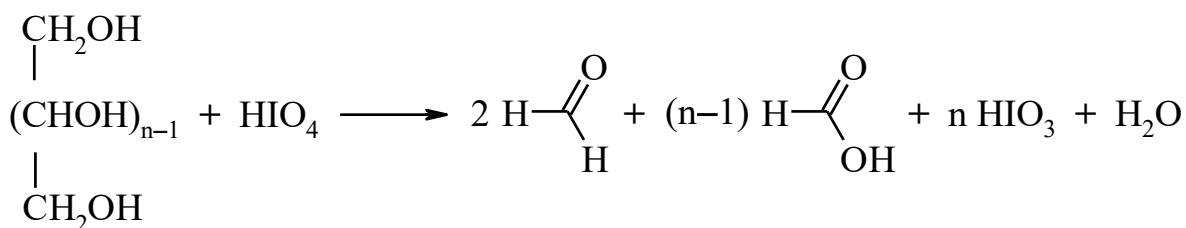
**Реактив (суміш Бекмана).** Розчиняють 60 г калій біхромату в 300 мл води і до отриманого розчину додають 28 мл концентрованої сульфатної кислоти.

**Виконання реакції.** У невеликій колбі до 1–2 мл досліджуваної речовини додають 10 мл хромової суміші і декілька хвилин обережно кип'ятять із зворотним холодильником. Після цього реакційну суміш переганяють, збираючи 1–2 мл дистиляту у пробірку з спиртово-водним розчином 2,4-динітрофенілгідразину. Утворення осаду свідчить про наявність карбонільної сполуки. Наступну частину дистиляту (1–2 мл) збирають у пробірку з розчином Фелінга. Утворення червоно-жовтого осаду купрум(І) оксиду під час нагрівання пробірки свідчить про те, що утворена карбонільна сполука є альдегідом.

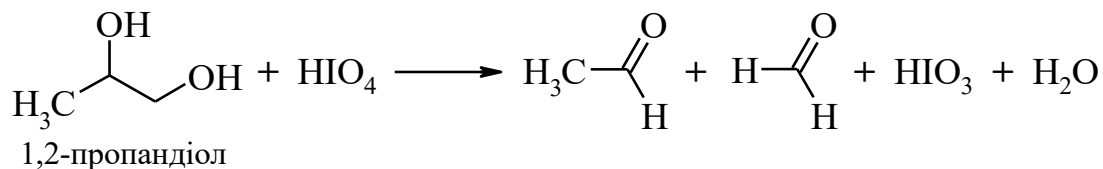
### б) Якісні реакції багатоатомних спиртів

#### Реакція з йодною кислотою (проба Малапрада).

Багатоатомні спирти з гідроксильними групами біля сусідніх атомів карбону (віцинальні гідроксильні групи) окиснюються йодною кислотою, утворюючи формальдегід, мурашину кислоту і воду:



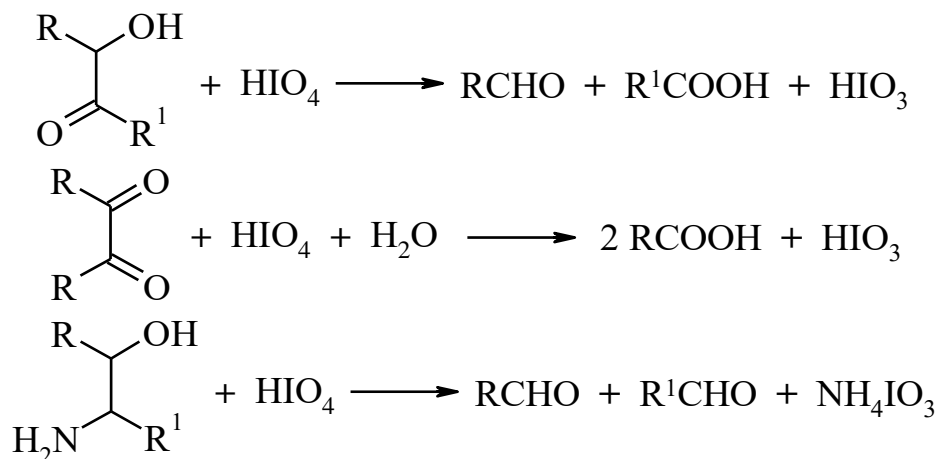
У деяких випадках, зокрема, під час окиснення етиленгліколю, 1,2-пропіленгліколю, 1,2,4-бутантриолу та ін., кислота не утворюється. У заміщених гліколях, крім формальдегіду, утворюється інший альдегід відповідної будови, наприклад:



**Виконання реакції (Варіант I).** У невеликій пробірці змішують одну краплю 5 % розчину йодної кислоти (або калій чи натрій перйодату) з однією краплею 5–10 % водного чи спиртового розчину досліджуваного багатоатомного спирту і однією краплею 10 % сульфатної кислоти. Реакційну суміш залишають на 5 хв, оскільки окиснення йде повільно. Після цього відновлюють непрореагований надлишок йодної кислоти і утворену йодну кислоту

трьома краплями насиченого водного розчину  $\text{SO}_2$  і додають одну краплю реагенту Шиффа. Через деякий час (іноді зразу) з'являється характерне синьо-фіолетове забарвлення.

Йодна кислота селективно окиснює не лише 1,2-гліколі, а й вуглеводи,  $\alpha$ -гідроксіальдегіди,  $\alpha$ -гідроксикетони, 1,2-дикетони,  $\alpha$ -аміноспирти, деякі  $\alpha$ -гідрокси- та  $\alpha$ -амінокислоти:



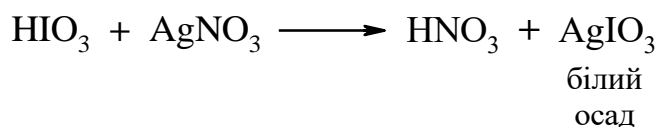
$\beta$ -Дикарбонільні сполуки та інші речовини з активною метиленовою групою також реагують з йодною кислотою.

Алкени, вторинні спирти, 1,3-гліколі, прості альдегіди і кетони за цих умов не дають позитивної реакції.

Інші варіанти виконання проби Малапрада передбачають ідентифікацію не альдегідів, а мурашиної кислоти або продукту відновлення йодної кислоти – йодатної кислоти ( $\text{HIO}_3$ ).

**Реактив.** Розчин йодної кислоти для проведення проби можна приготувати, розчиняючи 0,5 г перйодної кислоти ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) у 100 мл дистильованої води.

**Виконання реакції (Варіант II).** У невелику пробірку поміщають 2 мл розчину йодної кислоти, одну краплю (не більше!) концентрованої нітратної кислоти і сильно струшують. Потім додають одну краплю або невеликий кристалик досліджуваної речовини. Суміш струшують упродовж 10–15 с і додають 1–2 краплі 5 % водного розчину аргентум нітрату. Миттєве утворення білого осаду аргентум йодату свідчить про окиснення органічної речовини перйодатом:



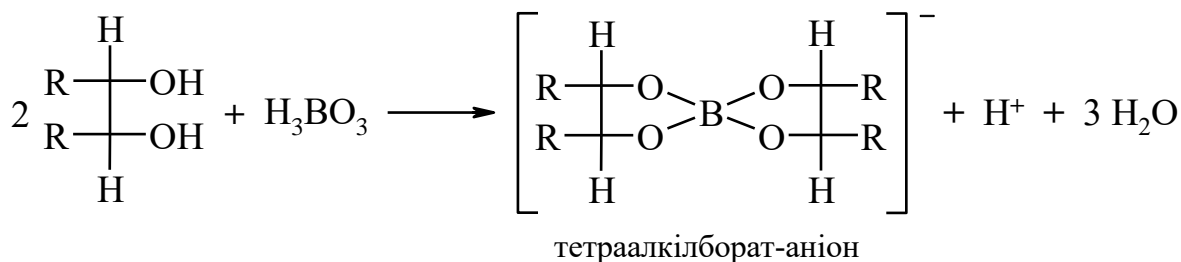
Якщо проба негативна, то осад або не утворюється взагалі, або має коричневе забарвлення. Коричневий осад розчиняється при струшуванні пробірки.

Під час проведення реакції необхідно чітко дотримуватися співвідношення між реактивом і нітратною кислотою. Аргентум йодат ( $\text{AgIO}_3$ ) погано

розчиняється в розведеній нітратній кислоті, а аргентум перйодат ( $\text{AgIO}_4$ ) розчиняється в ній добре. Тому, якщо є надлишок  $\text{HNO}_3$ , то  $\text{AgIO}_3$  може в осад не випасти.

### Взаємодія з борною кислотою.

Для ідентифікації двох- і багатоатомних спиртів можна використати їхню взаємодію з борною кислотою. Внаслідок цього утворюється боратний комплекс і іони гідрогену, а початково нейтральний чи слаболужний розчин стає кислим, що й визначають з допомогою кислотно-основних індикаторів:



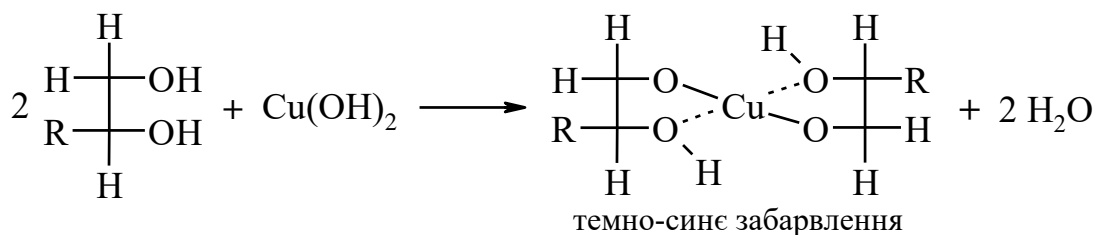
**Виконання реакції.** До 2 мл води додають близько 50 мг досліджуваної речовини, краплю 0,02 н. розчину натрій гідроксиду і краплю 0,1 % спиртового розчину фенолфталеїну.

В іншій пробірці у 2 мл води розчиняють 0,5 г тетраборату натрію ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) і додають краплю розчину фенолфталеїну. Обидва розчини забарвлюються в рожевий колір, який зникає при їхньому змішуванні.

Аналогічну реакцію дають також *o*-дифеноли.

### Реакція з купрум(II) гідроксидом.

Більшість двох-, трьох- та багатоатомних спиртів можна визначити за їхньою здатністю розчинити свіжоприготовлений купрум(II) гідроксид, внаслідок чого утворюються розчини темно-синього кольору відповідних похідних (гліколятів, гліцератів тощо):



Комплекси стійкі в лужному середовищі, проте розкладаються на вихідні сполуки (солі купруму і гліколі) у кислому середовищі.

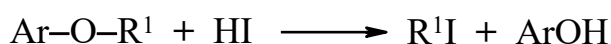
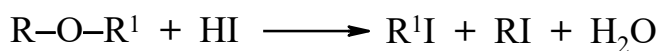
**Виконання реакції.** У невелику пробірку вносять 0,5 мл 3 % розчину купрум(II) сульфату і 1 мл 5 % розчину натрій гідроксиду. Утворюється голубий осад купрум(II) гідроксиду. Якщо після додавання декількох крапель досліджуваної речовини осад розчиняється, а розчин забарвлюється в яскраво-синій колір, то речовина є багатоатомним спиртом.

Аналогічну реакцію дають  $\alpha$ -аміноспирти і  $\alpha$ -амінокислоти.

## Якісні реакції етерів

Етери можна розглядати як похідні спиртів, енолів і фенолів, у яких атом гідрогену гідроксильної групи заміщений вуглеводневим залишком.

Простих загальних якісних реакцій на зв'язок C–O–C немає, і тому досить часто висновок про належність речовини до класу етерів робиться на підставі негативних проб на інші оксигеновмісні функціональні групи, або за даними спектральних методів дослідження. Однак деякі хімічні проби все-таки можна використати для ідентифікації етерів. Зокрема, під час нагрівання етерів з йодидною кислотою відбувається руйнування етерного зв'язку і утворюються відповідні алкілйодиди:



Цю реакцію застосовують в аналізі, вловлюючи продукти розщеплення, які далі можуть бути виявлені якісно, а також визначені кількісно.

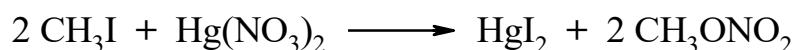
В якісному аналізі використовують здатність етерів утворювати з кислотами оксонієві сполуки. Так, аліфатичні етери, на відміну від етерів фенолів, легко розчиняються на холоді в концентрованих кислотах ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ), що дає змогу розрізнити ці два типи етерів.

Для характеристики ароматичних і жирноароматичних етерів використовують реакційну здатність ароматичного циклу – одержують бром- і нітропохідні. Окрім цього, етери фенолів легко утворюють з пікриною кислотою молекулярні комплекси з чіткими температурами плавлення.

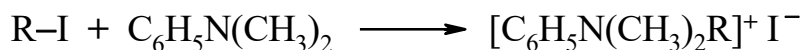
### Реакція етерів з йодидною кислотою.

Цей спосіб ідентифікації етерів ґрунтується на класичному методі Цейзеля (1885 р.) для кількісного визначення метокси- та етоксигруп. Проте метод неспецифічний, оскільки позитивну реакцію з  $HI$  дають спирти, а також метокси- і етоксипохідні інших органічних сполук (вуглеводів, алкалоїдів). Функціональні групи, які містять метильний, етильний, *n*-пропільний та ізопропільний замісники, з'єднані з атомом оксигену, розщеплюються під час дії конц.  $HI$ , утворюючи леткий алкілйодид (температури кипіння метил-, етил-, ізопропіл- та *n*-пропілйодиду відповідно дорівнюють 42, 72, 89 та 102 °C). Вищі замісники, починаючи з *n*-бутилу, важко відщеплюються, а утворені йодиди мають високі температури кипіння і цим способом не визначаються (т. кип. *n*-бутилйодиду 130,5 °C, а т. кип. 57 %  $HI$  – ~ 130 °C).

Утворені у процесі реакції алкілйодиди відганяють та визначають за допомогою фільтрувального папірця, змоченого в розчині меркурій(II) нітрату. За наявності алкілйодидів утворюється меркурій(II) йодид, забарвлений в оранжево-червоний колір:



Встановити утворення алкілйодидів можна також іншими способами. Зокрема, під час пропускання пари метилйодиду в розчин диметиланіліну у хлороформі швидко утворюється осад йодиду триметилфеніламонію:



Замість диметиланіліну можна використати 10 % спиртовий розчин триметиламіну, з якого йодметилат та йодетилат випадають в осад кількісно.

Ще одне ускладнення методу Цейзеля зв'язане з наявністю у досліджуваній сполуці сульфуровмісних функціональних груп, які утворюють сірководень у процесі нагрівання з йодидною кислотою. Для усунення  $\text{H}_2\text{S}$  з газової фази реакції використовують вату чи марлю, змочену розчином, що містить натрій плюмбіт, натрій тіосульфат і гліцерин.

**Розчин меркурій(II) нітрату.** До 49 мл дистильованої води додають 1 мл концентрованої нітратної кислоти і розчиняють у ньому меркурій(II) нітрат до отримання насиченого розчину.

**Виготовлення марлевого тампону.** Розчин 1 г плюмбум(II) ацетату в 10 мл води додають до 60 мл 1 н. розчину натрій гідроксиду і перемішують, поки не розчиниться утворений осад. До отриманого розчину натрій плюмбіту ( $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ ) додають розчин 5 г кристалічного натрій тіосульфату в 10 мл води і 1 мл гліцерину, після чого об'єм розчину доводять до 100 мл. Близько 5 мл цього розчину піпеткою наносять на складену вдвоє марлеву стрічку розміром  $2 \times 45$  см. Стрічку висушують і згортають у тампон.

**Виконання реакції.** У пробірку розміром  $16 \times 150$  мм вносять 0,1 г (або 0,1 мл) досліджуваної речовини, додають 1 мл льодяної оцтової кислоти і 1 мл 57 % йодидної кислоти ( $d = 1,7 \text{ г/см}^3$ ). Замість розчину HI можна використати конц.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і калій йодид, які дають майже безводний гідроген йодид. У реакційну суміш поміщають "кип'ятильний камінець", а отвір пробірки, нижче 4 см від верхнього краю, закривають марлевым тампоном, приготовленим, як описано вище. Верхній край тампону ущільнюють невеликою кількістю негігроскопічної вати, на якій розміщують складений у декілька шарів шматок фільтрувального паперу розміром  $2 \times 10$  см, змочений розчином меркурій(II) нітрату. Пробірку поступово нагрівають до температури  $120\text{--}130$  °С.

Під час кип'ятіння реакційної суміші пара алкілйодиду проходить крізь марлевий тампон, який забарвлюється у сірий колір, потрапляє на індикаторний папір, де реагує з меркурій(II) нітратом, утворюючи меркурій(II) йодид. Реакція вважається позитивною, якщо впродовж 10 хв від початку нагрівання індикаторний папір забарвлюється в оранжевий або яскраво-червоний колір. Поява жовтого забарвлення вказує на негативний або сумнівний результат реакції.

## Якісні реакції фенолів

### Реакція з лугами.

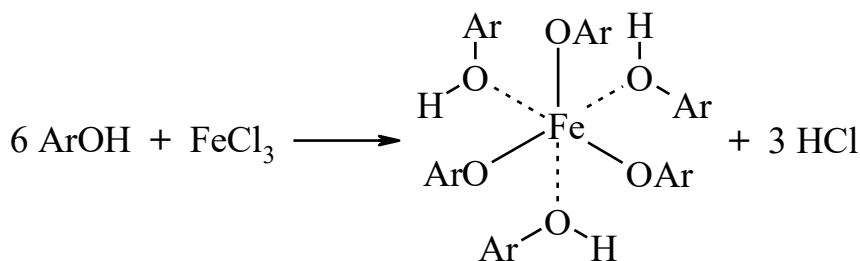
Феноли розчиняються в розведених водних розчинах лугів, утворюючи розчинні у воді феноляти, і не розчиняються в розчинах карбонатів лужних металів. Проте необхідно пам'ятати, що деякі заміщені феноли (трихлорофенол, нітрофеноли) завдяки наявності акцепторних замісників виявляють підвищену кислотність і здатні розчинятися в розчині натрій карбонату.

Спирти з лугами не взаємодіють, тому нерозчинні у воді спирти не будуть розчинятися і в розчинах лугів.

**Виконання реакції.** У пробірці змішують декілька кристалів (або крапель) досліджуваної речовини з 5 % розчином NaOH. Суміш інтенсивно струшують. У випадку наявності фенолів спостерігається повне розчинення досліджуваної речовини.

### Реакція з ферум(III) хлоридом.

Більшість одноатомних і багатоатомних фенолів та інших речовин, які містять фенольний гідроксил, реагують з FeCl<sub>3</sub>, утворюючи забарвлені сполуки. Забарвлення буває досить різноманітним, найчастіше виникає синє чи фіолетове забарвлення, в окремих випадках – червоне або зелене. Реакція властива лише для фенолів; феноляти металів, етери чи естери фенолів її не дають.



Аліфатичні єноли (ненасичені спирти) у даних умовах з FeCl<sub>3</sub> утворюють лише слабо інтенсивне забарвлення, реакцію з ними доцільніше проводити у спиртовому середовищі, в такому випадку спостерігається характерне криваво-червоне забарвлення (див. реакції єнолів).

**Виконання реакції.** Розчиняють у пробірці 1–2 краплі (чи кристалик) досліджуваної речовини у 2–3 мл води. До отриманого розчину додають 1–2 краплі 1 % водного розчину ферум(III) хлориду. Поява інтенсивного забарвлення свідчить про наявність фенольного гідроксилу. Забарвлення з'являється відразу і зберігається довго, проте в окремих випадках може зникнути за декілька хвилин. Жовте забарвлення – колір реагенту (розчин FeCl<sub>3</sub>). Реакція позитивна з водорозчинними фенолами. Якщо досліджувана речовина у воді нерозчинна (1-, 2-нафтоли та ін.), то додають 1–2 краплі етанолу і лише після цього розводять розчин водою. У цьому випадку утворюється тонкодиспергований у воді фенол, який дає позитивну реакцію.

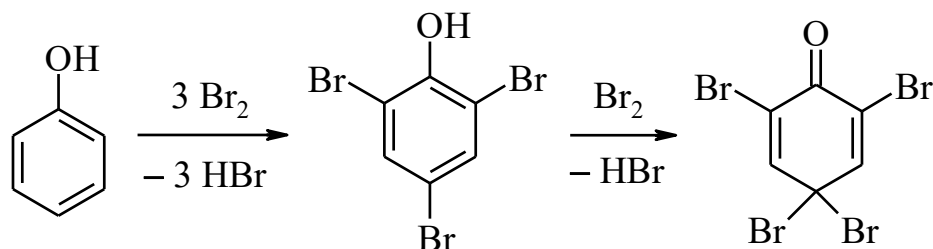
Табл. 5. Характерне забарвлення фенолів у реакції з ферум(III) хлоридом

Забарвлення	Сполука
Фіолетове	Фенол, $\alpha$ -нафтол, саліцилова кислота, саліциловий альдегід, <i>o</i> - і <i>n</i> -гідроксибензальдегіди, резорцин.
Синє	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>n</i> -Крезולי, 1,3-ксиленол, гідрохінон, флороглюцин, деякі ди- та тригідроксибензо- та гідроксинафталенкарбонові кислоти.
Синьо-зелене	Гідроксигідрохінон, 3,4-дигідроксибензойна кислота.
Зелене	Пірокатехін, гомопірокатехін, протокатеховий альдегід, $\beta$ -нафтол, гваякол.
Червоне	Пірогалол, <i>o</i> -, <i>n</i> -гідроксибензальдегіди, нітросаліцилова та <i>o</i> -гідрокситіюфталева кислоти, деякі оксими.

### Реакція з бромною водою.

Феноли, незаміщені в *o*- і *n*-положеннях, знебарвлюють бромну воду. При цьому утворюються малорозчинні у воді продукти заміщення. Застосування для цієї реакції саме бромної води пришвидшує бромування фенолів. Оскільки реакція відбувається у водному середовищі, неможливо побачити виділення бромоводню.

Так, у випадку фенолу утворюється білий осад 2,4,6-трибромфенолу, який за умови надлишку бромної води бромується далі і перетворюється в тетрабромпохідну жовтого кольору – 2,4,4,6-тетрабромциклогексадієнон:

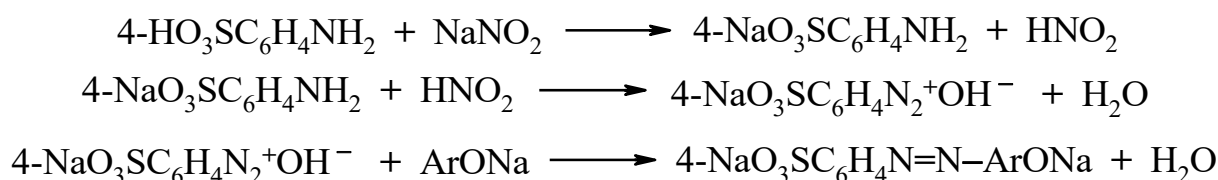


Подібно до фенолів знебарвлюють бромну воду і утворюють малорозчинні у воді сполуки також ароматичні аміни.

**Виконання реакції.** У пробірці до 2–3 мл водного або водно-спиртового (1:1) розчину досліджуваного фенолу додають під час перемішування краплями бромну воду. Продукт реакції виділяється у вигляді осаду (феноли простої будови) або олії.

### Реакція з діазосполуками.

Феноли з вільними *o*- і *n*-положеннями взаємодіють з діазосполуками, утворюючи інтенсивно забарвлені азобарвники. Зручним реагентом для реакції азосполучення є діазотована сульфанілова кислота, хоча можна використовувати також інші ароматичні аміни.

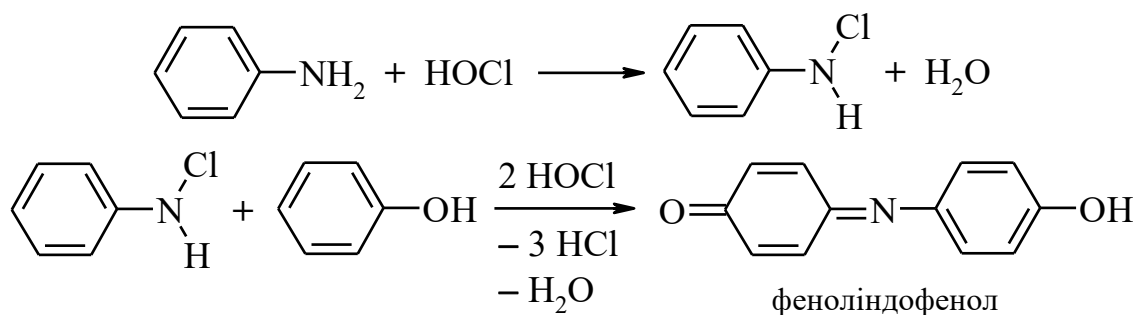


**Виконання реакції.** До розчину досліджуваної речовини (декілька кристалів) у 1,5 мл 15 % водного розчину NaOH додають декілька крапель розчину діазотованої сульфанілової кислоти.

Для приготування діазосоли до розчину 0,1 г сульфанілової кислоти в 5 мл води додають при струшуванні 0,5 мл 10 % розчину натрій нітриту.

### Індофенольна проба.

Під час окиснення суміші фенолів і амінів (у тому числі й амоніаку) утворюються індофеноли, які мають відповідне забарвлення. Під час виконання індофенольної реакції як окиснювач можна використати натрій гіпохлорит, хлорне вапно, хлорну чи бромну воду, гідроген пероксид тощо. Окисником може також бути кисень повітря.

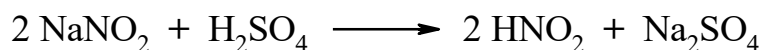


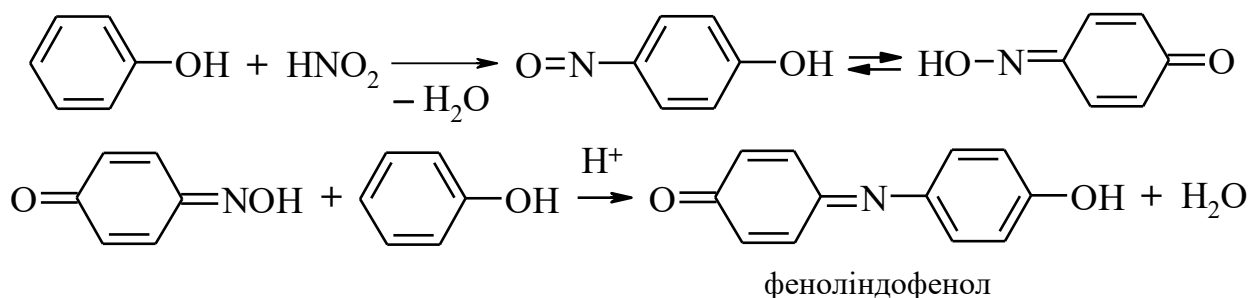
**Виконання реакції.** В пробірці змішують 0,1 г досліджуваної речовини з однією краплею аніліну, 5 мл води і 2 мл розчину хлорного вапна або натрій гіпохлориту. Відразу з'являється брудно-фіолетове забарвлення, яке переходить у синє (колір індиго) після додавання водного амоніаку.

Позитивну реакцію дають переважно одноатомні феноли, що мають вільне *n*-положення, особливо гомологи фенолу (крезоли, тимол, евгенол, карвакрол тощо).

### Нітросо-реакція фенолів (реакція Лібермана).

У результаті взаємодії більшості одноатомних фенолів, незаміщених у *n*-положенні, а також багатоатомних фенолів *мета*-ряду, з нітритною кислотою утворюються *n*-нітрософеноли, які легко ізомеризуються до *n*-хіноноксимів і далі конденсуються з надлишком фенолу, перетворюючись в інтенсивно забарвлені індофеноли:





**Виконання реакції.** До 2–3 крапель 10 % розчину фенолу додають 0,5–1 мл концентрованої сульфатної кислоти. Одержаний розчин охолоджують і додають до нього одну краплю 10 % розчину натрій нітриту. Під час струшування суміш забарвлюється у синьо-фіолетовий колір. Інтенсивно забарвлену реакційну суміш виливають у стакан з 5 мл води – з’являється червоно-рожеве забарвлення. Під час додавання 5 % розчину натрій гідроксиду забарвлення стає зеленим або синім. У разі додавання до реакційної суміші 5 % розчину хлоридної кислоти колір знову стає рожевим. Феноліндофенол поводитья як кислотно-основний індикатор.

### Якісні реакції хінонів

Однією з характерних особливостей хінонів є їхнє забарвлення. Звичайно 1,2-хінони мають інтенсивніше забарвлення – оранжеве або червоне, а 1,4-хінони – жовте.

Хінони – високореакційноздатні сполуки. Як правило, вони досить чутливі до дії лугів та кислот, що використовують для їхньої ідентифікації.

#### Реакція з концентрованою сульфатною кислотою.

У більшості випадків у разі взаємодії хінонів з концентрованою сульфатною кислотою утворюються яскраво забарвлені оксонієві солі (табл. 6).

Табл. 6. Забарвлення, що виникає під час дії концентрованої сульфатної кислоти на хінони

<i>Хінон</i>	<i>Забарвлення</i>
1,4-Бензохінон	жовте → коричнево-фіолетовий осад
Толухінон (2-метил-1,4-бензохінон)	жовте
Метокси-1,4-бензохінон	темно-синє
Гідрокситимохінон	пурпурово-червоне
1,2-Нафтохінон	зеленувате, під час нагрівання – синьо-зелене
1,4-Нафтохінон	жовте, згодом – зелене
Нафтазарин (5,8-дигідрокси-1,4-нафтохінон)	червоне
Хлораніл (тетрахлоро-1,4-бензохінон)	фуксиново-зелене
Фенантренхінон	темно-зелене

### Реакція з лугами.

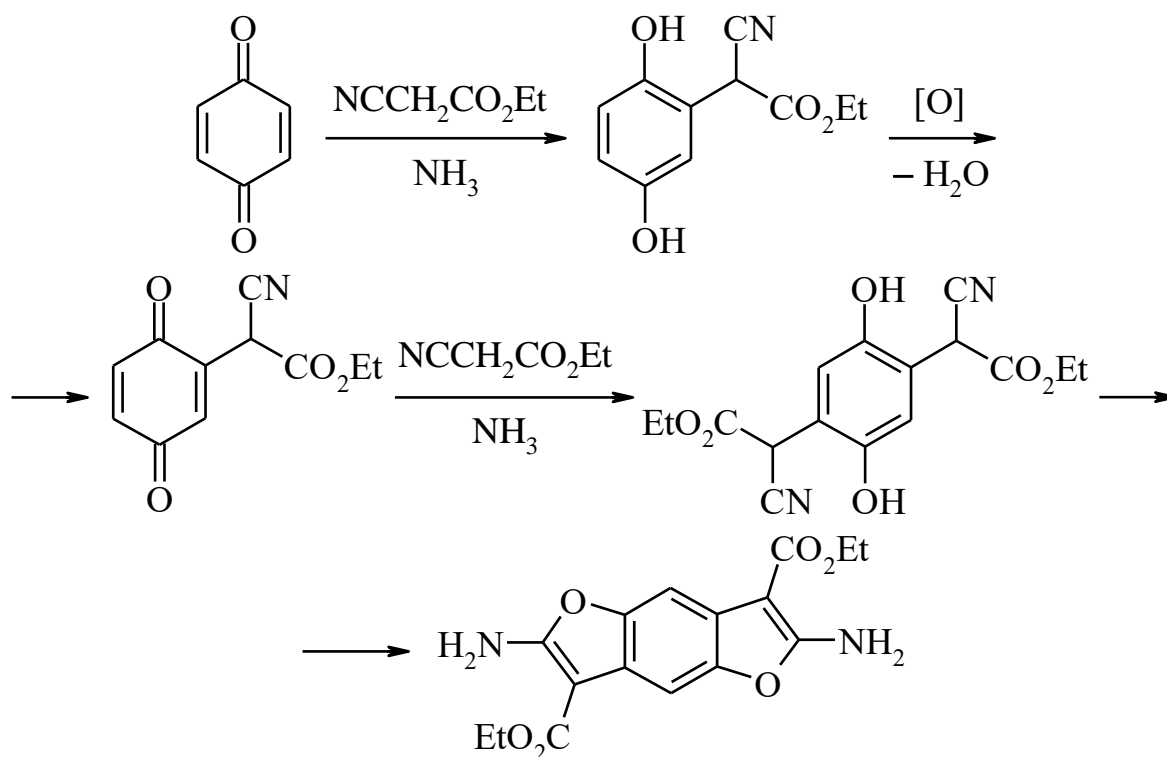
Під час взаємодії хінонів з водними розчинами лугів з'являється характерне забарвлення (табл. 7).

Табл. 7. Забарвлення, що виникає під час розчинення хінонів у лугах

Хінон	Забарвлення
1,4-Бензохінон	жовте → коричнево-фіолетовий осад
Толухінон	коричневе
Бromo-1,4-бензохінон	зелене, згодом – чорно-коричневе
Тетрабromo-1,2-бензохінон	зелене
1,4-Нафтохінон	червоно-коричневе
Нафтазарин	синьо-фіолетове
Гідрокситимохінон	пурпурове
Юглон (5-гідрокси-1,4-нафтохінон)	пурпурово-червоне

### Реакція Крейвена.

Хінони, що містять у сусідньому до карбонільної групи положенні рухливий атом гідрогену або галогену, реагують з ціаноцтовим естером та амоніаком у спиртовому середовищі. При цьому з'являється фіолетове забарвлення, яке переходить у синє або зелене, а потім змінюється на коричневе або сіре. У випадку 1,4-бензохінону реакція відбувається за такою схемою:

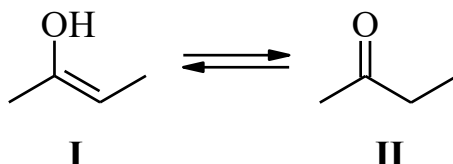


Не дають цієї реакції 1,2-нафтохінон, антрахінон, фенантренхінон та деякі інші хінони.

**Виконання реакції.** До невеликої кількості хінону додають 2–3 мл етанолу, 2–3 краплі ціаноцтового естеру і 2–3 краплі водного розчину амоніаку. Суміш перемішують і спостерігають зміну забарвлення.

### Якісні реакції енолів

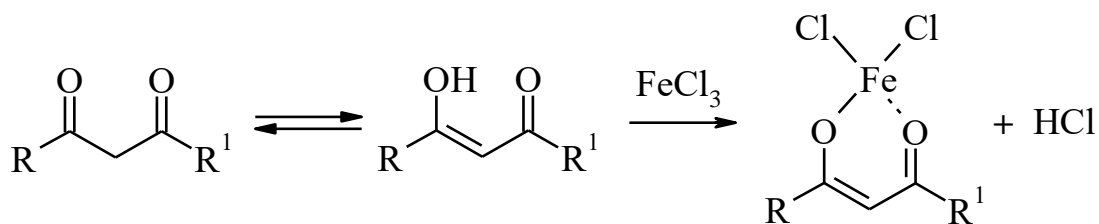
Енолами називають сполуки загальної формули **I**, які перебувають у рівновазі з відповідними карбонільними сполуками **II** (кето-енольна таутомерія):



Стан цієї рівноваги залежить від ряду чинників, зокрема від природи розчинника. За хімічними властивостями еноли подібні до фенолів. До найважливіших енолів належать похідні β-дикарбонільних сполук (ацетилацетон, ацетооцтовий естер, дибензоїлметан).

#### Реакція з ферум(III) хлоридом.

Для *цис*-енольних форм 1,3-дикарбонільних сполук характерною є кольорова реакція з FeCl<sub>3</sub>. При змішуванні еквімолярних кількостей спиртових розчинів реагентів легко утворюються хелатні сполуки, забарвлені найчастіше у червоний, а іноді у синьо-фіолетовий чи зелений колір. *Транс*-еноли (димедон, 1,3-циклогександіон) не утворюють з FeCl<sub>3</sub> хелатів і тому не дають забарвлення у спиртовому середовищі, проте у водних розчинах реагують з FeCl<sub>3</sub> подібно до фенолів.



Реакція характерна не лише для енолів. Феноли, що містять в *орто*-положенні до гідроксильної групи комплексоутворюючі групи (–CHO, –COR, –COOH, –COOR), також реагують з FeCl<sub>3</sub> у спиртовому середовищі.

Інші феноли (крезоли, резорцин, флороглюцин) утворюють забарвлені сполуки з FeCl<sub>3</sub> лише у водному розчині, причому забарвлення послаблюється і навіть щезає під час додавання до реакційного середовища спирту.

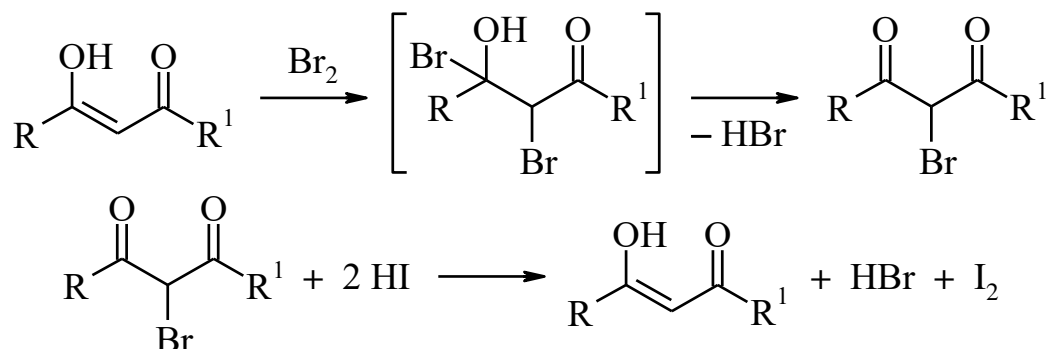
**Виконання реакції.** Розчиняють у пробірці 2–3 краплі рідкого (або відповідну кількість кристалічного) енолу в 3–5 мл метанолу. До отриманого розчину додають 1–2 краплі 1 % метанольного розчину безводного ферум(III) хлори-

ду. Швидка поява характерного інтенсивного забарвлення свідчить про наявність *цис*-єнольної форми 1,3-дикарбонільної сполуки.

Замість метанолу можна застосовувати етанол.

### Реакція з бромом.

Єнольні сполуки легко приєднують бром, утворюючи проміжні дибромопохідні, які відщеплюють гідроген бромід і перетворюються в монобромопохідні. Такі  $\alpha$ -бромопохідні здатні окиснювати гідроген йодид, внаслідок чого регенеруються вихідні єноли і виділяється йод:



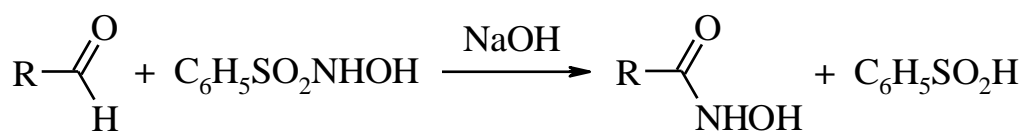
Отже, виділення йоду свідчить про наявність єнолу у досліджуваній пробі.

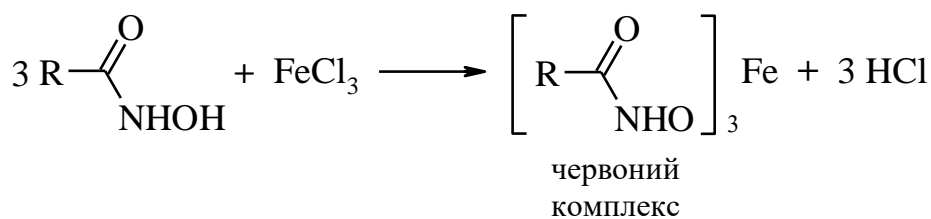
**Виконання реакції.** До 50 мг досліджуваної речовини (або її спиртового розчину) додають краплями розчин бромної води до появи стійкого жовтого забарвлення. Через 3 хв до суміші краплями додають насичений розчин сульфосаліцилової чи мурашиної кислоти до знебарвлення. Після цього додають декілька крапель 5 % розчину KI, перемішують і вносять краплями 1 % розчин крохмалю. Поява синього забарвлення свідчить про наявність єнолу.

## Якісні реакції карбонільних сполук

### Реакція Анджелі-Ріміні.

В основі реакції лежить утворення гідроксамових кислот під час взаємодії бензенсульфогідроксамової кислоти з альдегідами за наявності луку, які з розчином ферум(III) хлориду дають інтенсивно забарвлені у червоний колір комплексні солі феруму(III):





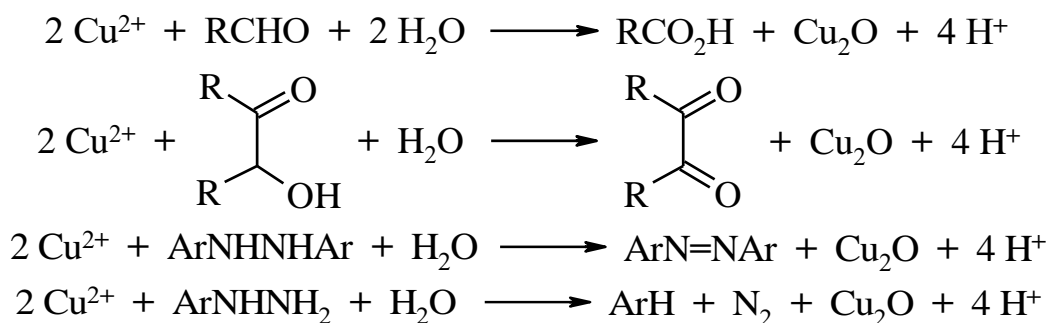
Реакцію використовують в основному для виявлення аліфатичних альдегідів, оскільки ряд ароматичних альдегідів та всі кетони цієї реакції не дають.

**Реактив (бензенсульфогідроксамова кислота).** Розчиняють під час нагрівання 10 г гідрохлориду гідроксиламіну у мінімальній кількості метанолу і додають розчин, отриманий розчиненням 3 г натрію у 60 мл абсолютного етанолу. Після охолодження утворений натрій хлорид відфільтровують і до фільтрату поступово додають 8,5 г бензенсульфохлориду. Більшу частину спирту відганяють на водяній бані, утворений осад гідрохлориду гідроксиламіну відфільтровують, а фільтрат упарюють у вакуумі до сухого залишку. Залишок кип'ятять 3 рази з абсолютним діетиловим етером (по 15 мл), об'єднані етерні витяжки упарюють, залишок обробляють хлороформом і фільтрують; т. пл. 126 °С.

**Виконання реакції.** Одну краплю досліджуваної речовини змішують з 1–2 краплями спиртового розчину бензенсульфогідроксамової кислоти і однією краплею 1 н. розчину NaOH та залишають на 15 хв. Після цього суміш підкислюють краплею 0,5 н. розчину хлоридної кислоти (до кислої реакції за конго, рН 4–5) і додають одну краплю 1 % розчину ферум(III) хлориду. З'являється інтенсивне червоне забарвлення.

### Проба з реактивом Бенедикта.

Реактив Бенедикта, що містить іони  $\text{Cu}^{2+}$  у формі комплексного аніону, було запропоновано для визначення карбонільних сполук замість сильнолужного реагенту Фелінга. Реактив Бенедикта окиснює аліфатичні альдегіди, відновлюючи моно- та дисахариди,  $\alpha$ -гідроксіальдегіди,  $\alpha$ -гідроксикетони,  $\alpha$ -кетональдегіди:



Залежно від природи і кількості наявного відновника, забарвлення осаду, що утворюється, може бути червоним, жовтим або жовто-зеленим. Ароматичні

альдегіди, кетони, спирти (первинні, вторинні і третинні) та гліколи цим реагентом не окиснюються.

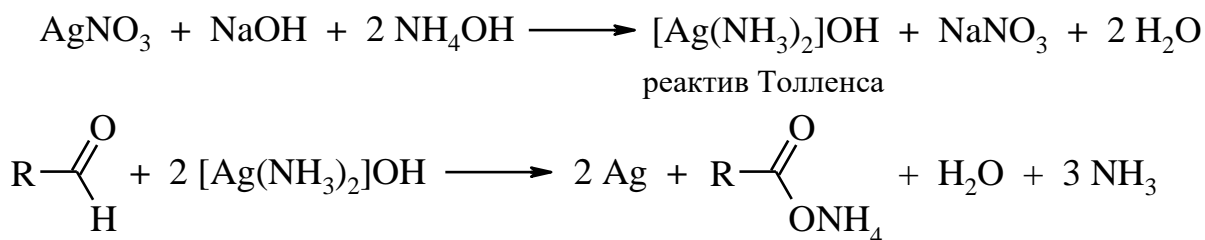
Реактив Бенедикта окиснює також похідні гідразину (фенілгідразин, гідразобензен), фенілгідроксиламін, амінофеноли та деякі інші схожі сполуки. Аліфатичні та ароматичні меркаптани заважають проведенню реакції з реактивом Бенедикта (також утворюють жовтий осад).

**Реактив Бенедикта** (приготування – див. якісні реакції вуглеводів).

**Виконання реакції.** До розчину або суспензії 0,2 г досліджуваної речовини у 5 мл води додають 5 мл реактиву Бенедикта і зазначають забарвлення осаду (жовте чи жовто-зелене). Тоді нагрівають суміш до кипіння і зазначають, чи утворюється осад, якщо так, то якого він кольору.

### Реакція з реактивом Толленса.

Аліфатичні і ароматичні альдегіди відновлюють амоніачний розчин аргентум оксиду (реактив Толленса):



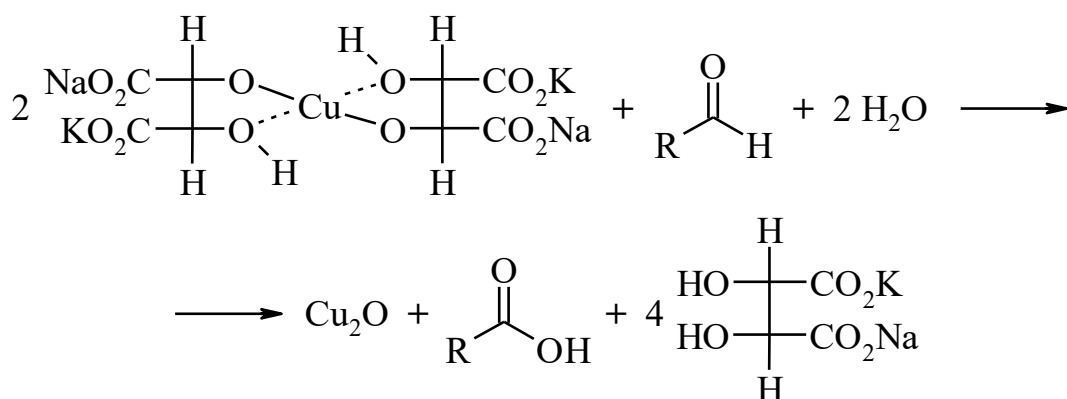
Внаслідок реакції випадає сіро-чорний осад срібла або стінки пробірки покриваються металічним сріблом у вигляді дзеркала. В розведених розчинах реакція відбувається лише через деякий час. Реакцію іноді застосовують для окиснення деяких альдегідів до відповідних кислот, які можна легше виділити та ідентифікувати. Реакцію срібного дзеркала можуть також давати окремі ароматичні аміни, багатоатомні феноли, амінофеноли,  $\alpha$ -дикетони та деякі інші сполуки ( $\alpha$ -нафтол, гідрат трифторацетальдегіду).

**Реактив Толленса.** У старанно вимиту пробірку поміщають 2 мл 5 % розчину  $\text{AgNO}_3$  і одну краплю 10 % розчину  $\text{NaOH}$ . До отриманої суміші повільно краплями додають приблизно 2 % розчин амоніаку до повного розчинення утвореного осаду аргентум оксиду, постійно струшуючи пробірку. Для забезпечення високої чутливості реагенту необхідно уникати великого надлишку амоніаку. Реагент готують безпосередньо перед застосуванням, оскільки при довгому зберіганні утворюється осад гримучого срібла ( $\text{Ag}-\text{O}-\text{N}=\text{C}$ ), що може призвести до вибуху.

**Виконання реакції.** У пробірку до 5 мл реактиву Толленса додають 1–2 мл не надто розведеного розчину досліджуваного альдегіду і обережно нагрівають суміш на водяній бані при 60–70 °С. Утворюється сіро-чорний осад, або срібло осідає на стінках пробірки у вигляді металічного дзеркала.

### Реакція з реактивом Фелінга.

Альдегіди аліфатичного ряду відновлюють реактив Фелінга, до складу якого входять іони  $\text{Cu}^{2+}$ , утворюючи при цьому червоний осад купрум(I) оксиду:



Кетони, крім кетоспиртів, та ароматичні альдегіди, за деякими винятками (2,4-дигідроксибензальдегід), як правило, не відновлюють реактив Фелінга.

**Реактив Фелінга. Розчин I.** Розчиняють 7 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  у воді і об'єм розчину доводять до 100 мл.

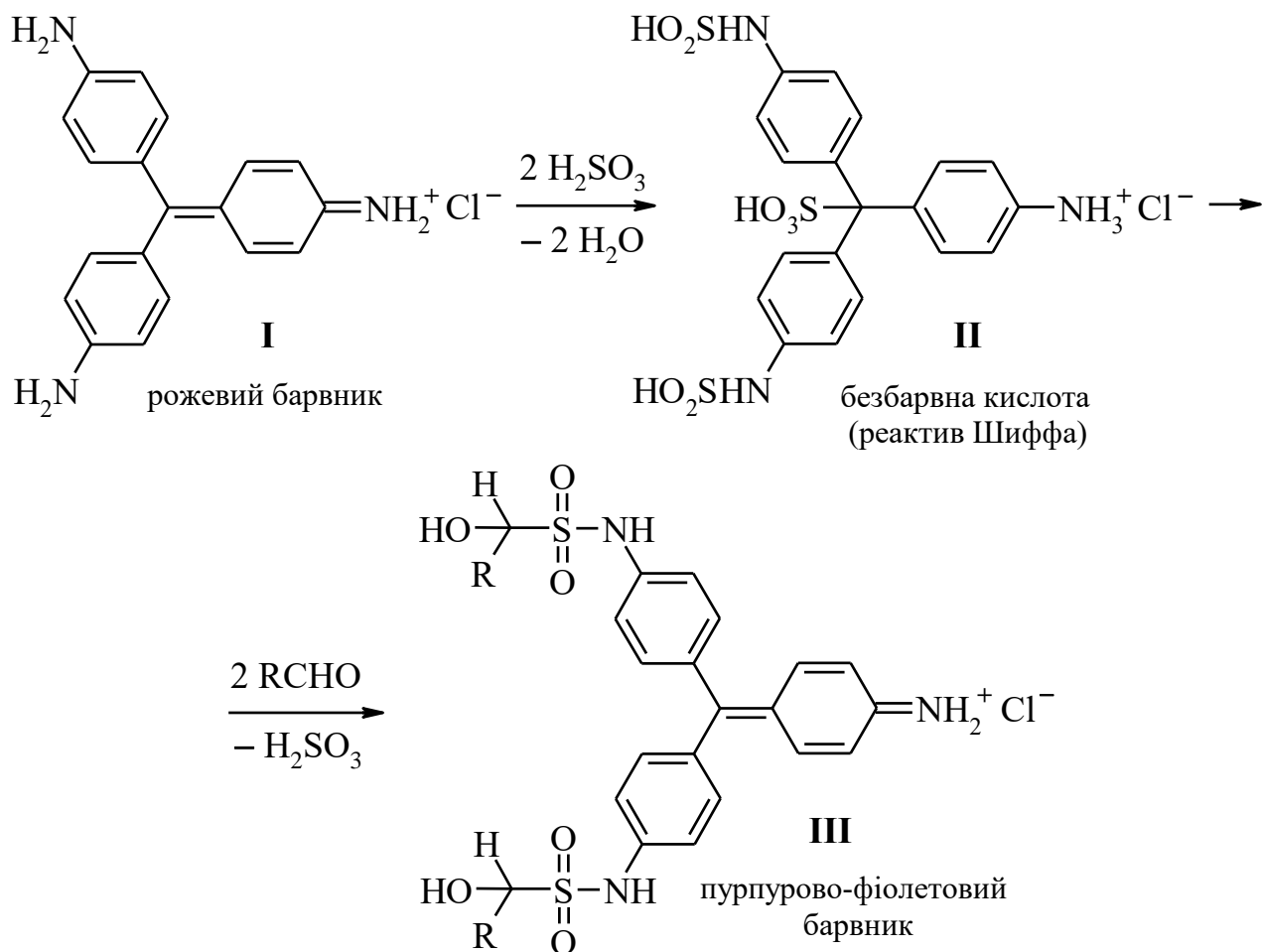
**Розчин II.** Розчиняють 35 г натрій-калій тартрату (сегнетової солі) і 10 г  $\text{NaOH}$  у воді і об'єм розчину доводять до 100 мл.

Рівні об'єми обидвох розчинів змішують незадовго перед використанням. При змішуванні розчинів спочатку утворюється купрум(II) гідроксид, який далі реагує з сегнетовою сіллю, утворюючи комплексну сполуку.

**Виконання реакції.** До 2 мл свіжоприготовленого розчину Фелінга додають 0,05–0,1 г досліджуваної речовини і залишають на декілька хвилин у закритій пробірці, а потім обережно нагрівають у полум'ї пальника. За наявності відновників утворюється червоно-бурий осад купрум(I) оксиду. Перед виконанням реакції з невідомою речовиною проводять тестові проби з глюкозою, формаліном та бензальдегідом.

### Реакція з фуксинсульфітною кислотою (реактив Шиффа).

Фуксин (I) – барвник трифенілметанового ряду, рожевого забарвлення. Під час його взаємодії з сульфітною кислотою відбувається 1,6-приєднання  $\text{H}_2\text{SO}_3$  до хіноїдного ядра фуксину і утворюється безбарвна лейкосульфонова кислота (II). Ця кислота нестійка і під час взаємодії з альдегідом втрачає молекулу сульфітної кислоти, внаслідок чого утворюється хіноїдна структура (III) і з'являється пурпурово-фіолетове забарвлення:



Слід зазначити, що колір барвника (**III**) відрізняється від рожевого забарвлення вихідного фуксину (**I**): він має темно-голубе забарвлення, що межує з фіолетовим чи пурпуровим. Деякі кетони чи ненасичені сполуки можуть реагувати з фуксинсульфітною кислотою, повертаючи попереднє рожеве забарвлення. Тому появу рожевого забарвлення не слід вважати позитивною пробою на альдегіди.

Кольорову реакцію з розчином фуксинсульфітної кислоти дають альдегіди, метилкетони та деякі аліциклічні кетони. Негативну реакцію дають деякі ароматичні гідроксальдегіди та гліюксаль.

**Фуксинсульфітна кислота. Варіант I.** Найпростіший спосіб приготування реактиву полягає у пропусканні  $\text{SO}_2$  у 0,025 % водний розчин фуксину до його знебарвлення.

**Варіант II.** Розчиняють 100 мг фуксину в 75 мл дистильованої води за температури 80–90 °С. Після охолодження до розчину додають 2,5 г натрій сульфїту, 1,5 мл конц.  $\text{HCl}$  і розводять водою до 100 мл. Розчин повинен бути безбарвним або злегка жовтуватим. Реактив зберігають у темних, наповнених доверху, склянках не довше, ніж один місяць. З часом, внаслідок втрати  $\text{SO}_2$ , активність реактиву помітно зменшується.

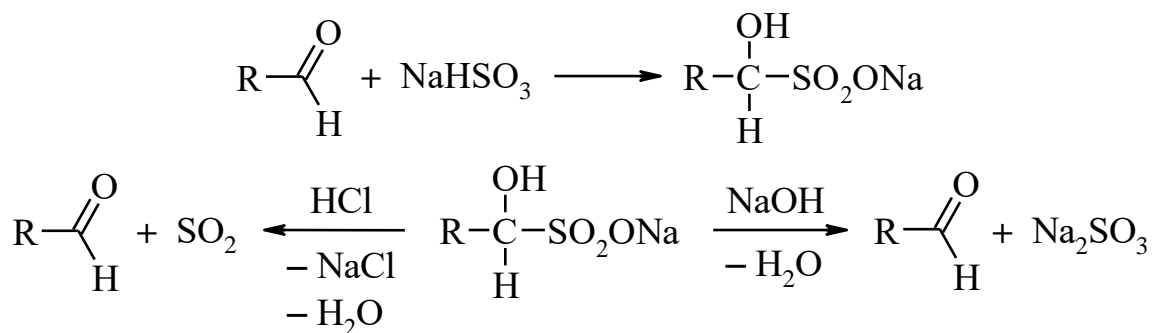
**Виконання реакції.** У пробірку з 1–2 мл свіжоприготовленого безбарвного розчину фуксинсульфітної кислоти додають краплю чи кристалик досліджуваної речовини, струшуючи суміш. За наявності в досліджуваній речовині аль-

дегідної групи відразу або через декілька хвилин з'являється інтенсивне пурпуро-фіолетове забарвлення.

Для успішного проведення реакції реакційну суміш не можна нагрівати, крім цього, досліджуваний розчин не повинен бути лужним чи сильнокислим (оптимальне значення рН 3). Доцільно провести паралельно з досліджуваною речовиною контрольний дослід в аналогічних умовах з відомим альдегідом.

### Реакція з натрій гідросульфідом (реакція Бертаніні).

Альдегіди та багато кетонів, приєднуючи натрій гідросульфід, утворюють  $\alpha$ -гідроксисульфо кислоти, які нерозчинні в концентрованому розчині натрій гідросульфіді (у воді розчиняються добре!) і тому легко кристалізуються. Цю реакцію часто використовують для очищення альдегідів і кетонів, оскільки вони можуть бути легко регенеровані під час дії на гідросульфідні похідні розведених лугів та кислот:



Реакція найбільш характерна для альдегідів. Натрій гідросульфід приєднують також більшість метилкетонів, низькомолекулярні циклічні кетони (до циклооктанону),  $\alpha$ -дикетони, альдіміни та ряд інших сполук, що містять особливо реакційноздатну карбонільну групу. Однак деякі метилкетони утворюють гідросульфідні похідні дуже повільно або не утворюють їх взагалі. Прикладом таких сполук є арилметилкетони, пінаколін, окис мезитилу. Ряд сполук, що містять  $\text{C}=\text{C}$ -зв'язки (коричний та кротоновий альдегіди), можуть приєднувати дві молекули натрій гідросульфіді.

**Реактив.** Додають 3 мл етанолу до 12 мл 40 % водного розчину натрій гідросульфіді. Невелику кількість солі, що осаджується спиртом, відокремлюють, а прозорий розчин використовують для ідентифікації.

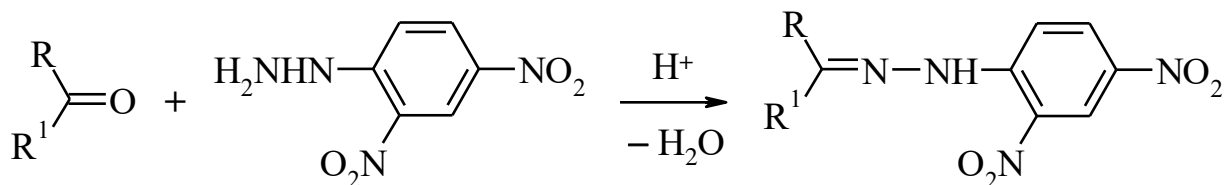
**Виконання реакції.** Карбонільну сполуку чи її водний або спиртовий розчин інтенсивно струшують з п'ятикратною кількістю розчину натрій гідросульфіді, при цьому реакційна суміш розігрівається, а продукт приєднання випадає у вигляді кристалів.

Гідросульфідні похідні деяких кетонів можуть не утворювати кристалічних продуктів упродовж декількох годин, а формальдегід з розчином  $\text{NaHSO}_3$  утворює продукт приєднання, який залишається в розчині.

### Реакція з 2,4-динітрофенілгідразином.

Карбонільні сполуки легко можна виявляти за допомогою реакцій з фенілгідразином і заміщеними фенілгідразинами (*n*-нітрофенілгідразин, фенілгідразин-4-сульфо кислота). Найкращі результати дає 2,4-динітрофенілгідразин, тому цю реакцію буде розглянуто детальніше.

Майже всі альдегіди і кетони утворюють тверді забарвлені (жовті чи оранжево-червоні) 2,4-динітрофенілгідрозони:



Осад, що утворюється, може іноді спочатку бути у вигляді олієподібного залишку, який при стоянні твердне. Проте деякі кетони утворюють олієподібні 2,4-динітрофенілгідрозони (метил-*n*-октилкетон, ди-*n*-пентилкетон та інші подібні сполуки). Вкрай повільно з 2,4-динітрофенілгідразином реагують  $\alpha$ -гідроксикетони (бензоїн), тому цим методом їх не ідентифікують.

Існує ще одне застереження під час проведення реакції з 2,4-динітрофенілгідразином: похідні алільних спиртів (4-фенілбут-3-ен-2-ол, коричний спирт, вітамін А<sub>1</sub>) можуть окиснюватися цим реагентом, утворюючи альдегіди чи кетони, які здатні утворювати відповідні 2,4-динітрофенілгідрозони (позитивна проба). Позитивну пробу також можуть дати спирти, що містять домішки відповідних карбонільних сполук. Тому утворення невеликої кількості 2,4-динітрофенілгідрозону не може бути однозначним доказом наявності карбонільної групи.

4-Нітро- та 2,4-динітрофенілгідрозони часто використовують для характеристики та ідентифікації карбонільних сполук. При цьому потрібно звіряти температуру плавлення одержаних твердих речовин з температурою плавлення вихідних гідрозинів (т. пл. 2,4-динітрофенілгідрозину 198 °С з розкл.). Одержані гідрозони, якщо необхідно, відфільтровують і перекристалізують зі спирту, діоксану, бензену чи етилацетату (але не ацетону!).

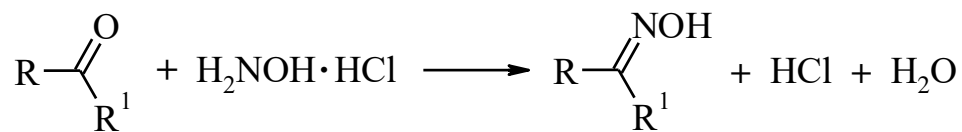
**Реактив.** Розчиняють під час нагрівання на водяній бані 5 г 2,4-динітрофенілгідрозину в 60 мл 85 % фосфорної кислоти. Розчин розводять 40 мл 95 % етанолу і фільтрують. Одержаний розчин стійкий під час тривалого зберігання.

**Виконання реакції.** До розчину 1–2 крапель досліджуваної речовини в 2 мл 95 % етанолу додають 3 мл розчину 2,4-динітрофенілгідрозину. Суміш енергійно перемішують і, якщо осад відразу не утворився, залишають на 15 хв. У випадку нерозчинності карбонільної сполуки в етанолі використовують інші розчинники – метанол, диглім, метилцелозольв, диметилформамід.

### Реакція з гідрохлоридом гідроксиламіну.

Реакцію утворення оксимів часто використовують для ідентифікації альдегідів і кетонів. Під час утворення оксимів виділяється гідроген хлорид, що

можна встановити за допомогою індикатора (основність оксимів є недостатньою для зв'язування HCl):



Майже всі альдегіди і багато кетонів практично відразу змінюють колір індикатора. Проте деякі кетони, такі, як бензофенон, бензил, бензоїн, камфора, реагують лише під час нагрівання. Вуглеводи, хінони, просторово утруднені кетони,  $\alpha,\beta$ -ненасичені кетони дають негативну пробу.

Ряд альдегідів доволі легко окиснюються киснем повітря до відповідних кислот, тому необхідно попередньо перевірити їхнє значення рН розчином лакмусу.

**Реактив.** До розчину 5 г гідрохлориду гідроксиламіну в 1 л етанолу додають 3 мл універсального кислотно-основного індикатора. До одержаної суміші додають краплями 5 % спиртовий розчин NaOH до появи яскраво-оранжевого забарвлення розчину (рН 3,7–3,9). Реактив стійкий упродовж декількох місяців.

**Виконання реакції.** а) Для нейтральних сполук. До 1 мл реактиву додають одну краплю чи невеликий кристал досліджуваної речовини і спостерігають за зміною забарвлення. Якщо змін не відбувається, то суміш нагрівають до кипіння. У випадку зміни забарвлення від оранжевого до червоного проба вважається позитивною.

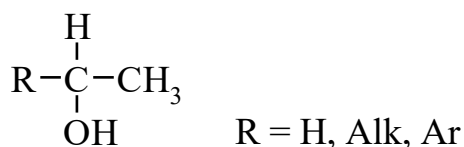
Пробу доцільно попередньо перевірити на масляному альдегіді, ацетоні, бензофеноні і глюкозі.

б) Для кислотних чи лужних сполук. До 1 мл розчину індикатора в пробірці додають біля 0,2 г досліджуваної речовини і, прикапуючи розведений (1 %) розчин NaOH чи HCl, досягають такого забарвлення суміші, яке б відповідало забарвленню 1 мл реагенту у такій самій пробірці. Одержаний розчин додають до 1 мл реагенту і відзначають чи з'являється червоне забарвлення.

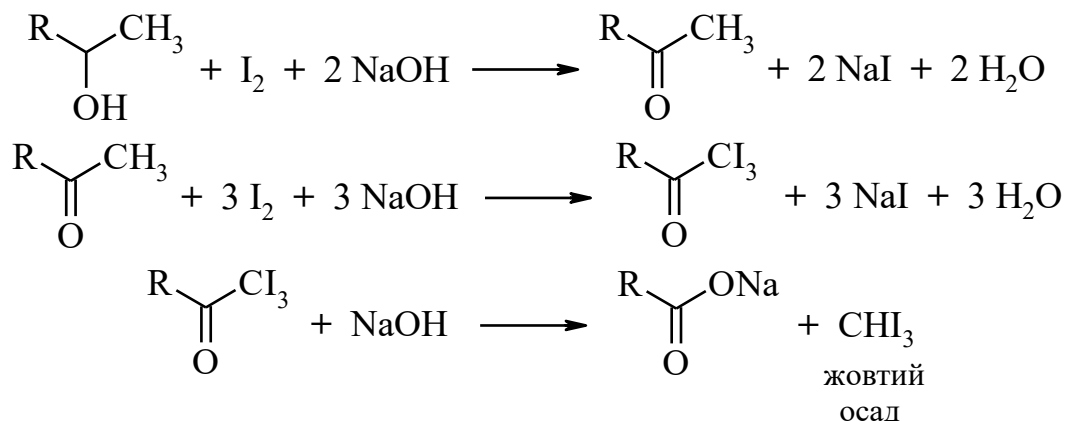
Проведіть пробу з саліциловим альдегідом і *n*-диметиламінобензальдегідом, а також з винною кислотою за методикою а і б.

### Йодоформна реакція (реакція Лібена).

Зручною якісною реакцією, що дає змогу виявляти метилкетони, є йодоформна реакція. Суть реакції полягає в тому, що під час дії на метилкетони йоду в лужному середовищі утворюється світло-жовтий осад йодоформу ( $\text{CHI}_3$ , т. пл. 119 °С), який має специфічний запах. Проте ця проба дає також позитивний результат зі сполуками, які можуть окиснитися до метилкетонів в умовах даної реакції. Найчастіше такими сполуками є спирти загальної формули

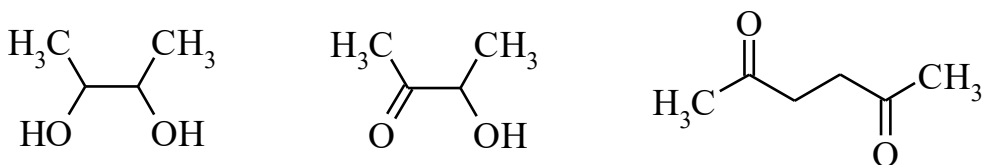


Реакції з такими сполуками відбуваються через стадії окиснення, йодування і розщеплення:



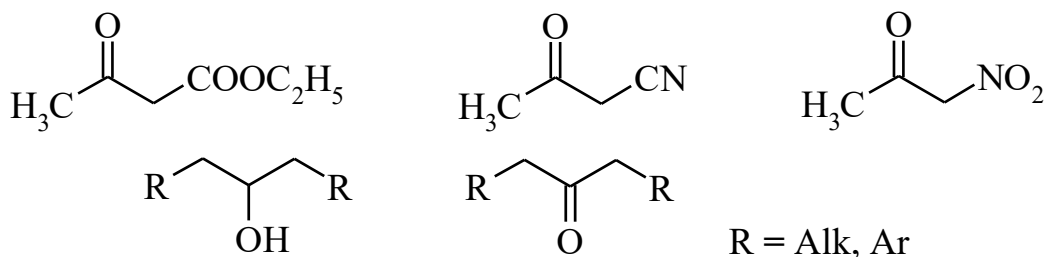
Отже, основними типами речовин, що дають позитивну йодоформну пробу будуть:  $\text{RC}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , де  $\text{R} = \text{H, Alk, Ar}$ , а також 1,3-дикетони  $\text{RC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$  і 1,3-діоли  $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Alk, Ar}$ ).

Деякі біфункційні спирти та кетони також дають позитивну йодоформну пробу. До них належать:

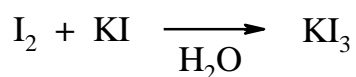


Окремі етилові та ізопропілові естери можуть утворювати йодоформ, якщо в умовах реакції прогідролізують.

Не дають йодоформної проби такі сполуки:



**Реактив.** Розчин йоду в калій йодиді готують, додаючи 20 г калій йодиду і 10 г йоду до 80 мл дистильованої води. Суміш струшують до повного розчинення доданих речовин.



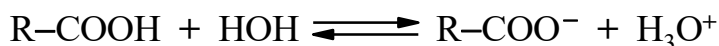
Розчин набуває темно-коричневого забарвлення завдяки наявності іонів  $\text{I}_3^-$ .

**Виконання реакції.** До 4 крапель досліджуваної рідини (0,1 г твердої речовини) додають 2 мл води (або 5 мл діоксану у випадку нерозчинних у воді сполук) і струшують до повного розчинення. Потім додають 1 мл 10 % розчину  $\text{NaOH}$ . Суміш нагрівають до  $60\text{ }^\circ\text{C}$  і краплинами додають розчин йоду до появи темного забарвлення, яке не зникає впродовж 2 хв. Надлишок йоду видаляють, додаючи ще кілька крапель 10 % розчину  $\text{NaOH}$ . У пробірку вносять 2–3 мл води і залишають на 15 хв. Реакція вважається позитивною в разі утворення жовтого осаду йодоформу. Осад відфільтровують, висушують і вимірюють температуру плавлення.

## Якісні реакції карбонових кислот

### Реакція на індикатори.

Карбонові кислоти виявляють кислотні властивості, що відображено в їхній назві. Вони є кислотами середньої сили ( $K_{\text{дис}} \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ ), у водних розчинах дисоціюють, утворюючи іон гідроксонію і карбоксилат-аніон:



Отже, водні розчини карбонових кислот дають досить чітку реакцію на індикатори, забарвлюючи їх у відповідні кольори.

**Виконання реакції.** Розчин досліджуваної речовини у воді ( $\sim 10\%$ ) наносять скляною паличкою на відповідний індикаторний папірець. Аліфатичні і ароматичні карбонові кислоти змінюють забарвлення індикаторів, а саме: лакмус стає рожевим, конго – синім, а універсальний папірець (залежно від кислотності) – від жовтого до оранжевого. Реакція досить чутлива, тому її дають навіть погано розчинні у воді кислоти.

Необхідно пам'ятати, що аналогічну реакцію індикатори дають на інші органічні сполуки, які не містять карбоксильної групи – сульфокислоти, тіо- та нітрофеноли тощо.

### Реакція з натрій гідрокарбонатом.

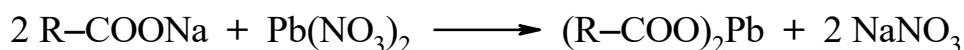
Виділення вуглекислого газу під час додавання досліджуваної речовини до водного розчину натрій гідрокарбонату може бути доказом наявності карбоксильної групи. В цьому випадку, окрім карбонових кислот, лише сульфокислоти, ди- і тринітрофеноли, барбітурова кислота, гідроксипіримідини та деякі інші сполуки дають позитивну реакцію.

**Виконання реакції.** У малу пробірку наливають 2 мл насиченого розчину натрій гідрокарбонату і 0,2 мл 50 % водного чи спиртового розчину досліджу-

ваної речовини. У випадку наявності кислоти спостерігають виділення бульбашок CO<sub>2</sub>.

### Утворення нерозчинних солей.

Для виявлення карбонових кислот можна використати реакцію утворення погано розчинних у воді солей плюмбуму чи аргентуму. Ці солі випадають в осад під час додавання до водних чи спиртових розчинів натрієвих солей карбонових кислот розчину плюмбум(II) або аргентум нітрату.



Якщо реакцію проводити у спирті, то пробу можна розвести водою для розчинення мінеральних солей, що утворюються разом із солями органічних кислот.

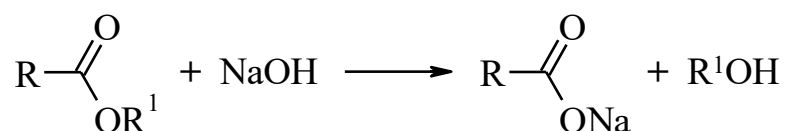
**Виконання реакції.** У пробірку вносять 1–2 мл розчину досліджуваної речовини та обережно нейтралізують його 5 % розчином натрій гідроксиду до рН 7–8 за індикаторним папірцем. Додають декілька крапель концентрованого водного розчину Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> або AgNO<sub>3</sub>. За наявності карбонової кислоти відразу утворюється білий осад. У випадку використання аргентум нітрату осад швидко темніє на світлі.

## Якісні реакції естерів

Під час ідентифікації естерів використовують їхню здатність до гідролізу, а також реакції заміщення алкоксигрупи іншими залишками.

### Гідроліз (омилення).

Реакція гідролізу є загальною реакцією для всіх естерів. На практиці її проводять, застосовуючи спиртовий розчин лугу. У результаті отримують два продукти гідролізу – спирт і сіль відповідної карбонової кислоти, які в разі потреби можуть бути виділені з реакційного середовища і схарактеризовані як у вільному стані, так і в формі похідних.



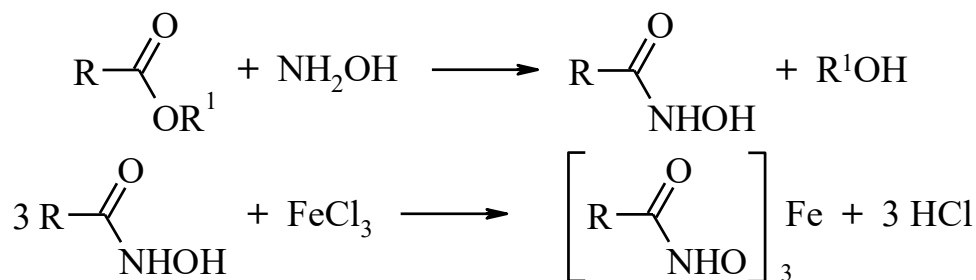
**Виконання реакції.** У пробірці розчиняють 0,1 г досліджуваної речовини у 3–5 мл спирту. До отриманої суміші додають декілька крапель розчину фенолфталеїну і краплями 0,1 н. розчин натрій гідроксиду в етанолі до появи стійкого червоного забарвлення. Пробірку нагрівають на водяній бані за температури 40 °С впродовж 5 хв. Зникнення червоного забарвлення свідчить про утворення кислоти внаслідок омилення естеру.

Деякі інші сполуки, наприклад, ангідриди і лактони, також дають позитивний результат під час проби на омилення.

Реакція омилення застосовується також для визначення *числа омилення* під час кількісного аналізу естерів.

### Одержання гідроксамових кислот.

Взаємодія естерів з гідроксиламіном приводить до утворення гідроксамових кислот і відповідних спиртів. Гідроксамові кислоти виявляють кольоровою реакцією з ферум(III) хлоридом.



Реакція неспецифічна, має певні обмеження, оскільки її дають також ангідриди, галогенангідриди кислот, а також деякі інші сполуки.

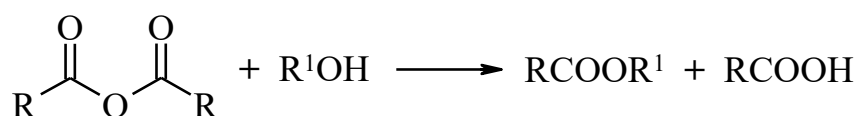
**Виконання реакції.** У пробірці нагрівають 2–3 краплі естеру з двома краплями насиченого розчину гідрохлориду гідроксиламіну в метанолі і залишають стояти на 1 хв. Після цього додають одну краплю насиченого розчину калій гідроксиду в метанолі і обережно нагрівають до початку кипіння. Після охолодження суміш підкислюють 3–5 краплями 1 н. розчину хлоридної кислоти і додають одну краплю 3 % розчину ферум(III) хлориду. У випадку наявності естеру з'являється рожеве, червоне або фіолетове забарвлення.

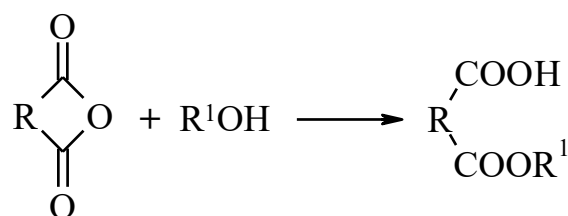
### Якісні реакції ангідридів

Ангідриди карбонових кислот є нерозчинними у воді нейтральними сполуками. Проте під дією води або водних розчинів лугів вони доволі легко зазнають гідролізу, утворюючи відповідні кислоти.

Для ідентифікації ангідридів кислот, як і галогенангідридів, найчастіше використовують їхню взаємодію зі спиртами, амоніаком та амінами, а також реакцію утворення гідроксамових кислот під дією гідроксиламіну.

Під час дії спиртів, а також фенолів, на ациклічні ангідриди утворюються естери і відповідні кислоти. Циклічні ангідриди в аналогічних реакціях утворюють кислі естери:





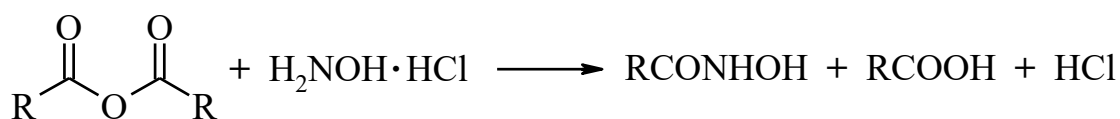
Реакція зі спиртами іноді може легко відбуватися на холоді, а іноді необхідне довготривале нагрівання; деякі ангідриди навіть можна перекристалізувати зі спирту. У несиметричних ангідридах завжди зазнає естерифікації більш кислотна карбоксильна група.

Під час дії на ангідриди амоніаку або амінів утворюються амідні кислот або N-заміщені амідні кислот.

### Утворення гідроксамових кислот.

Для ідентифікації ангідридів кислот успішно може бути використана реакція утворення гідроксамових кислот, яку також запропоновано для виявлення інших похідних карбонових кислот – естерів, галогенангідридів, амідів, нітрילів.

Під час дії гідрохлориду гідроксиламіну на ангідрид карбонової кислот утворюється 1 моль гідроксамової кислот і 1 моль відповідної карбонової кислот:



Гідроксамові кислот дають з розчином ферум(III) хлориду червоне або червоно-фіолетове забарвлення (див. реакції естерів).

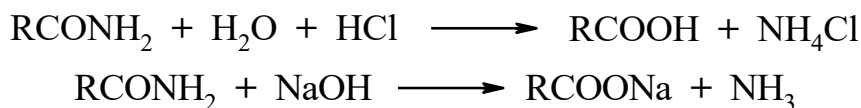
**Реактив.** До 0,5 % спиртового розчину ферум(III) хлориду додають декілька крапель концентрованої хлоридної кислот і розчиняють у ньому гідрохлорид гідроксиламіну до насичення розчину.

**Виконання реакції.** Краплю розчину ангідриду кислот в діетиловому етері змішують у мікротиглі (або в маленькому стакані) з 1–2 краплями свіжоприготовленого реагенту і залишають, поки не випарується розчинник. При додаванні води виникає фіолетове або червоне забарвлення.

## Якісні реакції амідів

### Гідроліз амідів.

Загальним методом хімічної ідентифікації амідів є їхній кислотний або лужний гідроліз:

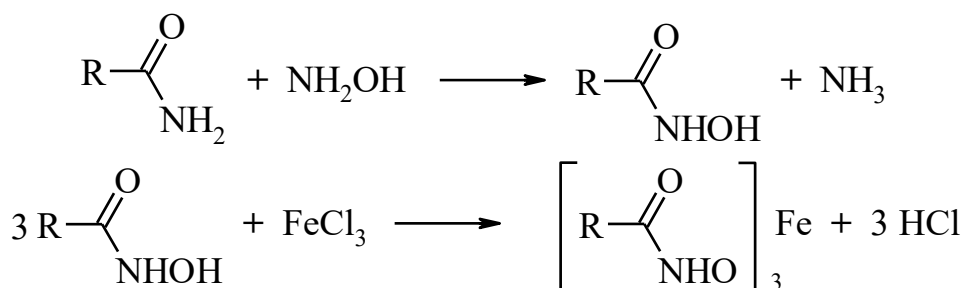


Під час гідролізу N-заміщених амідів утворюються первинні або вторинні аміни. Тому ідентифікація амідів за допомогою цього методу зводиться до виявлення продуктів гідролізу – карбонових кислот, амоніаку, первинного чи вторинного аміну.

**Виконання реакції.** Невелику кількість твердого незаміщеного амиду або 1–2 краплі його розчину випарюють досуха у мікропробірці, яка містить 1–2 краплі концентрованої хлоридної кислоти. До залишку додають 1–2 краплі 1 н. розчину натрій гідроксиду, накривають отвір пробірки смужкою фільтрувального паперу, змоченого реактивом Несслера, і злегка нагрівають. Забарвлення папірця у коричневий або жовто-бурий колір свідчить про утворення амоніаку в результаті гідролізу.

### Одержання гідроксаматів феруму(III).

Внаслідок взаємодії N-незаміщених амідів з гідроксиламіном утворюються гідроксамові кислоти, які виявляють кольоровою реакцією з ферум(III) хлоридом.

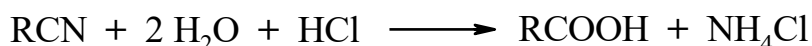


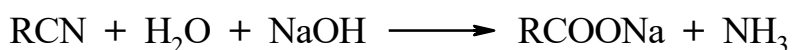
**Виконання реакції.** Суміш 30 мг N-незаміщеного амиду і 2 мл 1 н. розчину гідрохлориду гідроксиламіну в пропіленгліколі кип'яють упродовж 2 хв і охолоджують. Під час додавання 0,5–1 мл 5 % розчину ферум(III) хлориду з'являється червоне або червоно-фіолетове забарвлення.

### Якісні реакції нітрилів

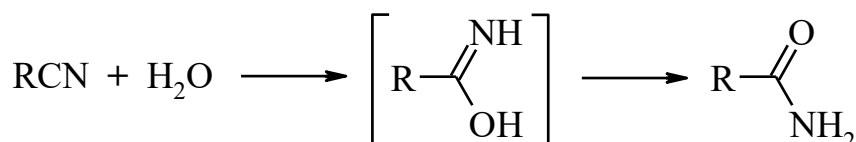
Нітрили  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ , на відміну від ізомерних їм ізонітрилів  $\text{R}-\text{N}=\text{C}$ , практично не мають неприємного запаху і вважаються менш токсичними. Низькомолекулярні нітрили є рідинами, а нітрили вищих карбонових кислот – тверді речовини; їхня розчинність у воді зменшується із збільшенням молекулярної маси. Хімічна ідентифікація нітрилів полягає у перетворенні помірно реакційноздатної ціаногрупи в більш реакційноздатну карбоксильну групу або первинну аміногрупу.

Гідроліз нітрилів до відповідних карбонових кислот здійснюють у кислому або лужному середовищі:

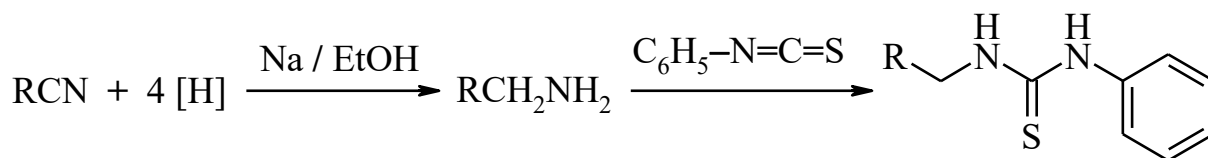




Якщо в результаті гідролізу утворюється тверда кислота, її виділяють і визначають температуру плавлення. Якщо ж утворена кислота є рідиною або розчинною у воді, то в цьому випадку найкраще виділяти її у вигляді *n*-бромофенацилового естеру. Іноді зручно проводити неповний гідроліз нітрилу, зупинивши реакцію на етапі утворення амід, особливо тоді, коли амід нерозчинний у воді і в спирті:



Відновлення нітрilів натрієм у спирті (або іншими відновниками) веде до утворення первинних амінів, які можна ідентифікувати, зокрема, перетворенням у заміщені фенілтіокарбаміди:



### Кислотний гідроліз нітрilів.

У круглодонну колбу на 100 мл, споряджену зворотним холодильником, поміщають 25 мл 75 % сульфатної кислоти і 1 г натрій хлориду. Колбу нагрівають до 150–160 °С і через верхній отвір холодильника вносять 5 г нітрилу порціями по 0,5 г. Після додавання кожної порції колбу енергійно струшують. Після цього реакційну суміш нагрівають, перемішуючи, впродовж 30 хв за температури 160 °С, а тоді ще 30 хв за температури 190 °С. Після охолодження суміші до кімнатної температури її виливають у стакан, що містить 100 г подрібненого льоду. Отриманий осад відфільтровують та обробляють невеликим надлишком 10 % розчину натрій гідроксиду. Нерозчинний амід відфільтровують. При підкисленні фільтрату виділяється карбонова кислота, яку очищають перекристалізацією з бензену або водного ацетону.

### Відновлення нітрilів до амінів.

У круглодонну колбу об'ємом 200 мл, споряджену зворотним холодильником, поміщають 20 мл абсолютного етанолу і 1 г аліфатичного нітрилу (або 2 г ароматичного нітрилу). Через верхній отвір холодильника вносять невеликими порціями 1,5 г металічного натрію, щоб реакція не відбувалася занадто енергійно. Після завершення відновлення (через 10–15 хв) суміш охолоджують до 20 °С і, постійно перемішуючи, краплями додають 10 мл концентрованої хлоридної кислоти до кислої реакції на лакмус. Замінюють зворотний холодильник на прямий і відганяють з реакційної суміші

близько 20 мл суміші етанолу і води. Колбу з залишком охолоджують і за допомогою крапельної лійки вносять 15 мл 40 % розчину натрій гідроксиду. Реакція може відбуватися бурхливо, тому розчин лугу прикапують повільно. Після додавання всієї кількості лугу колбу нагрівають до повної відгонки аміну.

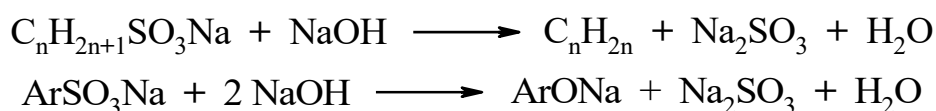
Для ідентифікації аміну до частини отриманого дистиляту додають 0,5 мл фенолізотіоціанату і суміш енергійно струшують впродовж 3–5 хв. Якщо заміщений фенолітіокарбамід одразу не випадає в осад, то викликають його кристалізацію під час охолодження колби в льодяній бані за допомогою тертя скляною паличкою по стінках колби. Утворений осад відфільтровують, промивають на фільтрі холодним 50 % етанолом і двічі перекристалізують з водного етанолу.

## Якісні реакції сульфонових кислот

Сульфонові кислоти ( $R-SO_3H$ ) належать до найсильніших органічних кислот. Вони є кристалічними гігроскопічними речовинами, легкокорозивними у воді. Їх виділяють з розчинів у вигляді малорозчинних солей кальцію, барію, плюмбуму. Для ідентифікації сульфонових кислот, а також їхніх солей, використовують реакції утворення таких похідних, які мають чіткі температури плавлення: солей – під час взаємодії з ароматичними амінами (аніліном, *o*- чи *n*-толуїдином) або *S*-бензилтіуронійхлоридом, а також сульфонамідів – шляхом перетворення сульфокислот чи їхніх солей за дії  $PCl_5$  у проміжні сульфонілхлориди, які легко реагують з амоніаком або амінами, утворюючи відповідні аміді.

Для виявлення сульфокислот також можна використовувати метод сплавлення з лугами.

### Сплавлення сульфокислот з лугами.



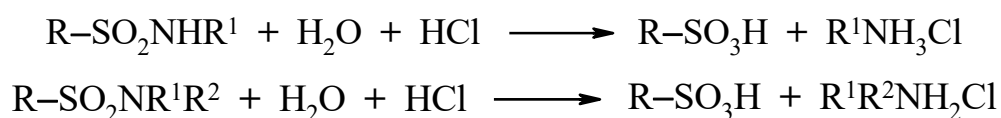
**Виконання реакції.** Невелику кількість твердої речовини або залишок після випарювання однієї краплі досліджуваного розчину нагрівають з 3–5 кратною кількістю твердого натрій гідроксиду у пробірці з тугоплавкого скла на малому полум'ї пальника до розплавлення суміші. Після охолодження плав розчиняють у кількох краплях води, додають 1–2 краплі 50 % сульфатної кислоти і перевіряють за допомогою індикаторного паперу кислу реакцію середовища. Пробірку поміщають на декілька хвилин у гарячу воду для пришвидшення виділення  $SO_2$ , який виявляють індикаторним папірцем, попередньо змоченим підкисленим розчином калій біхромату.

Феноли, що утворюються з ароматичних сульфокислот, екстрагують діетиловим етером та ідентифікують за допомогою відповідних якісних реакцій.

## Якісні реакції сульфонамідів

Сульфонаміди (сульфаміди) належать до похідних сульфонових кислот, у яких гідроксильну групу замінено на залишок аміну або аміду. Аренсульфонаміди зазвичай є стійкими безбарвними кристалічними речовинами, проте деякі алкансульфонаміди – олієподібні рідини. Найкращий метод хімічного аналізу цих сполук – розщеплення зв'язку S–N і наступна ідентифікація продуктів розщеплення. Отже, основною реакцією сульфонамідів в якісному функціональному аналізі є їхній гідроліз, а утворені аміни і сульфокислоти можна ідентифікувати за допомогою відповідних реакцій.

### Гідроліз сульфонамідів.



**Виконання реакції.** Гідролізують 10 г сульфонаміду шляхом кип'ятіння у круглодонній колбі, спорядженій зворотним холодильником, в яку внесено 100 мл 25 % хлоридної кислоти. Сульфонаміди первинних амінів повністю гідролізують упродовж 24–36 год, сульфонаміди вторинних амінів – упродовж 10–12 год. Після повного розчинення сульфонаміду суміш охолоджують, додають 20 % розчин натрій гідроксиду до лужної реакції і екстрагують тричі діетиловим етером порціями по 50 мл. Етерний розчин висушують, етер упарюють, а залишок аміну переганяють.

Деякі аміни краще не переганяти, а перевести у гідрохлориди, пропускаючи газоподібний HCl в розчин у сухому діетиловому етері. Іноді зручно амін відігнати з водяною парою після підлужнення кислого гідролізату.

## Якісні реакції нітросполук

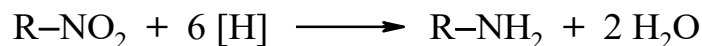
Характерною ознакою нітросполук як аліфатичного, так і ароматичного ряду є безпосередній зв'язок атома нітрогену нітрогрупи ( $-\text{NO}_2$ ) з атомом карбону органічного залишку. Тим саме вони відрізняються від естерів нітратної ( $-\text{ONO}_2$ ) і нітритної ( $-\text{ONO}$ ) кислот, в яких атом нітрогену зв'язаний з карбоном через атом кисню.

Аліфатичні нітросполуки – безбарвні або жовтуватого кольору рідини із слабким запахом (нітроалкени – лакриматори), або кристалічні речовини з невисокими температурами плавлення. Ароматичні нітросполуки, за винятком деяких мононітропохідних, є кристалічними речовинами жовтуватого кольору, що мають специфічний запах.

У якісному аналізі нітросполук однією з найважливіших реакцій є їхнє відновлення до амінів. Цю реакцію дають усі нітросполуки. Первинні і вторинні нітросполуки аліфатичного ряду виявляють властивості СН-кислот.

### Відновлення нітросполук.

Усі нітросполуки відновлюються до відповідних первинних амінів, які далі визначають характерними якісними реакціями.

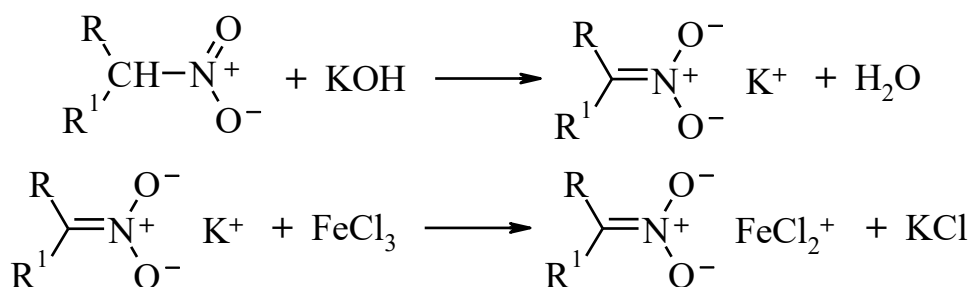


**Виконання реакції.** До суміші досліджуваної речовини у декількох мілілітрах розведеної хлоридної кислоти (тверді нітросполуки попередньо розчиняють у спирті або оцтовій кислоті) додають невеликими частинами цинковий порошок. Через деякий час зливають прозорий розчин з поверхні залишку нерозчиненого цинку і досліджують на наявність первинного аміну відповідними якісними реакціями.

#### а) Якісні реакції аліфатичних нітросполук

##### Реакція з ферум(III) хлоридом (реакція Коновалова).

Під час дії концентрованих розчинів лугів чи алкоголятів лужних металів на первинні і вторинні аліфатичні нітросполуки утворюються ізонітросполуки, які дають забарвлені солі з ферум(III) хлоридом:



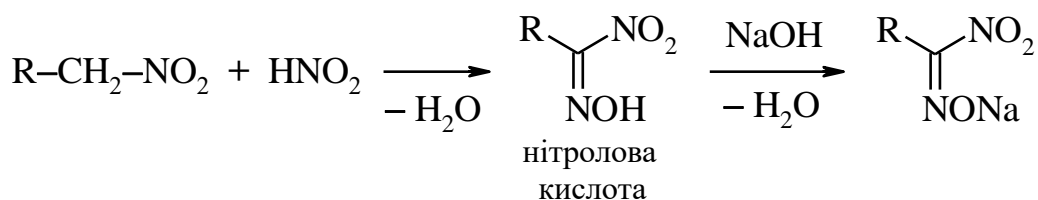
Третинні нітросполуки з лугами не взаємодіють і, відповідно, в даній реакції не активні.

**Виконання реакції.** Досліджувану речовину обробляють концентрованим розчином калій гідроксиду. Отриману сіль розчиняють у невеликій кількості води, до одержаного розчину додають трохи діетилового етеру (або бензену) і після цього краплями додають розчин  $\text{FeCl}_3$ . У разі наявності первинної чи вторинної нітросполуки шар органічного розчинника забарвлюється в червоний або червоно-коричневий колір. Реакція досить чутлива, тому не слід додавати велику кількість розчину лугу і ферум(III) хлориду.

##### Реакція з нітритною кислотою.

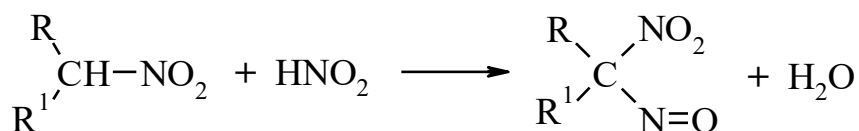
Характерною реакцією на первинні і вторинні нітросполуки є реакція з нітритною кислотою.

Первинні нітросполуки в умовах нітרוзування утворюють нітролові кислоти, лужні солі яких забарвлені в оранжево-жовтий колір:



**Виконання реакції.** Декілька крапель первинної нітросполуки змішують з 1,5 мл 1 М розчину NaOH. Одержаний прозорий розчин охолоджують у воді і додають 0,5–1 мл 10 % розчину NaNO<sub>2</sub>. Після цього додають краплями 5 % розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до появи оранжево-червоного забарвлення і поступового його зникнення. Додавання луку знову викликає появу забарвлення.

Вторинні нітросполуки з нітритною кислотою утворюють відповідні нітросопохідні – псевдонітроли. Розчини псевдонітролів в органічних розчинниках мають зеленувато-голубе (бірюзове) забарвлення (у кристалічному стані вони димерні і безбарвні).



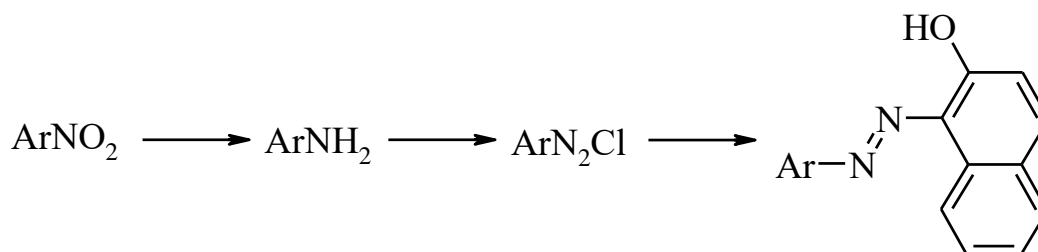
**Виконання реакції.** До 0,5 мл вторинної нітросполуки додають 3 мл 2,5 % водно-спиртового розчину KOH і 0,5 г NaNO<sub>2</sub>, після чого обережно додають 20 % розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до появи бірюзового забарвлення.

Для третинних аліфатичних нітросполук характерних якісних реакцій немає.

### б) Якісні реакції ароматичних нітросполук

Ароматичні нітросполуки, як правило, забарвлені у блідо-жовтий колір. За наявності інших замісників в ядрі інтенсивність і глибина забарвлення часто підсилюється.

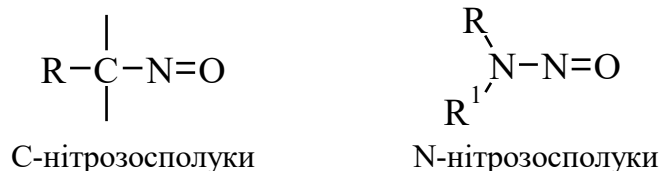
Найчастіше для виявлення ароматичних нітропохідних їх відновлюють до амінів, аміни діазотують і вводять у реакцію азосполучення з β-нафтолом.



Проте ця реакція неспецифічна, оскільки аміни можуть також утворюватися і внаслідок відновлення нітросо-, азокси- і гідрозосполук.

## Якісні реакції нітросполук

Нітрозогрупа в органічних сполуках може бути зв'язана з атомом карбону або нітрогену, тому розрізняють С-нітросполуки і N-нітросполуки (нітрозаміни):



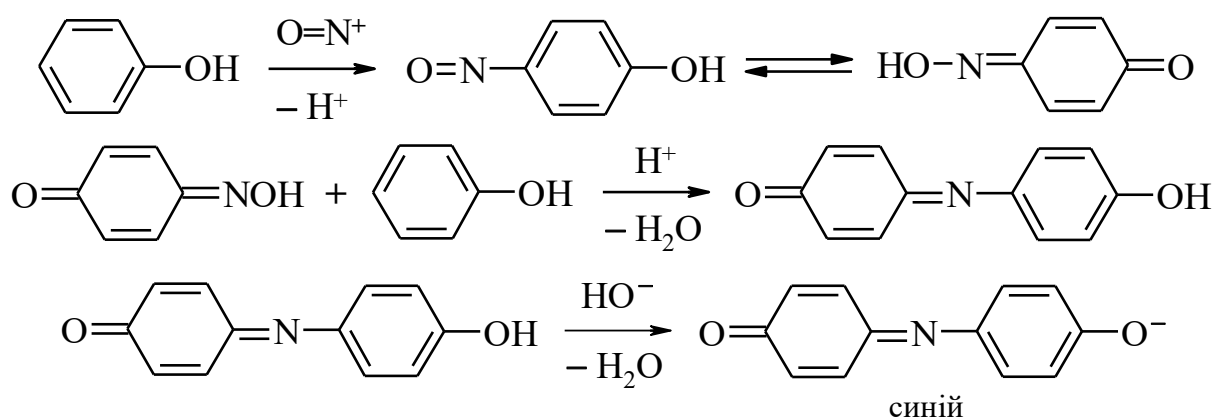
С-Нітросполуки у твердому стані майже завжди безбарвні, а їхні розчини мають синє чи зелене забарвлення. Вони стійкі до гідролізу і здатні відносно легко відновлюватися.

N-Нітросполуки у твердому стані і в розчинах мають жовте забарвлення, вони легко гідролізують, а відновлюються важче за С-нітросполуки.

### Реакція Лібермана.

Реакція Лібермана на нітросполуки використовується для ідентифікації ароматичних нітросполук, нітрозамінів і більшості аліфатичних нітросполук, за винятком ізонітросполук (оксимів).

Під час нагрівання нітросполук з концентрованою сульфатною кислотою і фенолом з'являється червоне забарвлення, яке за наявності лугів переходить у синє. Сульфатна кислота, ймовірно, спричиняє гідроліз нітросполук, внаслідок чого утворюється нітритна кислота, яка нітрузує фенол у *para*-положення. Нітрозифенол (у таутомерній оксимній формі) конденсується з надлишком фенолу, утворюючи забарвлений індофенол:

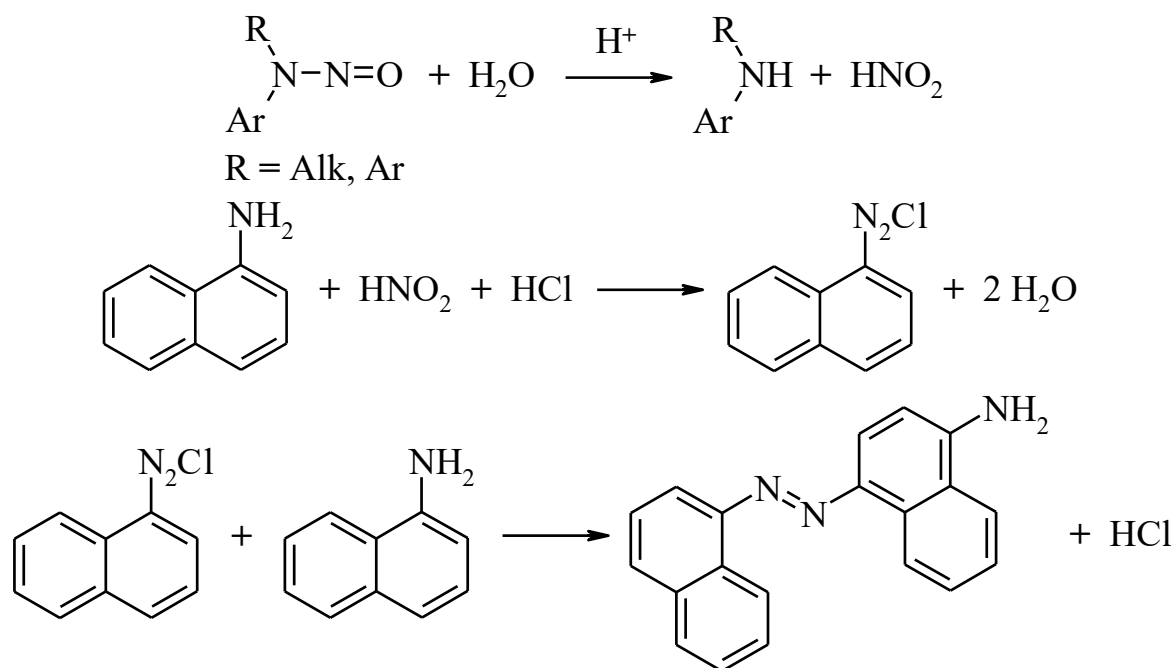


**Виконання реакції.** У невелику пробірку поміщають декілька крупинок досліджуваної речовини і кілька кристалів чистого фенолу і нагрівають у полум'ї пальника поки суміш не розплавиться. До охолодженого плаву додають кілька крапель концентрованої сульфатної кислоти, при цьому суміш забарвлюється у вишнево-червоний колір. Її розводять водою і додають кілька

крапель 4 н. розчину натрій гідроксиду до лужної реакції. Забарвлення розчину змінюється до темно-синього.

### Гідроліз N-нітрозосполук.

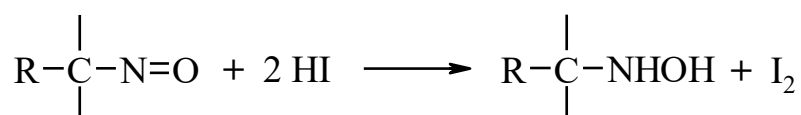
Ароматичні і жирноароматичні нітрозаміни легко гідролізують у спиртовому розчині за наявності хлоридної кислоти, утворюючи вторинні аміни і нітритну кислоту. Якщо гідроліз проводити за наявності  $\alpha$ -нафтиламіну, то він діазотується в умовах реакції нітритною кислотою, а утворена діазосполука далі вступає в реакцію азосполучення з надлишком  $\alpha$ -нафтил-аміну:



**Виконання реакції.** У пробірці розчиняють 2–3 крупинки досліджуваного нітрозаміну в 1 мл 96 % етанолу. До отриманого розчину додають 2 мл спиртового розчину  $\alpha$ -нафтиламіну, підкисленого хлоридною кислотою. Реакційна суміш забарвлюється у червоний колір.

### Взаємодія C-нітрозосполук з йодидною кислотою.

C-Нітрозосполуки можна відрізнити від N-нітрозосполук за реакцією з йодидною кислотою. C-Нітрозосполуки окиснюють йодидну кислоту до молекулярного йоду, а нітрозаміни з HI не взаємодіють.



**Виконання реакції.** У пробірку наливають 1 мл 10 % розчину калій йодиду і додають 5–7 крапель концентрованої хлоридної кислоти. В отриманий розчин вносять декілька кристалів досліджуваної речовини. В разі C-нітрозо-

сполуки реакційна суміш стає спочатку жовтою, а потім червоно-бурою внаслідок виділення йоду.

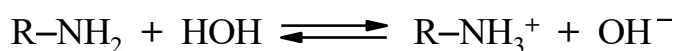
## Якісні реакції амінів

Ідентифікація амінів ґрунтується головним чином на їхніх основних властивостях, зумовлених наявністю неподіленої пари електронів біля атома нітрогену, а також на рухливості атомів гідрогену аміногрупи. Для ароматичних амінів додатково використовується реакційна здатність атомів гідрогену ароматичного циклу, що знаходяться в *p*-положенні до аміногрупи.

### а) Загальні реакції амінів

#### Визначення основності амінів.

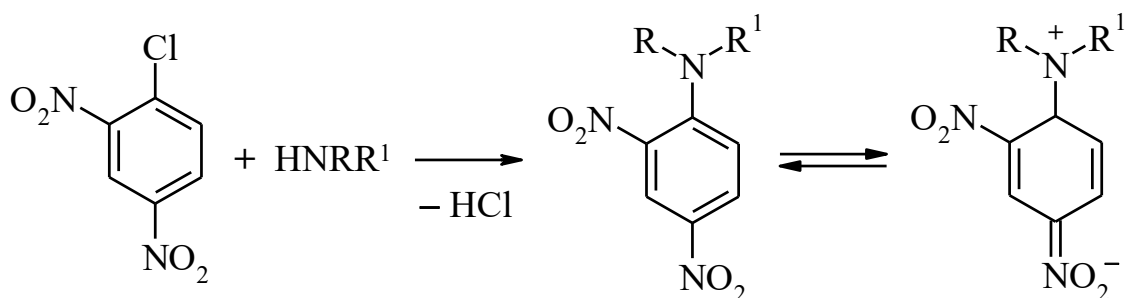
Водний розчин досліджуваної речовини доцільно випробувати на універсальний індикаторний папір або фенолфталеїн. Аліфатичні аміни, на відміну від ароматичних, виявляють досить сильні основні властивості (сильніші, ніж амоніак), тому вони змінюють забарвлення індикаторів, і, отже, можуть бути виявлені:



**Виконання реакції.** У пробірці розчиняють невелику кількість досліджуваної речовини у 0,5–1 мл води. Краплю одержаного водного розчину наносять на універсальний індикаторний папір, колір якого порівнюють з еталонною шкалою та роблять висновок про наявність чи відсутність у досліджуваній пробі аліфатичного аміну.

#### Визначення аміногрупи за реакцією з 2,4-динітрохлоробенzenом.

Первинні, вторинні і третинні аліфатичні та ароматичні аміни реагують з безбарвним 2,4-динітрохлоробенzenом, утворюючи продукти конденсації, забарвлені у жовтий колір:



Реакція відбувається лише з вільними основами. Аліфатичні амінокислоти та ароматичні аміни, що містять групи  $-\text{SO}_3\text{H}$  чи  $-\text{COOH}$ , не дають цієї реакції.

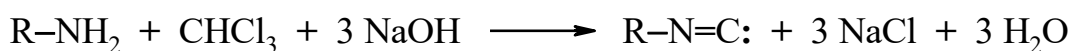
**Виконання реакції.** У мікропробірці до 1–2 крапель розчину досліджуваної речовини в діетиловому етері додають 1–2 краплі 1 % етерного розчину 2,4-динітрохлоробензену. Після цього етер упарюють на водяній бані. Жовта або бура пляма, що залишається після видалення етеру, свідчить про наявність амінів.

Позитивну реакцію дають також гетероцикли, що містять основний атом нітрогену (піридин, хінолін, імідазол, пурин та ін.).

## б) Реакції первинних амінів

### Ізонітрильна проба.

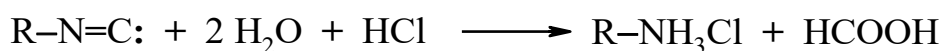
Первинні аміни під час нагрівання з лугом та хлороформом у спиртовому розчині утворюють ізонітрили, які легко виявляють за інтенсивним неприємним запахом:



Ізонітрильна проба характерна лише для первинних амінів, вторинні та третинні аміни цієї реакції не дають.

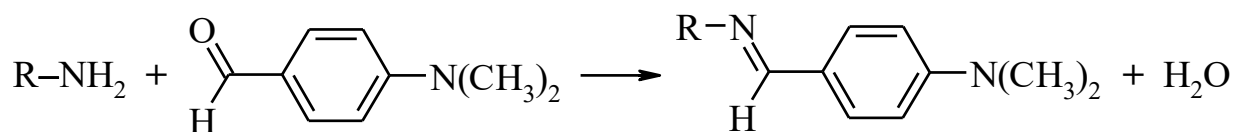
**Виконання реакції.** (Дослід проводять у витяжній шафі!). У пробірці в 1 мл етилового спирту розчиняють невелику кількість (одну краплю або ~ 0,05 г) досліджуваної речовини. До отриманого спиртового розчину додають 2 мл 10 % розчину натрій гідроксиду і декілька крапель хлороформу. Реакційну суміш нагрівають до кипіння. Поява сильного неприємного запаху свідчить про наявність у досліджуваній речовині первинної аміногрупи.

Оскільки ізонітрили досить токсичні, після проведення реакції їх одразу розкладають, поміщаючи пробірку у стакан з розведеною хлоридною чи сульфатною кислотою. За цих умов ізонітрил швидко гідролізує, утворюючи сіль амонію і мурашину кислоту:



### Реакція з *n*-диметиламінобензальдегідом.

Первинні аліфатичні, ароматичні і гетероциклічні аміни конденсуються з *n*-диметиламінобензальдегідом, утворюючи забарвлені у жовтий колір основи Шиффа:



**Виконання реакції.** Краплю насиченого розчину *n*-диметиламінобензальдегіду в бензені поміщають на смужку фільтрувального паперу. Після цього на

неї наносять краплю розчину досліджуваного аміну в діетиловому етері. Фільтрувальний папір витримують 3–4 хв у сушильній шафі за температури 100 °С. У разі позитивної реакції з'являється пляма, забарвлена у жовтий чи жовто-оранжевий колір.

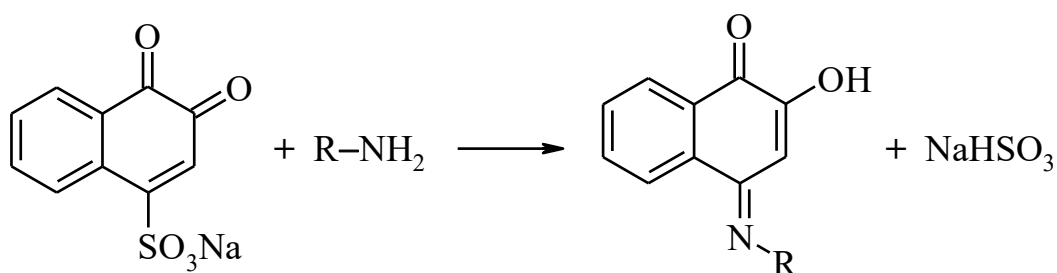
### Реакція з нітропруссидом натрію і ацетоном.

Первинні аліфатичні аміни з нітропруссидом натрію і ацетоном утворюють сполуки, забарвлені в червоно-фіолетовий колір. Вторинні аміни подібно реагують з нітропруссидом натрію і ацетальдегідом (див. реакції вторинних амінів). Третинні аміни не взаємодіють з нітропруссидом натрію ні за наявності ацетальдегіду, ні ацетону.

**Виконання реакції.** У мікропробірці змішують одну краплю ацетону (не повинен містити альдегідів) з однією краплею 1 % розчину нітропруссиду натрію і додають одну краплю розчину аміну. В разі позитивної реакції з'являється червоно-фіолетове забарвлення.

### Реакція з 1,2-нафтохінон-4-сульфонатом натрію.

У водному лужному середовищі 1,2-нафтохінон-4-сульфонат натрію реагує із сполуками, що містять два рухливих атоми гідрогену, зв'язані з атомом карбону або нітрогену. Утворюються інтенсивно забарвлені, головним чином в оранжевий, червоний чи фіолетовий колір, *n*-хіноїдні продукти конденсації:



З 1,2-нафтохінон-4-сульфонатом натрію взаємодіють не лише аміни, а й ряд інших речовин, зокрема, амінокислоти, сульфонаміди, деякі заміщені гідразини та гуанідини, а також сполуки, що містять реакційноздатні метиленові групи –CH<sub>2</sub>– (малоновий і ацетооцтовий естери, малонодинітрил та ін.). Проте ця якісна реакція досить часто застосовується саме для виявлення первинних амінів та амінокислот.

**Виконання реакції.** У пробірку вносять невелику кількість твердого аміну або одну краплю його розчину та додають 2 краплі свіжоприготовленого насиченого розчину натрієвої солі 1,2-нафтохінон-4-сульфоїкислоти в 50 % спирті і 2 краплі 0,5 н. розчину натрій гідроксиду до лужної реакції. За наявності первинних аліфатичних чи ароматичних амінів під час підкислення 2 н. оцтовою кислотою відбувається зміна забарвлення розчину, а іноді з'являється забарвлений осад.

## в) Реакції вторинних амінів

### Реакція з нітропрусидом натрію і ацетальдегідом.

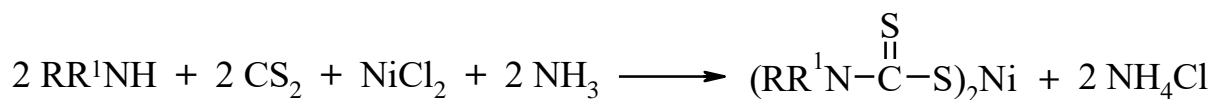
Вторинні аліфатичні та аліциклічні аміни дають з нітропрусидом натрію і ацетальдегідом сполуки, забарвлені в синьо-фіолетовий колір.

**Виконання реакції.** У мікропробірці одну краплю розчину аміну змішують з однією краплею 1 % розчину нітропрусида натрію і однією краплею 5 % розчину ацетальдегіду. Суміш підлужнюють шляхом додавання 1–2 крапель 5 % розчину соди. В разі позитивної реакції впродовж 5 хв з'являється синьо-фіолетове забарвлення. При стоянні забарвлення поступово переходить у зелене і, нарешті, у жовте.

Розчин ацетальдегіду можна приготувати, окиснюючи етанол, для чого в суміш 0,1 мл етанолу і 0,9 мл води опускають розжарену мідну дротину.

### Утворення дитіокарбаматів нікелю.

Вторинні аліфатичні, аліциклічні та ароматичні аміни утворюють забарвлені осади з реактивом, приготуваним з нікель(II) хлориду і карбон(IV) сульфїду:



**Реактив.** Розчиняють 0,5 г гексагідрату нікель(II) хлориду в 100 мл води і додають стільки карбон(IV) сульфїду, щоб його розчин був насиченим, а декілька крапель залишилися нерозчиненими.

**Виконання реакції.** Розчиняють 30–50 мг досліджуваного аміну в 5 мл води. Якщо амін не розчиняється, додають краплю хлоридної кислоти.

У пробірку вносять 1 мл приготовленого реактиву, додають 0,5–1 мл концентрованого водного розчину амоніаку і 0,5–1 мл розчину досліджуваної речовини. Вторинні алкіламіни дають зеленувато-жовте забарвлення, іноді утворюється осад, вторинні ариламіни – білий або жовто-коричневий осад.

## г) Реакції третинних амінів

### Реакція з лимонною кислотою і оцтовим ангїдридом.

Під час нагрівання аліфатичних, аліциклічних, жирноароматичних і ароматичних третинних амінів з розчином лимонної кислоти в оцтовому ангїдридї з'являється червоне, фіолетове або синє забарвлення. Замість лимонної можна використовувати малонову або аконітову кислоти. Хімізм процесу не встановлено.

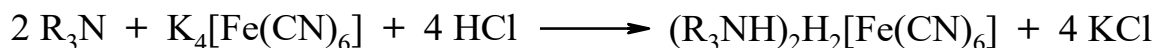
**Виконання реакції.** У мікропробірці змішують краплю розчину, приготовленого розчиненням 2 г лимонної кислоти в 100 мл оцтового ангїдриду, з кількома кристаликами або краплею досліджуваної речовини. Отриману суміш

нагрівають на киплячій водяній бані. Поява червоного або пурпурового забарвлення свідчить про те, що досліджувана речовина є третинним аміном.

Піридин в умовах цієї реакції дає темно-фіолетове забарвлення.

### **Реакція з калій гексаціанофератом(II).**

Третинні аліфатичні і ароматичні аміни та циклічні основи осаджуються калій гексаціанофератом(II) (жовта кров'яна сіль) з розведених водних розчинів у вигляді кислих фероціанідів:



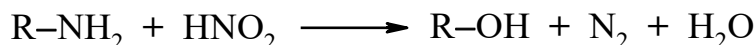
Наявність четвертинних амонійних солей заважає проведенню цієї реакції, оскільки вони також утворюють осади під час взаємодії з калій гексаціанофератом(II).

**Виконання реакції.** У пробірку вносять 2 краплі досліджуваного аміну, додають 2 мл води і збовтують. Отриману суміш додають до 1–2 мл концентрованого розчину калій гексаціаноферату(II). Під час підкислення реакційної суміші хлоридною кислотою в разі наявності третинних амінів всіх типів відразу випадає осад кислого гексаціаноферату(II) алкіл(арил)амонію.

### **д) Реакції, що дають змогу розрізнити первинні, вторинні і третинні аміни**

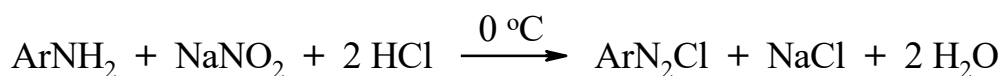
#### **Реакція з нітритною кислотою.**

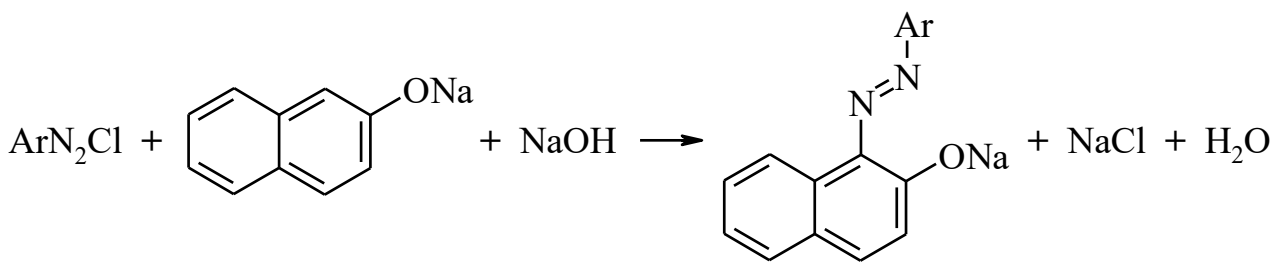
*Первинні аліфатичні аміни* реагують з нітритною кислотою, утворюючи нестійкі діазосполуки, що відразу розкладаються, виділяючи азот та утворюючи суміш продуктів, основними з яких є спирти:



Отже, виділення азоту під час дії натрій нітриту на охолоджений підкислений водний розчин аміну є якісною реакцією на первинні аліфатичні аміни (проба не завжди надійна, оскільки нітритна кислота розкладається, утворюючи NO і NO<sub>2</sub>).

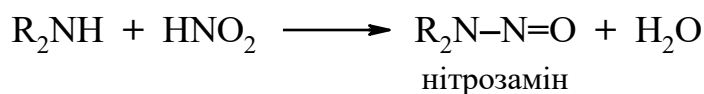
*Первинні ароматичні аміни* перетворюються під час дії нітритної кислоти в холодному водному розчині на стійкі солі діазонію. Лише за нагрівання виділяється азот і утворюються феноли. Для виявлення ароматичних солей діазонію зазвичай використовують реакцію азосполучення з β-нафтолом: утворюються інтенсивно забарвлені азосполуки:





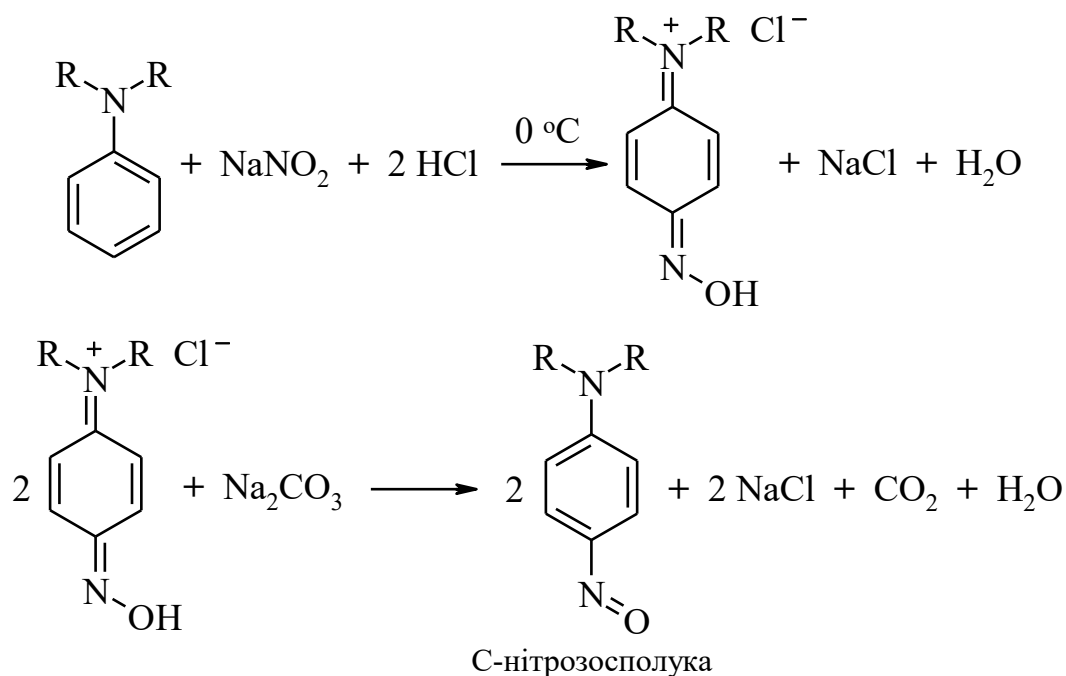
червоно-оранжевий азобарвник

*Вторинні аміни* – аліфатичні, ароматичні і змішані жирноароматичні – під час взаємодії з нітритною кислотою утворюють N-нітрозосполуки, які називають нітрозамінами:



Ці сполуки є твердими речовинами або жовтуватими оліями. Виявляють нітрозаміни за допомогою відповідних якісних реакцій (див. якісні реакції нітрозосполук).

*Третинні аміни* – аліфатичні і ароматичні – не реагують з нітритною кислотою в кислих водних розчинах на холоді. Змішані жирноароматичні третинні аміни під час взаємодії з  $\text{HNO}_2$  утворюють C-нітрозосполуки:



**Виконання реакції.** а) Діазотування первинних ароматичних амінів і азосполучення. У пробірку вносять 0,5 мл (або 0,5 г) ароматичного аміну і додають 2–3 мл розведеної (1:1) хлоридної кислоти до повного розчинення аміну (у разі твердих амінів суміш підігрівають на водяній бані). Розчин охолоджують до  $0^\circ\text{C}$  у склянці з льодом і краплями додають до нього, охолоджуючи та стру-

шуючи, 2–3 мл 10 % розчину натрій нітриту до позитивної реакції на нітритну кислоту (йодкрохмальний папір).

Отриманий розчин солі діазонію витримують, охолоджуючи, ще 5 хв і краплями додають у пробірку з розчином 0,1 г  $\beta$ -нафтолу в 2 мл 10 % розчину натрій гідроксиду і 5 мл води. Поява червоно-оранжевого осаду азобарвника свідчить про те, що досліджувана речовина є первинним ароматичним аміном.

*б) Одержання N-нітрозосполук. (Увага! Багато нітрозамінів виявляють сильні канцерогенні властивості. Працювати з ними необхідно надзвичайно обережно. Дослід проводити у витяжній шафі, у захисних рукавицях, не вдихати пару реакційної суміші).*

Дослід проводять так, як і в разі виявлення первинних ароматичних амінів, однак після додавання розчину натрій нітриту не проводять реакцію азо-сполучення з  $\beta$ -нафтолом. Вторинні аліфатичні чи ароматичні аміни утворюють жовтуваті олієподібні речовини або тверді сполуки, які за потреби екстрагують діетиловим етером і проводять з ними відповідні якісні реакції.

*в) Одержання C-нітрозосполук. Дослід проводять за наведеною вище методикою. У цих умовах з нітритною кислотою реагують лише жирноароматичні третинні аміни, у яких вільне n-положення ядра.*

Наприклад, N,N-диметиланілін під час взаємодії з нітритною кислотою утворює n-нітрозодиметиланілін. Реакційна суміш при цьому забарвлюється у жовто-бурий колір внаслідок утворення гідрохлориду n-нітрозодиметиланіліну. Вільну основу n-нітрозодиметиланіліну виділяють, додаючи поступово у пробірку краплями 5 % розчин соди до виникнення зеленого забарвлення. Потім додають декілька мілілітрів діетилового етеру і суміш струшують. Етерний шар набуває смарагдово-зеленого кольору n-нітрозодиметиланіліну.

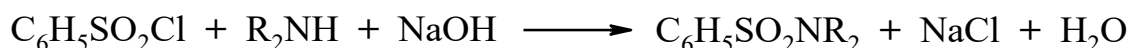
### **Реакція з ароматичними сульфохлоридами (проба Хінсберга).**

Первинні, вторинні і третинні аміни можна розрізнити за допомогою реакції з бензенсульфохлоридом або n-толуенсульфохлоридом.

*Первинні аміни*, як аліфатичні, так і ароматичні, реагують з сульфохлоридами, утворюючи заміщені сульфаміди, які розчиняються в надлишку розчину лугу:



*Вторинні аміни* реагують з ароматичними сульфохлоридами аналогічно, проте аміді, що утворюються в цьому разі, не розчиняються в розчинах лугів:



*Третинні аміни*, а також солі четвертинних амонійних основ не реагують з сульфохлоридами.

Реакцію Хінсберга використовують для розділення суміші первинних, вторинних і третинних амінів, а також для отримання похідних первинних і вторинних амінів.

**Виконання реакції.** У пробірці змішують 0,2–0,3 г досліджуваної речовини з 5 мл 10 % розчину натрій гідроксиду. До отриманого розчину або суспензії додають 0,5 мл бензенсульфохлориду. Пробірку закривають пробкою і інтенсивно струшують, стежачи, щоб розчин мав лужну реакцію. Після завершення взаємодії пробірку злегка нагрівають на водяній бані, щоб розкласти залишок бензенсульфохлориду (зникнення запаху). Реакційна суміш повинна зберігати лужну реакцію. Якщо в результаті проби утворився осад, його відфільтровують і перевіряють на розчинність у воді і розведеної хлоридній кислоті.

Якщо осад розчиняється у воді, то це може свідчити про те, що досліджувана речовина може бути первинним циклічним аміном (від циклогексиламіну до циклодециламіну) або первинним аміном з високою молекулярною масою, оскільки натрієві солі таких сульфамідів не розчиняються в розчині лугу, проте розчинні у воді.

Розчинність осаду у розведеної хлоридній кислоті свідчить про те, що вихідний продукт був третинним аміном.

Якщо ж у пробі Хінсберга утворення осаду не спостерігають, то сульфаміди первинних амінів у твердому вигляді можна виділити після підкислення розчину хлоридною кислотою.

### **Реакція з хінгідроном.**

Однією з кольорових реакцій, що дає змогу орієнтовно розрізнити первинні, вторинні і третинні аміни є реакція з *хінгідроном* (молекулярний комплекс *n*-бензохінону і гідрохінону у співвідношенні 1:1). Забарвлення отриманої реакційної суміші залежить від природи аміну. Первинні аміни дають пурпурове забарвлення, вторинні – червоне, третинні – жовто-оранжеве.

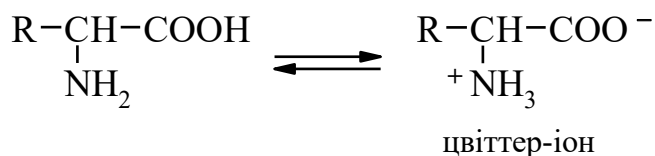
**Виконання реакції.** У пробірці до 0,5 мл 5 % розчину досліджуваного аміну або його солі в 50 % спирті додають 1 мл 2,5 % розчину хінгідрону в метанолі. Через 1–2 хв реакційну суміш розводять 2 мл 50 % спирту і спостерігають за появою забарвлення. У разі застосування солей амінів забарвлення з'являється після підлужнення 1–2 краплями 0,1 н. розчину лугу.

## **Якісні реакції амінокислот**

Похідні карбонових і дикарбонових кислот з однією чи декількома аміногрупами в молекулі належать до важливого класу органічних сполук – амінокислот.

Амінокислоти – кристалічні речовини з високими температурами плавлення, які часто є температурами їхнього розкладу. Зазвичай вони добре розчинні у воді, важче у спирті і практично нерозчинні в діетиловому етері та багатьох інших органічних розчинниках. Ці властивості, а також хімічна пове-

дінка амінокислот безпосередньо зв'язані з утворенням цвіттер-іону – полярної форми амінокислот:



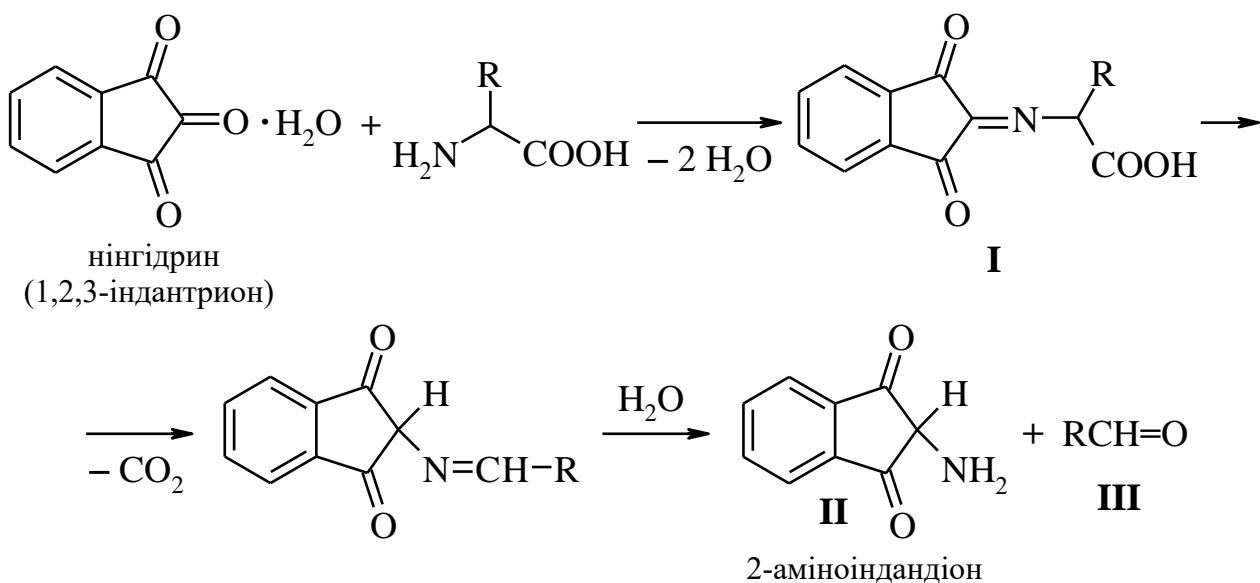
У водних розчинах амінокислоти виявляють нейтральну або слабокислу реакцію, проте у випадку наявності в молекулі декількох аміногруп можуть мати і лужну реакцію.

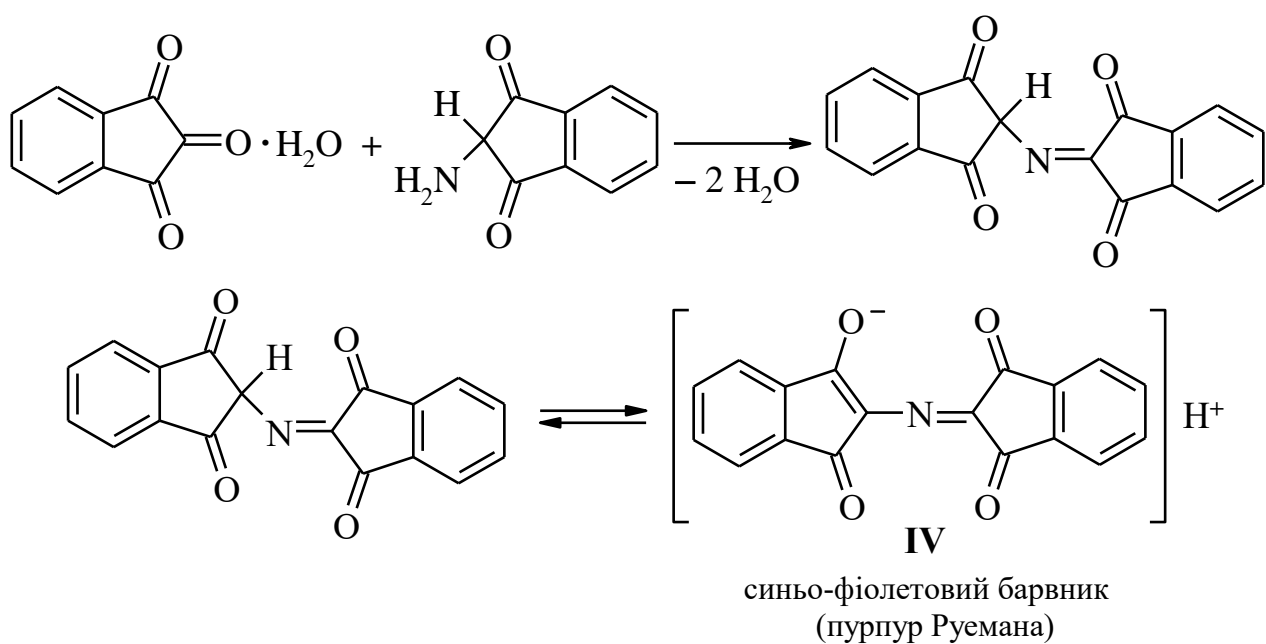
Для ідентифікації амінокислот окрім загальних якісних реакцій розроблено досить багато хімічних реакцій, які специфічні для деяких із них. Проте проводять їх рідко, оскільки в цьому разі доцільніше використовувати прилад – автоматичний аналізатор амінокислот, за допомогою якого можна проводити якісний і кількісний аналіз амінокислот.

Описані нижче реакції застосовують для визначення  $\alpha$ -амінокислот або таких кислот, у яких аміногрупа міститься у відкритому карбоновому ланцюзі.

### Реакція з нінгідрином.

$\alpha$ -Амінокислоти під час нагрівання з нінгідрином утворюють сполуки темно-синього забарвлення. Нінгідрин конденсується з амінокислотами, утворюючи азометини (I), які внаслідок перегрупування і гідролізу дають 2-аміноіндандіон (II) та альдегіди (III), що містять на один атом карбону менше, ніж вихідні амінокислоти. 2-Аміноіндандіон взаємодіє з непрореагованим нінгідрином, утворюючи синьо-фіолетовий барвник (IV).





Реакція з нінгідрином є досить чутливою і дає змогу визначати навіть сліди амінокислот. Її використовують як для якісного, так і для кількісного (колориметричного) визначення амінокислот.

Проте позитивну реакцію з нінгідрином дають не лише  $\alpha$ -амінокислоти, а й  $\beta$ -амінокислоти, первинні і вторинні аліфатичні аміни, аміноальдегіди, похідні карбаміду, амонійні сполуки органічних кислот, білки та продукти їхнього розщеплення, альдегіди та відновлюючі цукри.

Не дають позитивної реакції з нінгідрином третинні аліфатичні й усі ароматичні аміни.

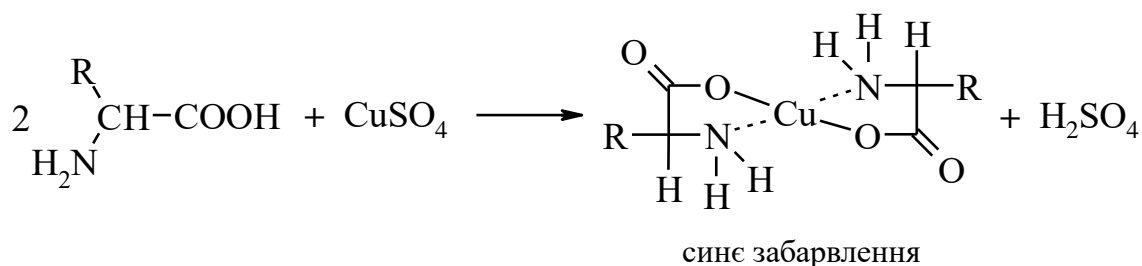
**Реактив нінгідрину.** Розчиняють 0,1 г нінгідрину у 300 мл дистильованої води.

**Виконання реакції.** До 1 мл 1 % водного розчину амінокислоти додають 1–2 краплі розчину нінгідрину. Суміш нагрівають до кипіння. Поява жовтого, червоного чи синього забарвлення свідчить про наявність амінокислоти.

Більшість амінокислот дає голубе чи бузкове забарвлення, аспарагін – оранжево-коричневе, пролін і окипролін – жовте.

### Реакція з солями купрум(II).

Водні розчини амінокислот забарвлюються в синій колір під час додавання невеликої кількості купрум(II) сульфату чи хлориду.



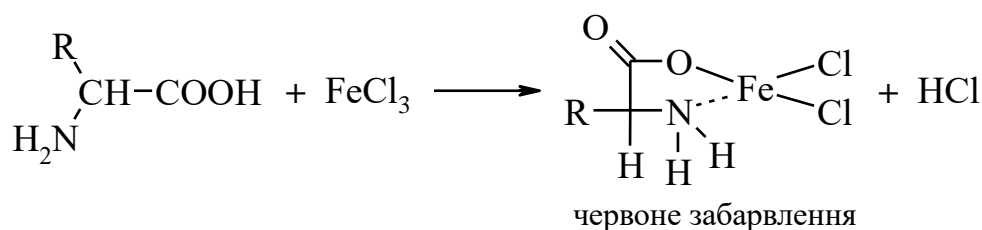
Для зміщення рівноваги реакції в бік утворення хелату її краще проводити в буферному розчині за наявності натрій ацетату.

**Виконання реакції.** До 1 мл 1 % розчину амінокислоти додають кристалик мідного купоросу і кристалик натрій ацетату. За наявності амінокислоти розчин стає синім.

Аналогічне забарвлення з'являється і під час кип'ятіння водного чи спиртового розчину амінокислоти з купрум(II) оксидом чи купрум(II) карбонатом.

### Реакція з ферум(III) хлоридом.

Під час додавання до водного розчину амінокислоти водного розчину  $\text{FeCl}_3$  утворюються хелати, забарвлені в червоний колір. За наявності мінеральних кислот забарвлення зникає.



**Виконання реакції.** До розчину 0,05 г амінокислоти в 1 мл води додають краплю 3 % водного розчину  $\text{FeCl}_3$ . Поява червоного забарвлення свідчить про наявність амінокислоти (див. також реакцію фенолів і єнолів з  $\text{FeCl}_3$ ).

### Визначення аміногруп в ароматичному ядрі.

Амінокислоти ароматичного ряду (*n*-амінобензойна кислота) та їхні похідні (естери, аміді) визначають методом діазотування з подальшим азосполученням або іншими якісними реакціями, характерними для первинних ароматичних амінів.

## Якісні реакції білків

Білкові речовини поділяють на дві групи: прості (протеїни) і складні білки (протеїди). Протеїни гідролізують, утворюючи лише амінокислоти. Протеїди, окрім амінокислот, містять також речовини небілкової природи – нуклеїнові кислоти, вуглеводи, ліпіди, пігменти, фосфатну кислоту, метали та ін. У побудові молекул як протеїнів, так і протеїдів беруть участь понад 20 різноманітних амінокислот.

Аналіз білків дещо ускладнений, оскільки для них немає єдиної загальної специфічної реакції. Тому для доведення наявності білка необхідно отримати позитивний результат у декількох різних пробах.

Якісні реакції на пептиди і білки можна поділити на дві групи: а) кольорові реакції, зумовлені амінокислотами і пептидами; б) реакції осадження, в основі яких лежать зміни фізико-хімічних властивостей білкових молекул.

### **Реакції осадження білків.**

Ряд чинників впливають на фізико-хімічні властивості білків, змінюючи структуру макромолекул. Такий процес відомий як *денатурація*. Під час денатурації відбуваються зміни вторинної і третинної структур білкових молекул без руйнування пептидних зв'язків (первинної структури).

Фактори, що викликають денатурацію (осадження) білків, поділяють на дві групи: фізичні (висока температура, механічна обробка, дія ультразвуку, іонізуюче випромінювання) і хімічні (осадження іонами важких металів, мінеральними і органічними кислотами, солями амонію та лужних і лужноземельних металів, органічними розчинниками, алкалоїдними реагентами).

Реакції осадження білків можуть бути зворотними (висолювання, дія органічних розчинників) та незворотними (висока температура, дія мінеральних та деяких органічних кислот, іонів важких металів, алкалоїдних реагентів тощо).

**Висолювання.** Для висолювання білків з розчинів можна використовувати насичені розчини деяких солей (натрій хлорид, натрій сульфат, натрій ацетат, магній сульфат, кальцій хлорид, амоній сульфат та ін.). Вони нейтралізують заряд білкових частинок і викликають їхню дегідратацію, що спричиняє утворення осаду білка. За допомогою цих солей можна проводити дробне осадження білків (розділення білкових фракцій), очищення білків, одержання їх у кристалічному стані.

Висолювання – зворотний процес. Утворені осади, за потреби, знову можна розчинити у воді, при цьому властивості білків практично повністю відновлюються.

**Осадження органічними розчинниками.** Такі органічні розчинники, як етиловий спирт, діетиловий етер, ацетон, діоксан та деякі інші, викликають дегідратацію білкових макромолекул, руйнують їхні водні оболонки (гідросфери), що знижує стійкість білків у розчині і веде до випадання їх в осад. Сприяє осадженню білків наявність у розчині електролітів (наприклад, натрій хлориду).

**Теплова денатурація.** У разі нагрівання розчинів білків до 50–70 °С при рН, що є близьким до ізоелектричної точки, відбувається їхня денатурація і коагуляція. Нагрівання викликає розрив дисульфідних зв'язків між поліпептидними ланцюгами та веде до їхнього розкручування і зміни конформації макромолекул.

**Осадження кислотами.** Концентровані мінеральні кислоти (нітратна, сульфатна, хлоридна) викликають швидку дегідратацію білкових частинок і нейтралізацію їхнього заряду, при цьому відбувається утворення комплексних сполук. Все це призводить до незворотної денатурації білка. Фосфатна кислота не дає осадів з білками.

Органічні кислоти діють аналогічно до мінеральних, проте дещо відрізняються за силою дії. Найчастіше з органічних кислот застосовують трихлороцтову і сульфосаліцилову.

Реакцію осадження кислотами застосовують для швидкого орієнтовного визначення білка у біологічних рідинах (наприклад, у сечі).

**Осадження солями важких металів.** Деякі розчинні у воді солі важких металів [плюмбум(II) ацетат, аргентум нітрат, меркурій(II) хлорид, цинк сульфат та ін.] осаджують білки з їхніх розчинів. Денатурація білків солями важких металів викликає руйнування вторинної і третинної структур макромолекул білка (розрив дисульфідних зв'язків), що є незворотним процесом. Характерною особливістю осадження солями важких металів є розчинення утворених осадів білків в надлишку солі металу або розчину білка.

**Осадження алкалоїдними реагентами.** Ряд загальноалкалоїдних реагентів (танін, реактив Бушарда, реактив Драгендорфа, пікринова кислота та ін.) викликають осадження білкових сполук. Цей процес пояснюється тим, що до складу амінокислот і алкалоїдів входять схожі гетероциклічні фрагменти (індольні, імідазольні, піролідинові).

### **Кольорові реакції білків.**

Білки дають ряд характерних кольорових реакцій, зумовлених наявністю відповідних амінокислотних залишків чи функціональних груп. Найважливішими з них є нінгідрінова реакція на амінокислоти і біуретова реакція на пептидні зв'язки. Для окремих амінокислот використовують також деякі інші проби – ксантопротеїнову реакцію на ароматичні ядра деяких амінокислот, реакцію на сульфур у білках (сульфуровмісні амінокислоти), реакцію Міллона на фенільну групу тирозину.

### **Нінгідрінова реакція** (див. якісні реакції амінокислот).

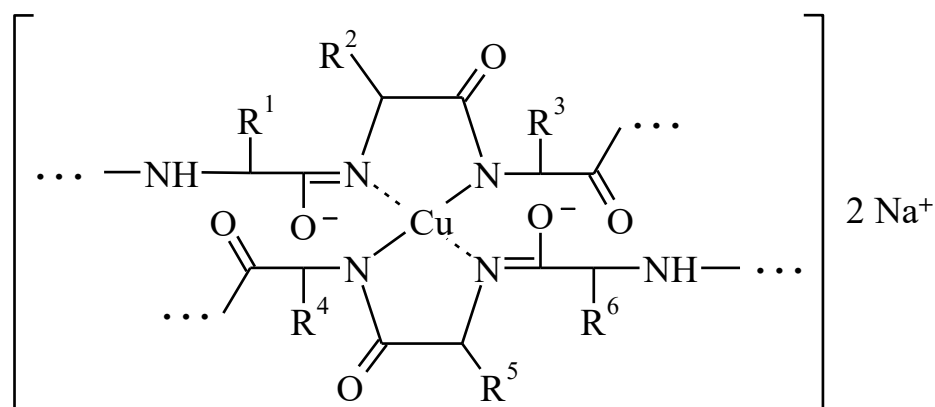
Позитивну реакцію з нінгідрином дають усі білки і продукти розщеплення білків. Реакція дуже чутлива і дає змогу визначати сліди амінокислот.

### **Біуретова реакція.**

Біуретову реакцію дають усі сполуки, що містять у своєму складі щонайменше два такі фрагменти:  $-C(O)-NH-$ ,  $-C(S)-NH-$ ,  $-C(=NH)-NH-$ .

Протеїни мають подібну будову і тому також дають біуретову реакцію. Цікаво, що забарвлення мідних комплексів залежить від кількості амінокислот, зв'язаних пептидним зв'язком. Дипептиди дають синє забарвлення, трипептиди – фіолетове, а тетрапептиди і складніші пептиди – червоне. Фіолетове забарвлення мідного комплексу з білком в умовах проведення біуретової реакції свідчить про переважання в білковій частині трипептидних угруповань.

Білок з іонами  $Cu^{2+}$  утворює комплекс, будова якого, ймовірно, є такою:

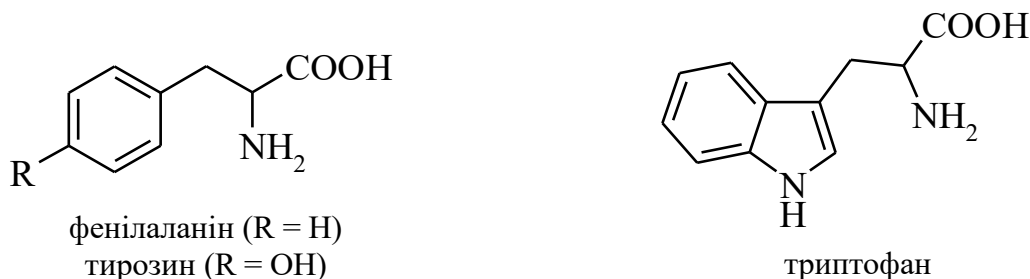


**Виконання реакції.** У пробірку вносять 1 мл 10 % розчину білка, 1 мл 10 % розчину NaOH і 2 краплі 2 % розчину мідного купоросу. Вміст пробірки перемішують. Поява червоно-фіолетового забарвлення свідчить про наявність у молекулі білка пептидних зв'язків  $-C(O)-NH-$ .

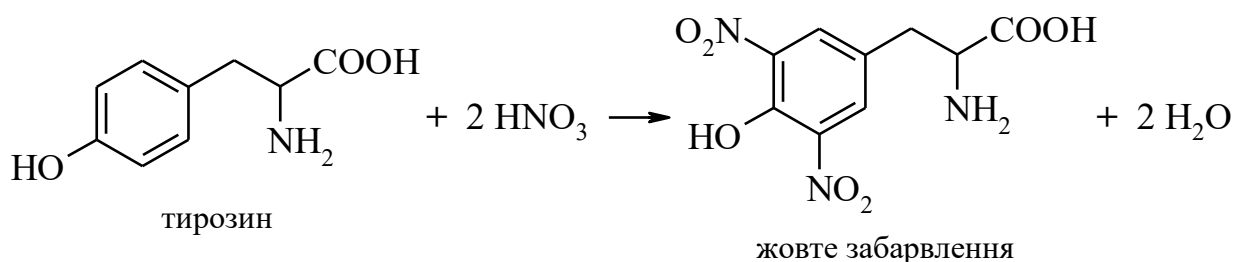
Проводячи реакцію, потрібно уникати надлишку мідного купоросу, оскільки його колір, а також колір  $Cu(OH)_2$ , що утворюється в цьому випадку, маскує появу фіолетового забарвлення.

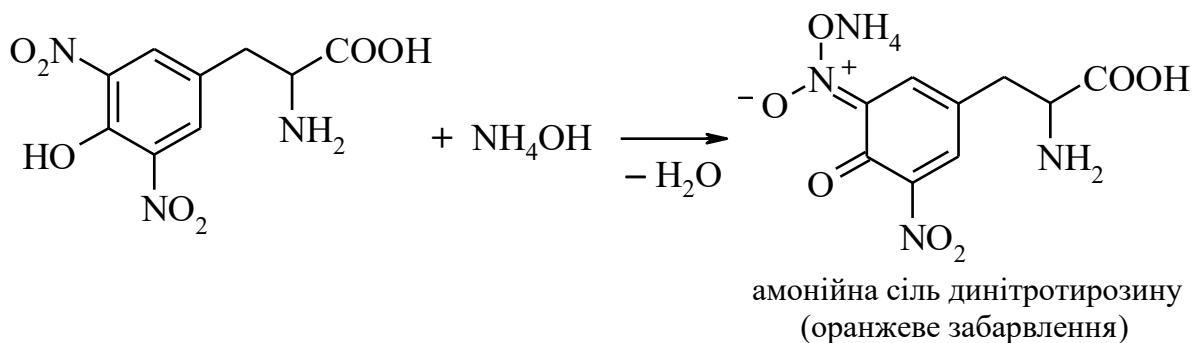
### Ксантопротеїнова реакція.

Ксантопротеїнова реакція дає змогу визначити наявність у білках ароматичних або конденсованих ароматичних ядер, які входять до складу таких амінокислот, як фенілаланін, тирозин і триптофан:



Під час нагрівання білків чи поліпептидів з концентрованою нітратною кислотою відбувається нітрування ароматичних ядер і з'являється жовте забарвлення, характерне для нітро- чи динітросполук або їхньої суміші. Перехід у лужному середовищі жовтого забарвлення в оранжеве зумовлений утворенням більш інтенсивно забарвлених солей:



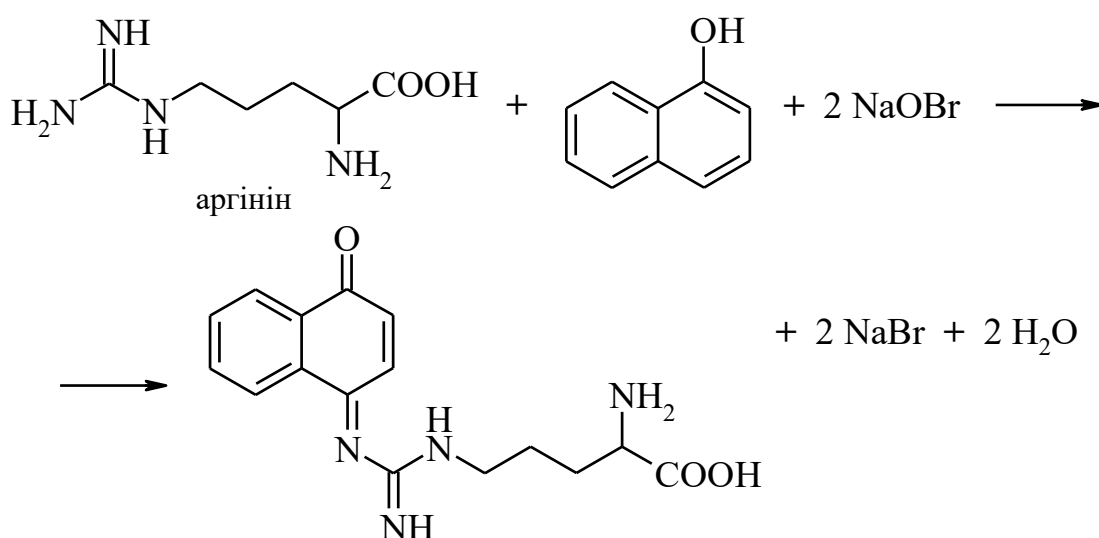


**Виконання реакції.** У пробірку вносять 1 мл 10 % розчину білка і 1 мл концентрованої нітратної кислоти. Під час нагрівання на водяній бані згусток білка, що утворюється, забарвлюється в жовтий колір. Після охолодження у пробірку обережно (по стінці) додають надлишок концентрованого водного розчину амоніаку або натрій гідроксиду: розчин змінює забарвлення на оранжеве або жовто-оранжеве.

### Реакція Сакагучі.

Гуанідин та його похідні, наприклад, аргінін, метилгуанідин, глікоціамін (гуанідиноцтова кислота) реагують з натрій гіпобромітом та  $\alpha$ -нафтолом, утворюючи продукти конденсації, забарвлені в інтенсивний червоний чи малиновий колір. Оскільки до складу білків з похідних гуанідину входить лише амінокислота аргінін, то реакцію Сакагучі можна використовувати для відкриття цієї амінокислоти.

Натрій гіпоброміт, очевидно, відіграє роль окисника, проте механізм реакції ще повністю не з'ясовано. Схема ймовірного перебігу реакції є такою:

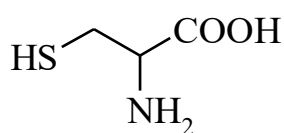


**Виконання реакції.** У пробірці до 3 мл розчину досліджуваного білка під час охолодження до 0 °С додають 1 мл 5 % розчину натрій гідроксиду і 2 краплі 1 % спиртового розчину  $\alpha$ -нафтолу. Суміш добре перемішують і додають 10 крапель свіжоприготовленого розчину натрій гіпоброміту (розчиняють 2 г

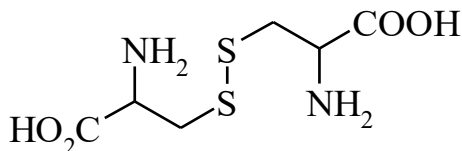
бром у 100 мл 5 % розчину натрій гідроксиду). За наявності у досліджуваному розчині аргініну суміш забарвлюється в інтенсивний червоний колір.

### Реакція на сульфур у білках.

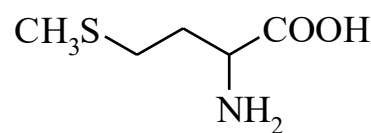
Відомі три сульфуровмісні амінокислоти, що входять до складу білків – цистеїн, цистин і метіонін:



цистеїн

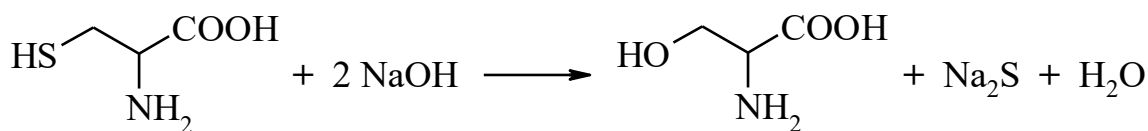


цистин



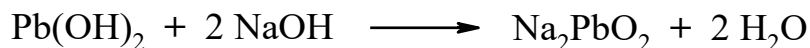
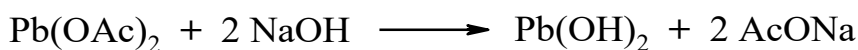
метіонін

У молекулах цистину і цистеїну сульфуровмісні групи досить активні і легко відщеплюються за умов лужного гідролізу у вигляді сірководню, який, реагуючи з лугом, дає сульфід металу. Утворений сульфід взаємодіє з плюмбум(II) ацетатом (точніше з плюмбітом), утворюючи осад плюмбум(II) сульфід чорного чи чорно-бурого кольору, інтенсивність якого залежить від концентрації розчину білка і вмісту у ньому цистеїну чи цистину.

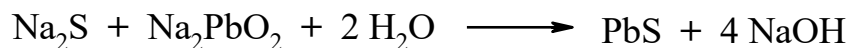


цистеїн

серин



плюмбіт

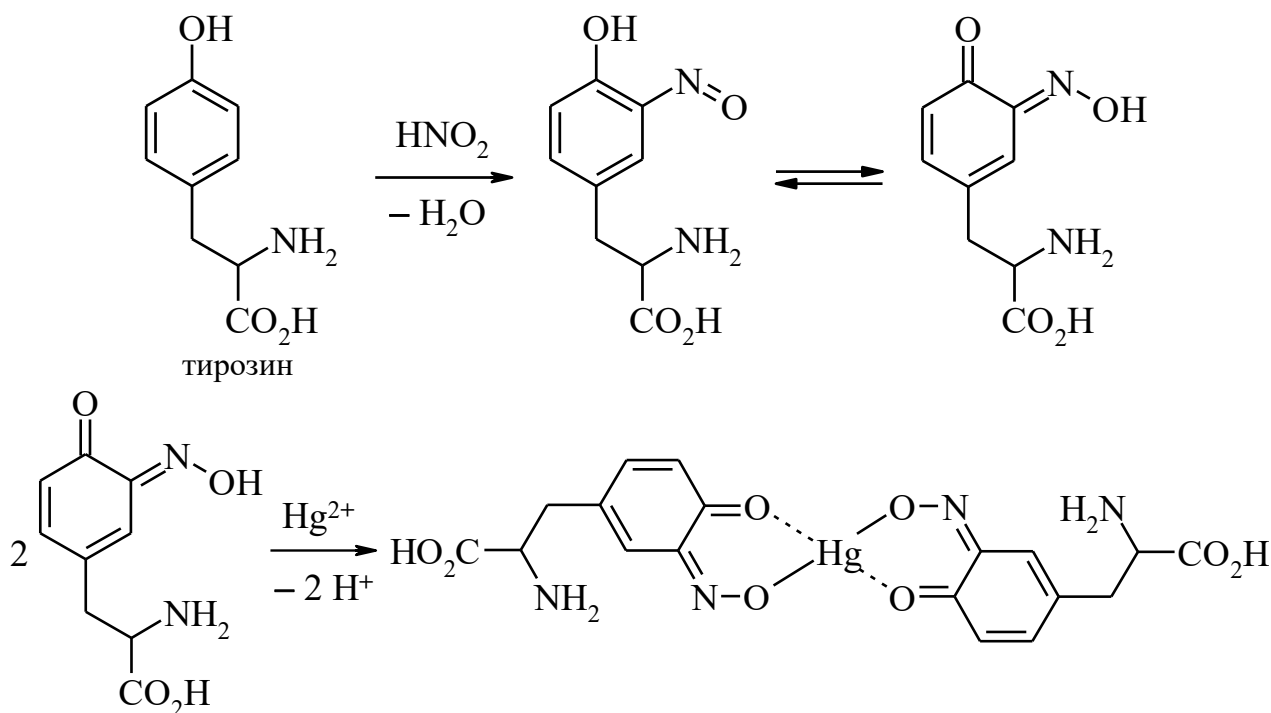


чорний осад

**Виконання реакції.** У пробірку вносять 1 мл 10 % розчину досліджуваного білка і 1 мл 30 % розчину натрій гідроксиду. Пробірку обережно нагрівають до кипіння і кип'ячать упродовж 1–2 хв. Після цього додають 3–4 краплі 1 % розчину плюмбум(II) ацетату. Поява чорного або чорно-бурого осаду плюмбум(II) сульфід свідчить про наявність у досліджуваному білку сульфуровмісних амінокислот – цистеїну або цистину.

### Реакція Міллона.

Застосування реакції Міллона стосовно білків ґрунтується на наявності в більшості білків амінокислоти тирозину, яка є похідною фенолу (див. якісні реакції фенолів).



**Реактив Міллона** [цей реактив є сумішшю меркурій(I) і меркурій(II) нітратів з домішкою нітритної кислоти].

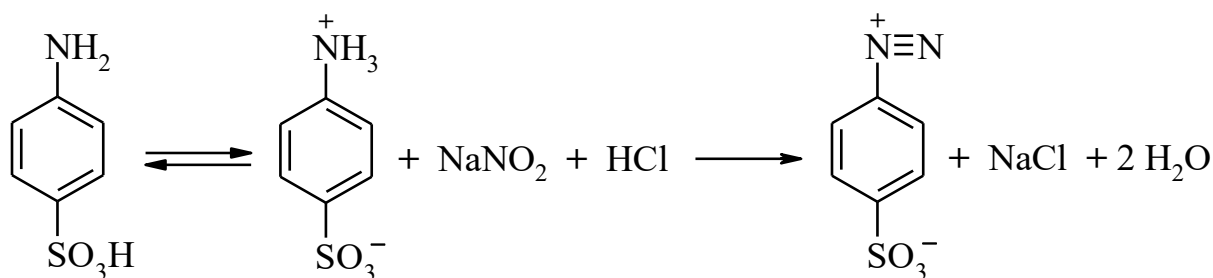
Розчиняють 1 г ртуті в 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,42$ ) спочатку на холоді, а потім під час нагрівання (тяга!). Утворений реактив розводять подвійним об'ємом води, залишають на 2 год і декантують з осаду.

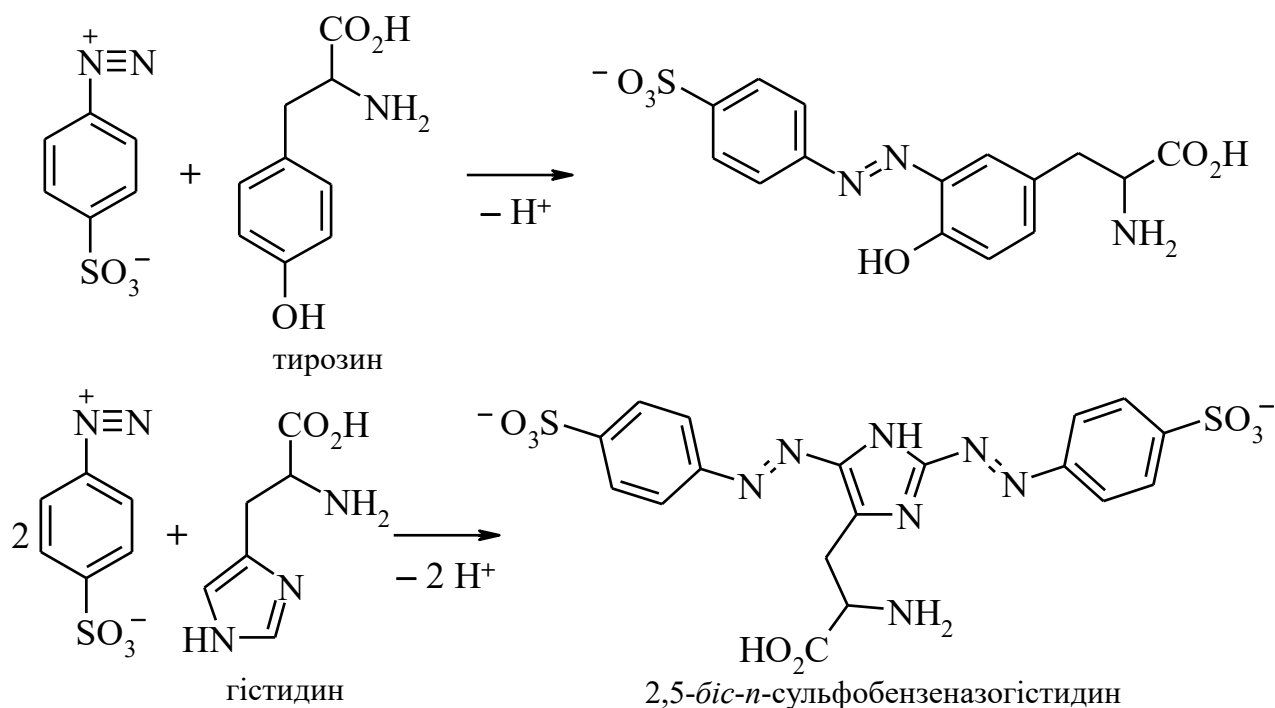
**Виконання реакції.** До 1 мл 10 % розчину білка додають 1 мл реактиву Міллона і нагрівають суміш у пробірці. Утворення цегляно-червоного осаду свідчить про наявність амінокислоти тирозину у досліджуваному білку.

Слід уникати додавання надлишку реактиву Міллона, оскільки він містить нітратну кислоту, яка під час взаємодії з білком може давати жовте забарвлення (ксантопротеїнова реакція), що маскуватиме реакцію Міллона.

### Реакція Паулі.

Реакція Паулі є хімічним тестом, що дає змогу виявляти в протеїні такі амінокислоти, як гістидин і тирозин. До складу молекул цих амінокислот входять ароматичні цикли, здатні вступати в реакцію азосполучення з діазотованою сульфаніловою кислотою, в результаті чого утворюються забарвлені у червоний колір азосполуки:

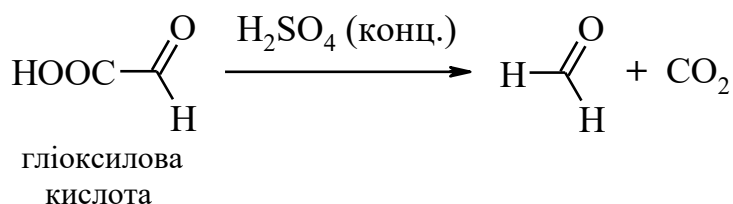


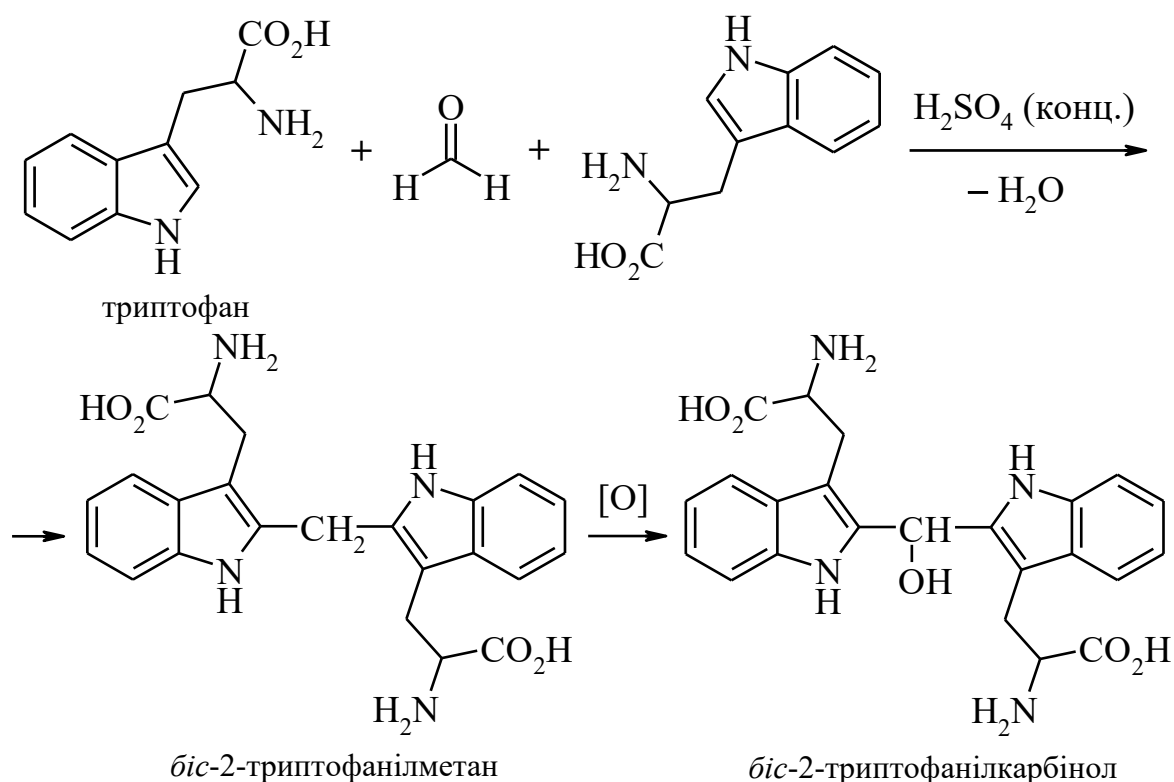


**Виконання реакції.** У пробірку вносять 1 мл 1 % розчину сульфанілової кислоти у 5 % розчині хлоридної кислоти. Потім додають 2 мл 0,5 % розчину натрій нітриту, інтенсивно струшують й одразу доливають 2 мл 1 % розчину досліджуваного білка. Вміст пробірки знову перемішують і швидко додають 6 мл 10 % розчину натрій карбонату. Поява інтенсивного вишнево-червоного забарвлення свідчить про наявність у досліджуваному білку гістидину або тирозину.

### Реакція Адамкевича–Гопкінса.

Однією з кольорових (якісних) реакцій на білок є реакція Адамкевича–Гопкінса. Вона зумовлена наявністю у білках амінокислоти триптофану, який, реагуючи в кислому середовищі з альдегідами, утворює забарвлені продукти конденсації. Зокрема, з гліоксилової кислоти, невелика кількість якої завжди наявна у льодяній оцтовій кислоті, під дією сульфатної кислоти утворюється формальдегід, конденсація якого з триптофаном дає *біс*-2-триптофанілметан. Цей продукт конденсації окиснюється до *біс*-2-триптофанілкарбінолу, який з мінеральними кислотами утворює солі, забарвлені в червоно-фіолетовий колір:





**Виконання реакції.** У пробірку вносять 1 мл 10 % розчину білка, додають 1–2 мл льодяної оцтової кислоти і обережно нагрівають до розчинення утвореного осаду, після чого охолоджують і, обережно, по стінці пробірки, попередньо нахиливши її, додають 1 мл концентрованої сульфатної кислоти так, щоб не відбулося змішування розчинів. При стоянні (10–15 хв) за наявності у досліджуваному білку триптофану на межі двох шарів рідин утворюється червоно-фіолетове кільце, яке поступово поширюється на весь розчин. Слід пам'ятати, що аналогічну реакцію дають індол та його похідні.

## Якісні реакції вуглеводів

Вуглеводами називають полігідроксикарбонільні сполуки чи сполуки, що перетворюються в них під час гідролізу.

Найпростіші вуглеводи (моносахариди) за хімічною будовою відповідають гідроксіальдегідам чи гідроксикетонам, тому для їхньої ідентифікації використовують деякі з хімічних реакцій, що вже згадувалися під час аналізу спиртів, альдегідів чи кетонів. Важливими є реакції, що дають змогу відрізнити альдози відкетоз.

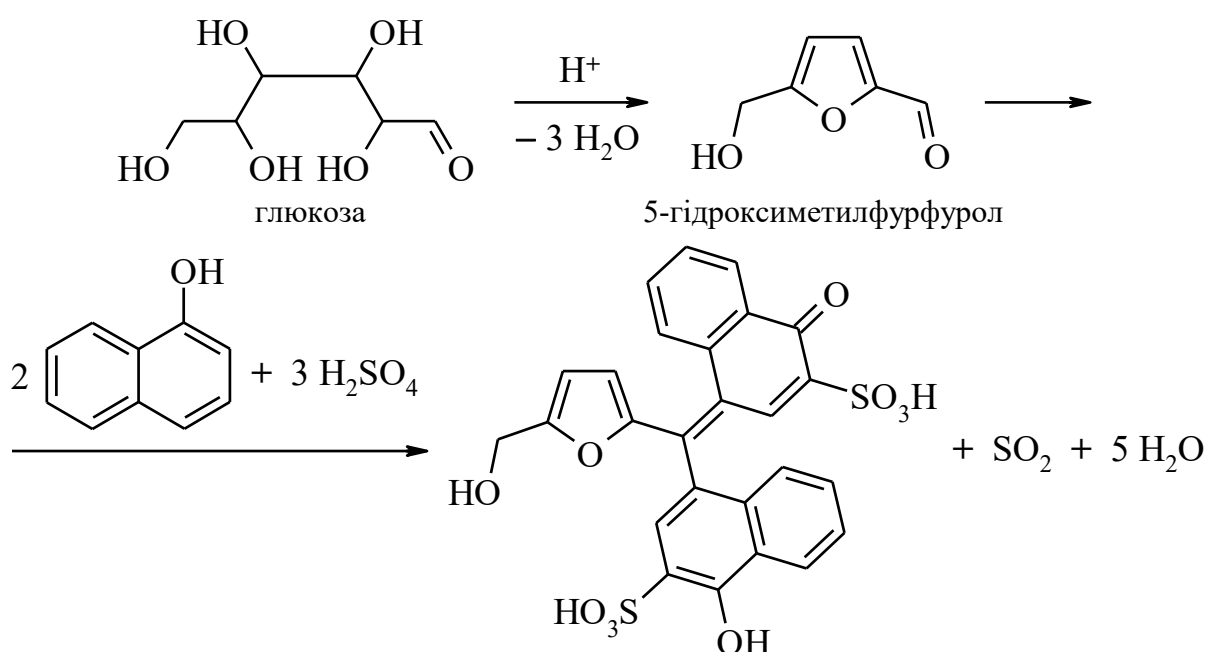
Дисахариди у реакціях ідентифікації зазвичай поділяють на дві групи: а) дисахариди, що безпосередньо відновлюють реактив Фелінга (чи Толленса); б) дисахариди, що відновлюють реактив Фелінга лише після розщеплення на моносахариди. Більшість дисахаридів, як і всі моносахариди, є відновлюючими вуглеводами. До невідновлюючих належать деякі дисахариди (сахароза, трегалоза), трисахариди (рафіноза, генціаноза), а також ряд полісахаридів.

Полісахариди належать до природних полімерів, які можна розглядати як продукти поліконденсації альдоз і кетоз. Найважливішими серед них є целюлоза і крохмаль, які виявляють специфічними якісними реакціями.

### а) Загальні реакції на вуглеводи

#### Реакція Моліша.

Під дією сульфатної кислоти всі вуглеводи (крім моносахаридів) зазнають гідролізу. Утворені моносахариди дегідратуються і циклізуються: гексози дають 5-гідроксиметилфурфурол, а пентози – фурфурол. Ці альдегіди далі реагують з двома молекулами  $\alpha$ -нафтолу, а утворені продукти конденсації в умовах реакції сульфуються. В результаті утворюються речовини хіноїдного типу, які мають яскраве червоно-фіолетове забарвлення:



Реакція Моліша є загальною реакцією на вуглеводи. Її дають всі вуглеводи та вуглеводовмісні сполуки, особливо чутливі – кетози. Позитивний результат можна спостерігати вже за концентрацій альдогексоз  $\sim 0,01\%$ , альдопентоз  $\sim 0,001\%$ , фруктози  $\sim 0,0005\%$ . Перешкоджають реакції нітритна кислота, нітрат- та нітрит-іони.

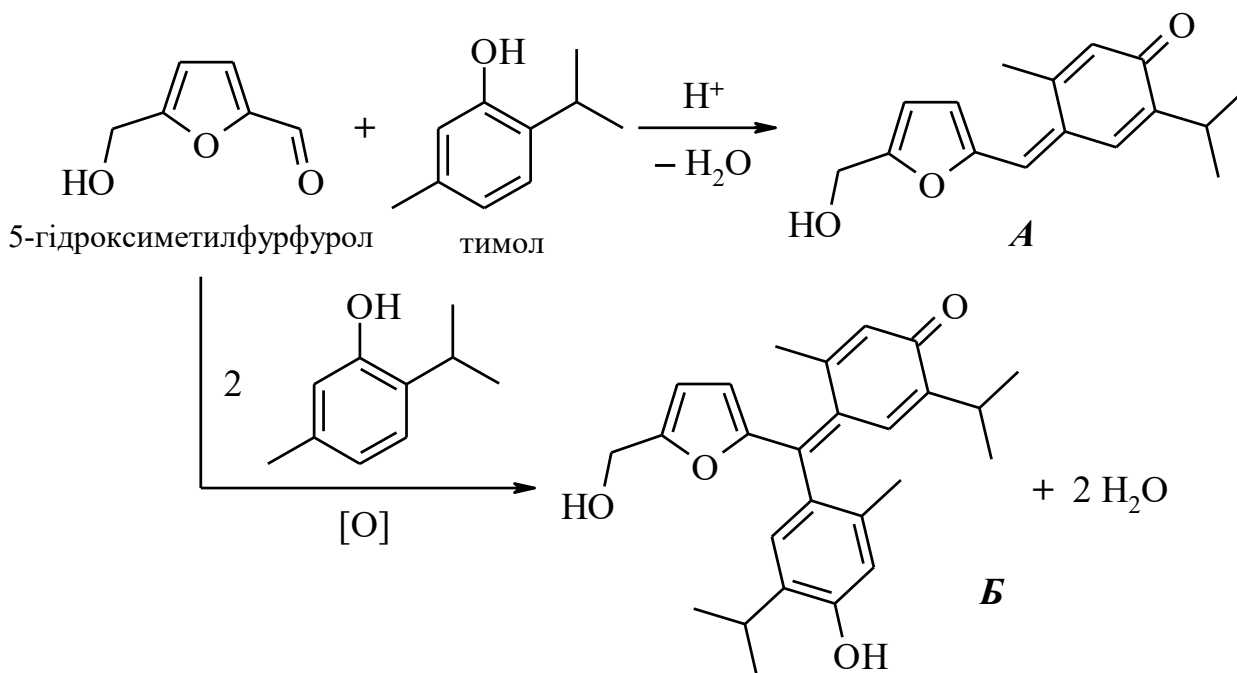
**Виконання реакції.** а) Реакція з  $\alpha$ -нафтолом. До 1 мл водного розчину або суспензії досліджуваної сполуки (беруть кілька кристалів вуглеводу – не більше 5 мг) додають 1–2 краплі свіжоприготовленого 10 % спиртового розчину  $\alpha$ -нафтолу. Суміш може трохи помутніти внаслідок випадання  $\alpha$ -нафтолу.

Пробірку струшують, потім нахилиють і по стінці до суміші обережно прикапують піпеткою 1 мл концентрованої сульфатної кислоти так, щоб вона не змішувалась з водним шаром (важкий шар кислоти має опуститися на дно пробірки). Виникнення червоно-фіолетового кільця на межі двох шарів свідчить про наявність вуглеводу або сполуки, яка містить вуглевод. Реакція

дуже чутлива, необхідно слідкувати, щоб у реакційну суміш не потрапили забруднення, які містять вуглеводи, наприклад, ворсинки фільтрувального паперу.

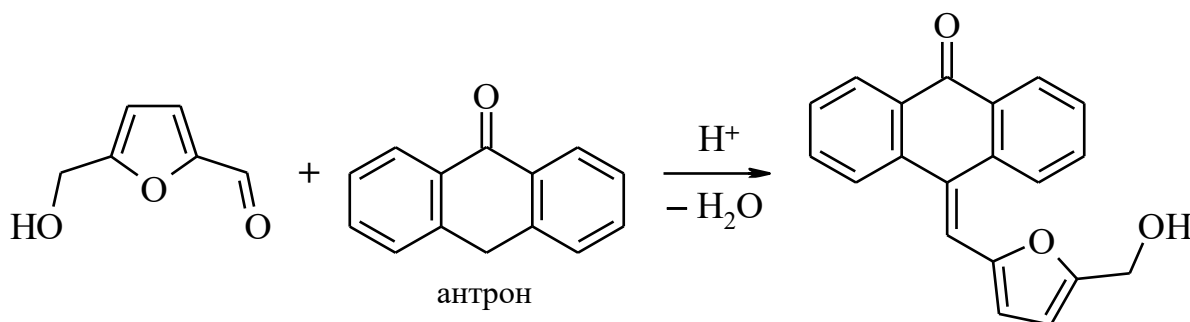
б) *Реакція з тимолом.* Декілька кристалів досліджуваного вуглеводу нагрівають з 10 мл конц. НСІ та додають 5 % спиртовий розчин тимолу. З'являється червоне або червоно-пурпурове забарвлення.

В результаті взаємодії гексоз з НСІ утворюється 5-гідроксиметилфурфурол, який, конденсуючись з тимолом, дає забарвлені продукти (*A* або *B*, залежно від співвідношення реагентів та умов реакції).



### Реакція з антроном.

Під час дії концентрованої сульфатної кислоти на вуглеводи утворюються фурфурол, 5-метилфурфурол чи 5-гідроксиметилфурфурол, які дають з антроном продукти конденсації зеленого, синьо-зеленого чи синього кольорів; у реакції з 2- і 3-дезоксивуглеводами – забарвлення червоне.



**Виконання реакції.** До 1 мл розчину, що містить 1–3 мг (1–2 кристали) досліджуваної речовини додають 2 мл свіжоприготовленого 0,2 % розчину антрону в 95 % сульфатній кислоті. Вміст пробірки обережно струшують. Якщо

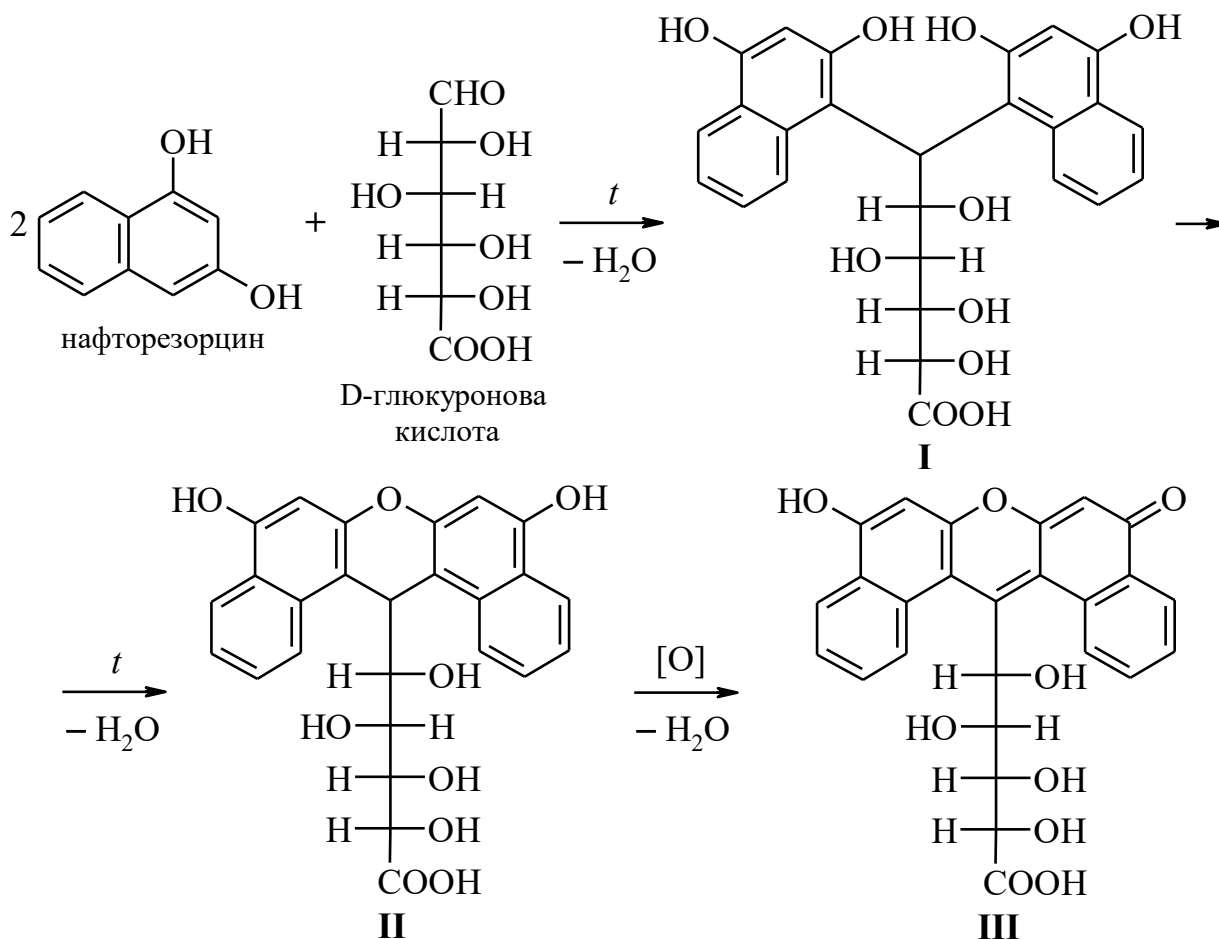
впродовж 30 с не з'явиться зелене, синьо-зелене чи синє кільце, перемішують і злегка нагрівають.

Позитивну реакцію дають практично всі вуглеводи – моно-, ди- і полісахариди та ряд їхніх похідних.

### Нафторезорцинова проба Толленса.

Під час нагрівання розчинів різних вуглеводів з невеликою кількістю нафторезорцину за наявності концентрованої мінеральної кислоти утворюються забарвлені сполуки. Реакцію часто використовують для виявлення уронових кислот.

Поява забарвлення зумовлена утворенням продуктів конденсації відповідних моносахаридів, зокрема, глюкуронової кислоти, з нафторезорцином – динафтилметану (I) або ксантену (II). Поглибленню забарвлення сприяє подальше окиснення ксантену до сполуки (III) з довшим ланцюгом спряження.



**Виконання реакції.** У пробірку поміщають кілька кристалів досліджуваної речовини, 5 мл води, 1 мл 1 % спиртового розчину нафторезорцину (1,3-дигідроксинафталену) і 1 мл концентрованої хлоридної кислоти. Суміш обережно кип'ятять упродовж 1 хв, потім охолоджують і збовтують з 5 мл діетилового етеру або бензену. Шар органічного розчинника забарвлюється в різні кольори залежно від природи досліджуваного вуглеводу (табл. 8).

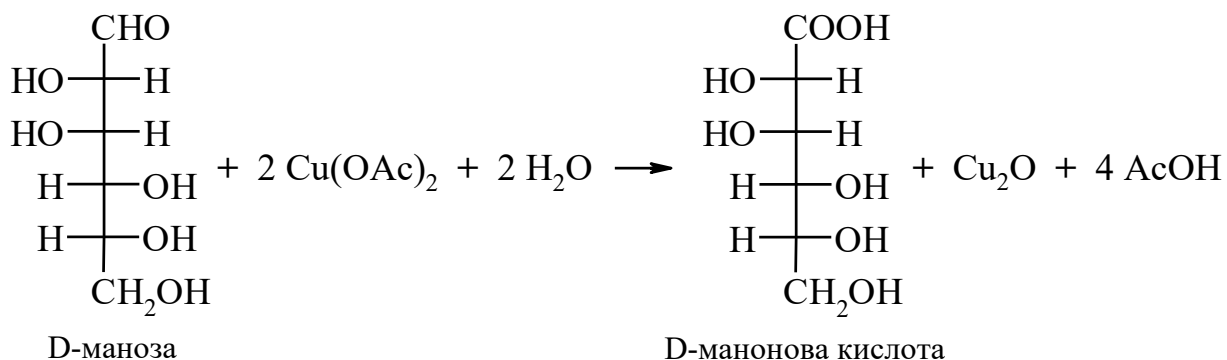
Табл. 8. Забарвлення вуглеводів у нафторезорциновій пробі Толленса

<i>Сполука</i>	<i>Забарвлення</i>
Глюкоза	синьо-зелене
Маноза	– ” –
Галактоза	– ” –
Рамноза	фіолетове
Уронові кислоти	– ” –
Арабіноза	темно-синє
Ксилоза	– ” –

### б) Загальна реакція на моносахариди

#### Проба Барфедда.

В основі проби Барфедда лежить реакція відновлення моносахаридами купрум(II) ацетату до купрум(I) оксиду. Особливість цієї проби полягає в тому, що, на відміну від усіх інших реакцій окиснення цукрів, її проводять не в лужному середовищі, а в середовищі, близькому до нейтрального. У цих умовах відновлюючі дисахариди, на відміну від моносахаридів, практично не окиснюються. Отже, дисахариди не відновлюють реактив Барфедда, що дає змогу відрізнити їх від моносахаридів.



**Реактив Барфедда.** Розчиняють під час нагрівання в 200 мл води 13,3 г купрум(II) ацетату. Розчин фільтрують і до фільтрату додають 1,9 мл льодяної оцтової кислоти.

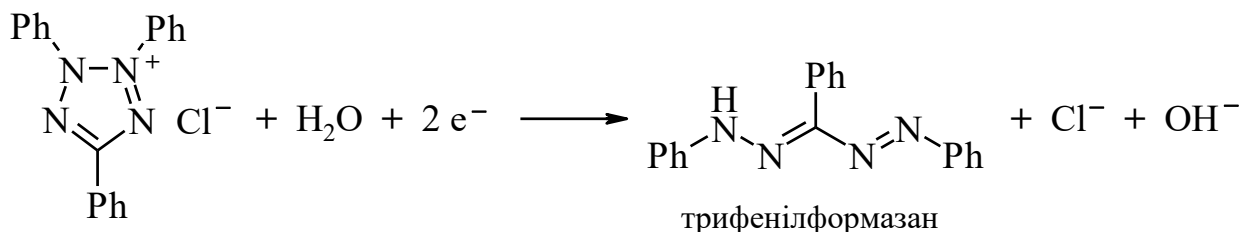
**Виконання реакції.** У пробірці до 5 мл реактиву Барфедда додають 10–20 мг досліджуваного вуглеводу (або 1 мл розчину, що містить вказану кількість речовини) і нагрівають на киплячій водяній бані до 10 хв. За наявності моносахариду швидко випадає червоно-бурий осад купрум(I) оксиду, тоді як за наявності дисахариду на його утворення потрібно більше часу.

Слід уникати тривалого нагрівання досліджуваного розчину, оскільки дисахариди можуть прогідролізувати до моносахаридів, що призведе до позитивного результату реакції Барфедда.

## в) Реакції відновлюючих вуглеводів

### Реакція з трифенілтетразолій хлоридом.

Під час нагрівання безбарвного лужного розчину трифенілтетразолій хлориду з відновлюючими вуглеводами утворюється червоний осад трифенілформазану:



На відміну від більшості інших методів виявлення відновлюючих цукрів альдегіди не заважають реакції, інші відновники, такі як гідразин, гідроксил-амін, сульфїти, винна і лимонна кислоти не реагують з трифенілтетразолій хлоридом. Аскорбінова кислота реагує аналогічно до відновлюючих вуглеводів.

**Виконання реакції.** До краплі водного розчину досліджуваної речовини у мікропробірці додають дві краплі 0,5 % розчину трифенілтетразолій хлориду і краплю 0,5 н. розчину натрій гідроксиду. Суміш кип'ячать упродовж 1–2 хв. За наявності відновлюючих цукрів з'являється червоне забарвлення або утворюється червоний осад.

### Реакція з реактивом Бенедикта.

Реактив Бенедикта, що містить іони купруму у формі комплексного аніону, застосовується для якісного визначення моносахаридів (альдоз і кетоз) та відновлюючих дисахаридів. Хімізм процесу полягає в окисно-відновній реакції між альдегідними групами вуглеводів та іонами  $\text{Cu}^{2+}$  у лужному середовищі. При цьому іони купруму відновлюються до купрум(І) оксиду, який осаджується з розчину у вигляді червоного осаду.

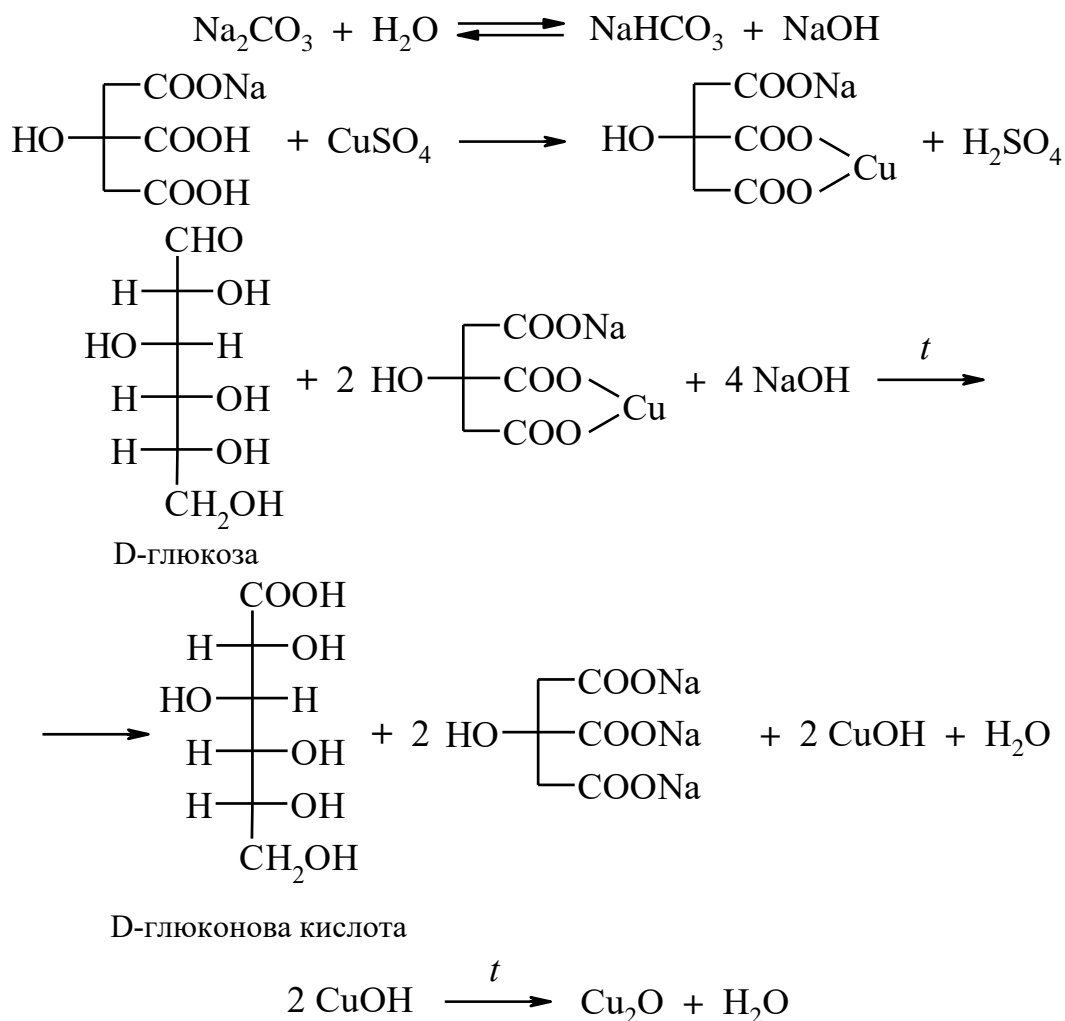
Реактив Бенедикта має певні переваги над деякими іншими реагентами, зокрема, над реактивом Фелінга. По-перше, він є чутливіший до низьких концентрацій вуглеводів, а по-друге – дещо стійкіший під час зберігання.

Слід пам'ятати, що реактив Бенедикта дає також позитивні реакції з іншими відновниками – аліфатичними альдегідами,  $\alpha$ -гідроксіальдегідами,  $\alpha$ -гідроксикетонами,  $\alpha$ -кетальдегідами тощо ( див. реакції альдегідів).

Реакцію часто використовують для виявлення глюкози в сечі (симптом діабету).

Реактив Бенедикта під час окисно-відновної реакції схильний утворювати гідратовані оксиди, тому осад не завжди має червоне забарвлення: він може бути також жовтим чи зеленим. Якщо кількість вуглеводу незначна, то осад утворюється лише після охолодження реакційної суміші. За відсутності відновлюючих вуглеводів розчин реагенту залишається прозорим (синій колір).

У лужному середовищі як альдоза, так і кетози зазнають енолізації, тому в ході окиснення утворюється суміш карбонових кислот.



**Реактив Бенедикта. Розчин I.** Розчиняють 173 г дигідрату натрій цитрату і 100 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (безводного) у 600 мл дистильованої води за нагрівання. Після цього доводять загальний об'єм розчину до 850 мл.

**Розчин II.** Розчиняють 17,3 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  у 100 мл дистильованої води та доводять об'єм розчину до 150 мл. Для отримання реактиву Бенедикта розчин II повільно, при перемішуванні, додають до розчину I.

**Виконання реакції.** У пробірці до 4–5 мл розчину Бенедикта додають 8 крапель 1–2 % водного розчину (або суспензії) досліджуваної речовини. Реакційну суміш кип'ятять упродовж 1–2 хв в полум'ї пальника або витримують упродовж 3–4 хв на киплячій водяній бані, після чого охолоджують. Поява червоного, жовтого чи зеленого осаду свідчить про наявність відновлюючого вуглеводу у досліджуваному розчині.

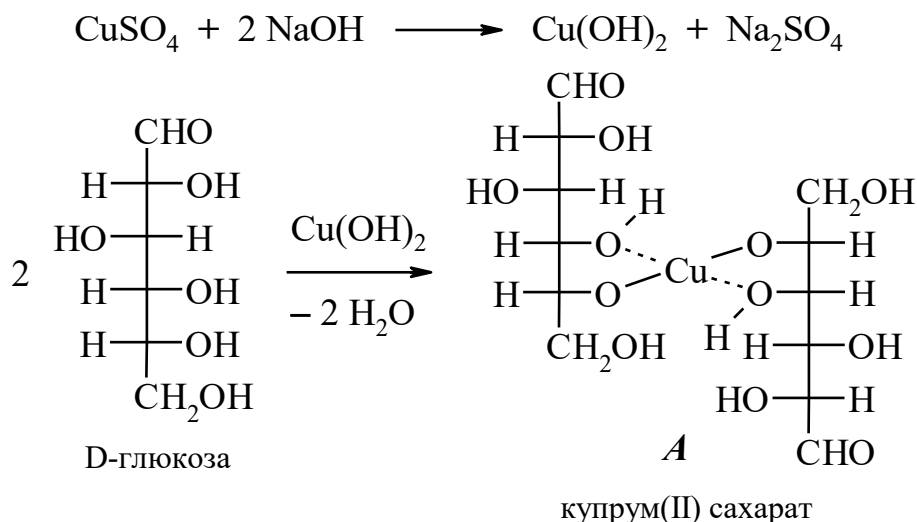
Відповідне забарвлення розчину чи осаду вказує на приблизну кількість відновлюючого цукру у досліджуваному розчині:

зелений розчин	< 0,5 %;
зелений осад	0,5–1,0 %;
жовто-зелений осад	1,0–1,5 %;

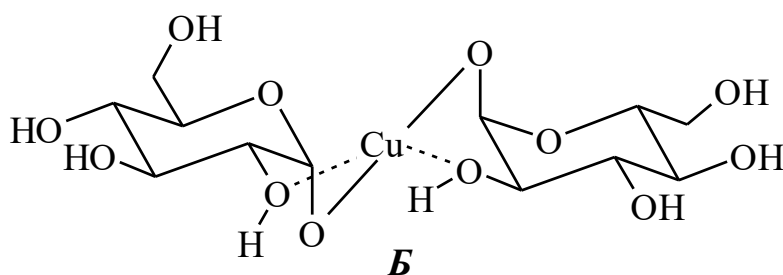
жовто-червоний осад            1,5–2,0 %;  
 цегляно-червоний осад        > 2,0 %.

### Проба Троммера.

Усі моносахариди та дисахариди, подібно до багатоатомних спиртів, взаємодіють з купрум(II) гідроксидом у лужному середовищі, утворюючи легкорозчинні, забарвлені в інтенсивний голубий колір комплексні алкоголяти (сахарати), що свідчить доказом наявності в молекулах вуглеводів декількох гідроксильних груп ( $\alpha$ -глікольного фрагменту).



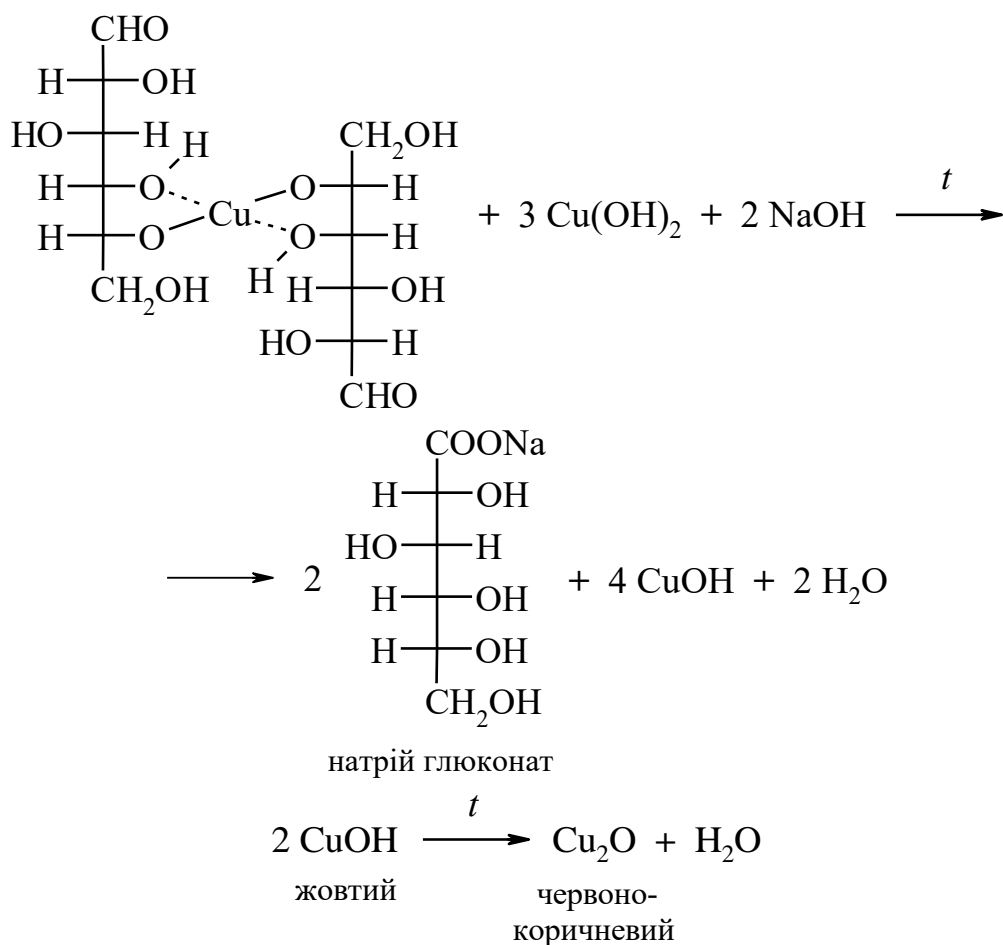
Для спрощення сприйняття будови комплексу його часто зображають з відкритим ланцюгом вуглеводу (A), але треба враховувати, що вуглеводи існують у розчинах переважно в циклічній формі і реальна будова комплексу має відповідати структурі (B).



Окиснення моносахаридів (альдоз і кетоз) у лужному середовищі супроводжується розривом С–С-зв'язків у молекулі і утворенням суміші продуктів (формальдегіду, ацетальдегіду, мурашиної кислоти та ін.), які виявляють відновні властивості.

Зокрема, глюкоза під час нагрівання з купрум(II) гідроксидом окиснюється до глюконової кислоти (більш глибоке окиснення дає складну суміш продуктів). При цьому купрум(II) гідроксид відновлюється до купрум(I) гідроксиду (осад жовтого кольору), який під час тривалішого нагрівання перетворюється в купрум(I) оксид (осад червоно-бурого кольору).

Реакцію Троммера дають лише ті вуглеводи, які містять вільний глікозидний гідроксил, тобто всі моносахариди та відновлюючі дисахариди. Вуглеводи, які не мають вільного глікозидного гідроксилу (сахароза, крохмаль, глікоген та ін.) реакції Троммера не дають.



**Виконання реакції.** У пробірку поміщають 1 мл 2 н. розчину натрій гідроксиду та 2 краплі 5 % розчину купрум(II) сульфату. Спостерігають утворення синього осаду купрум(II) гідроксиду. Під час додавання 2 мл ~ 2 % розчину досліджуваного моно- чи дисахариду осад швидко розчиняється, а забарвлення змінюється на темно-синє.

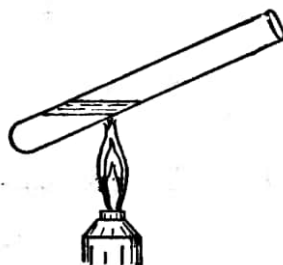


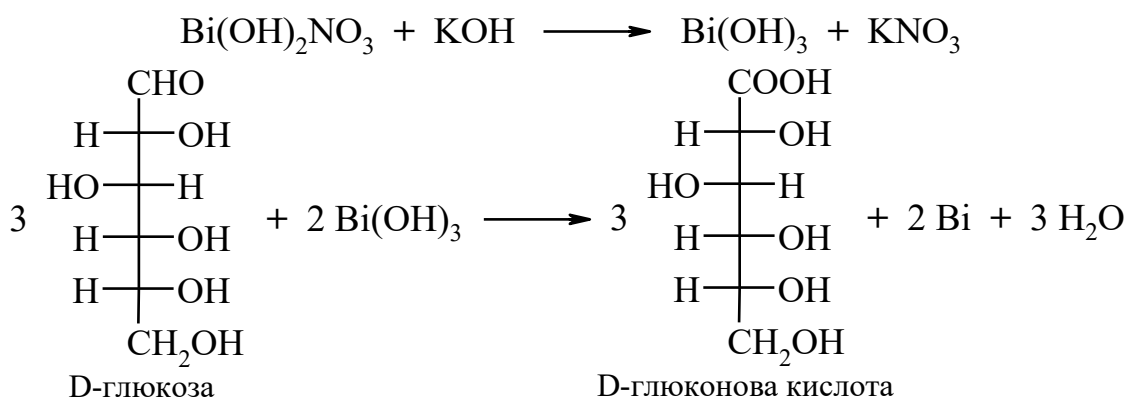
Рис. 4. Виявлення вуглеводів пробою Троммера.

Пробірку тримають похило і обережно нагрівають у полум'ї пальника верхню частину розчину до початку кипіння. У разі наявності відновлюючих вуглеводів (глюкоза) спостерігають перехід синього забарвлення розчину в

зелене, а потім його знебарвлення. Одночасно з'являється жовтий осад купрум(I) гідроксиду, який перетворюється в червоно-коричневий осад купрум(I) оксиду. Якщо вуглеводи невідновлюючі (сахароза) – зміни забарвлення не відбувається.

### Реакція Ніландера.

Для виявлення відновлюючих вуглеводів можна використати їхню взаємодію з солями бісмуту(III). Зокрема, під час нагрівання альдоз з солями бісмуту і сегнетовою сіллю у лужному середовищі виділяється металічний бісмут чорного кольору. Реакцію часто використовують для виявлення глюкози в сечі, оскільки, на відміну від солей купруму, солі бісмуту не відновлюються сечовою кислотою.



**Реактив Ніландера.** Розчиняють під час нагрівання на киплячій водяній бані в 100 мл 10 % розчину калій гідроксиду 2 г основного нітрату бісмуту і 4 г сегнетової солі. Після охолодження розчин фільтрують.

**Виконання реакції.** У пробірці до 2 мл ~ 1 % розчину досліджуваного вуглеводу додають 1 мл реактиву Ніландера. Суміш кип'ятять упродовж 1–2 хв. У разі наявності відновлюючих вуглеводів розчин спочатку забарвлюється у коричневий колір, а потім у чорний. Під час стояння випадає чорний осад металічного бісмуту.

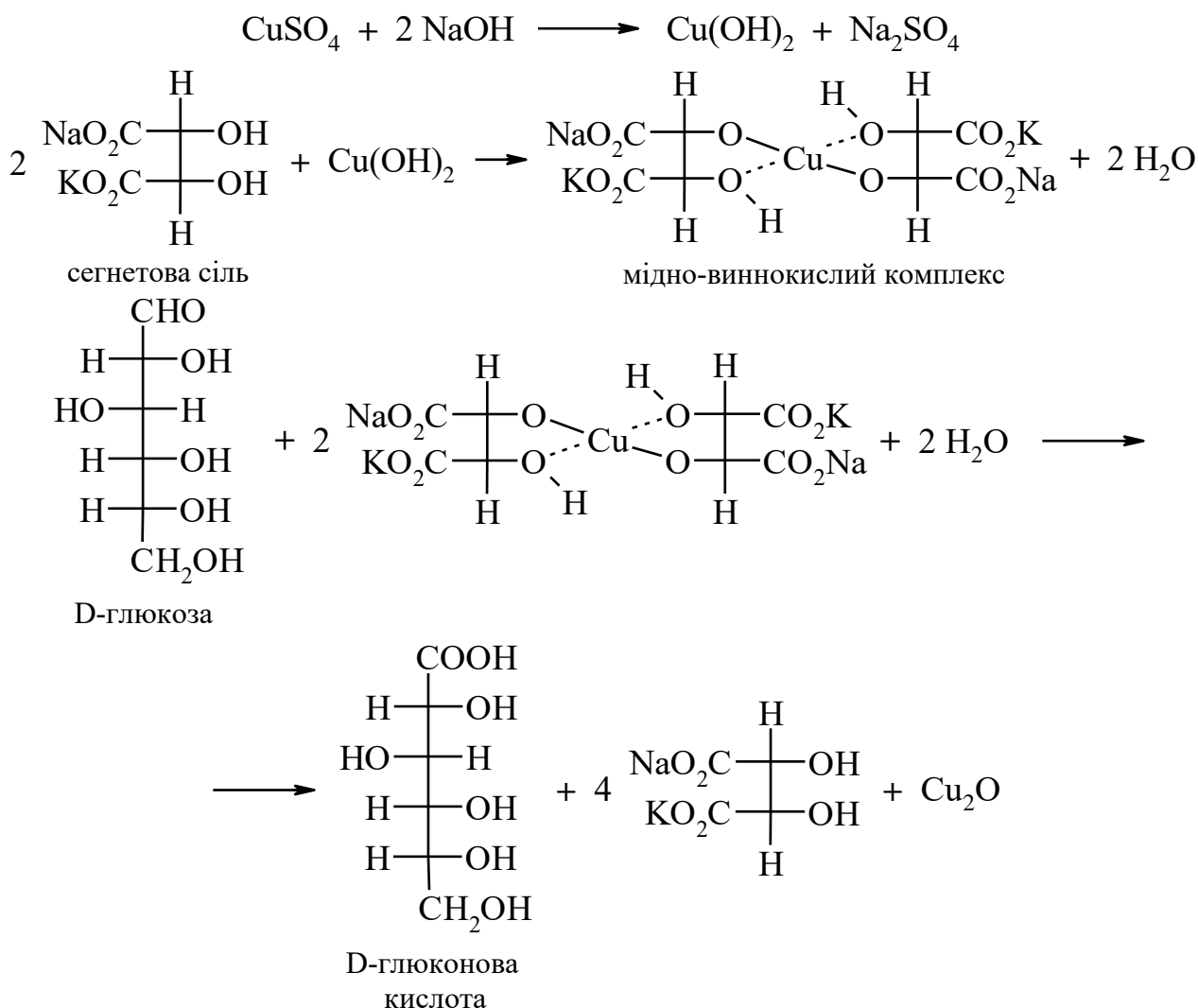
Реакції заважають сульфуровмісні сполуки, які з іонами бісмуту дають буро-чорний осад бісмут(III) сульфід.

### Реакція з реактивом Фелінга.

Суть реакції Фелінга, як і реакції Троммера, полягає в окисненні моносахаридів та відновлюючих дисахаридів. При цьому купрум(II) відновлюється до купруму(I). Хімізм процесу окиснення вуглеводів реактивом Фелінга аналогічний до реакції Троммера.

Реактивом Фелінга проводити окиснення зручніше, ніж купрум(II) гідроксидом у лужному середовищі (реакція Троммера) тому, що при додаванні невеликої кількості купрум(II) сульфату може відбутися утворення надлишку купрум(II) гідроксиду і частково купрум(II) оксиду чорного кольору.

Під час окиснення реактивом Фелінга сегнетова сіль зв'язує надлишок купрум(II) гідроксиду і основна реакція окиснення вуглеводу відбувається швидше і чіткіше. Реакцію Фелінга використовують не лише для якісного, але й для кількісного визначення вуглеводів.



**Реактив Фелінга.** Приготування описано в розділі реакцій альдегідів.

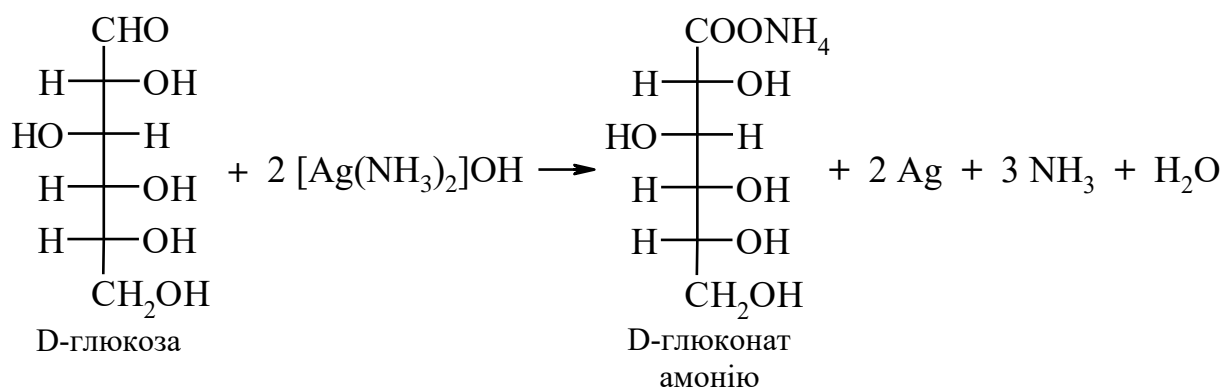
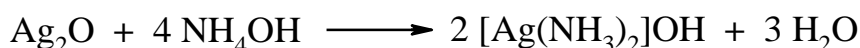
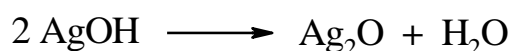
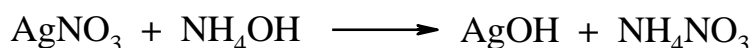
**Виконання реакції.** У пробірці до 2 мл реактиву Фелінга додають 2 мл 2 % розчину досліджуваного вуглеводу. Пробірку струшують, а потім нагрівають верхню частину рідини у полум'ї пальника до початку кипіння. У разі наявності моносахариду чи відновлюючого дисахариду спостерігають утворення жовтого осаду купрум(I) гідроксиду, який швидко переходить у червоно-бурий осад купрум(I) оксиду у верхній частині рідини. Нижня частина рідини, яку не нагрівали, залишається синього кольору. Якщо вуглеводи невідновлюючі (сахароза та ін.), то зміни забарвлення не відбувається.

Слід пам'ятати, що реакцію Фелінга можуть давати не лише вуглеводи, а й інші сполуки, наприклад, аліфатичні альдегіди.

### Реакція “срібного дзеркала”.

Моносахариди легко окиснюються, причому, залежно від умов окиснення, одержують різні продукти. Під час обережного окиснення альдоз у кислому або нейтральному середовищі утворюються альдонові кислоти. Кетози (фруктоза та ін.) за цих умов не окиснюються. Під час окиснення моносахаридів у лужному середовищі відбуваються процеси їхнього розщеплення, внаслідок чого утворюється ряд продуктів. Отже, моносахариди є сильними відновниками.

Подібно до альдегідів моносахариди відновлюють амоніачний розчин аргентум оксиду до вільного (металічного) срібла. Ця реакція є якісною реакцією на моносахариди.



**Виконання реакції.** У чисту знежирену пробірку (пробірку кип'ятять упродовж 1–2 хв з 5 мл 10 % розчину натрій гідроксиду і старанно промивають дистильованою водою) наливають 2 мл 1 % розчину аргентум нітрату і краплями додають 5 % розчин амоніаку. Після додавання перших крапель амоніаку утворюється осад аргентум гідроксиду. Розчин амоніаку продовжують додавати краплями доти, поки осад аргентум гідроксиду не розчиниться. Надлишок амоніаку не потрібно додавати, оскільки він знижує чутливість реакції.

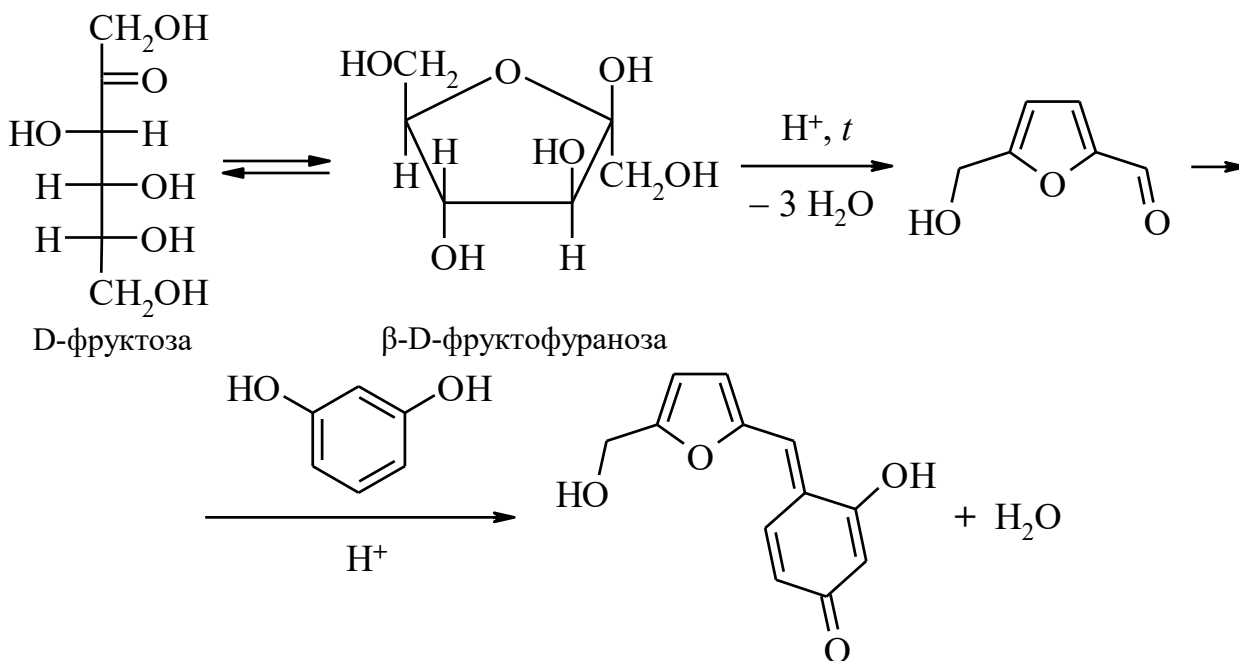
Після цього до одержаного амоніачного розчину аргентум оксиду додають 2 мл 2 % розчину досліджуваного вуглеводу. Пробірку поміщають на 10 хв у киплячу водяну баню. У разі наявності відновлюючого вуглеводу на стінках пробірки виділяється металічне срібло у вигляді дзеркала (блискучого нальоту). Якщо стінки пробірки були не зовсім чистими, або у процесі нагрівання пробірку струшували, срібло виділяється у вигляді темного осаду.

### г) Якісні реакції на кетогексози

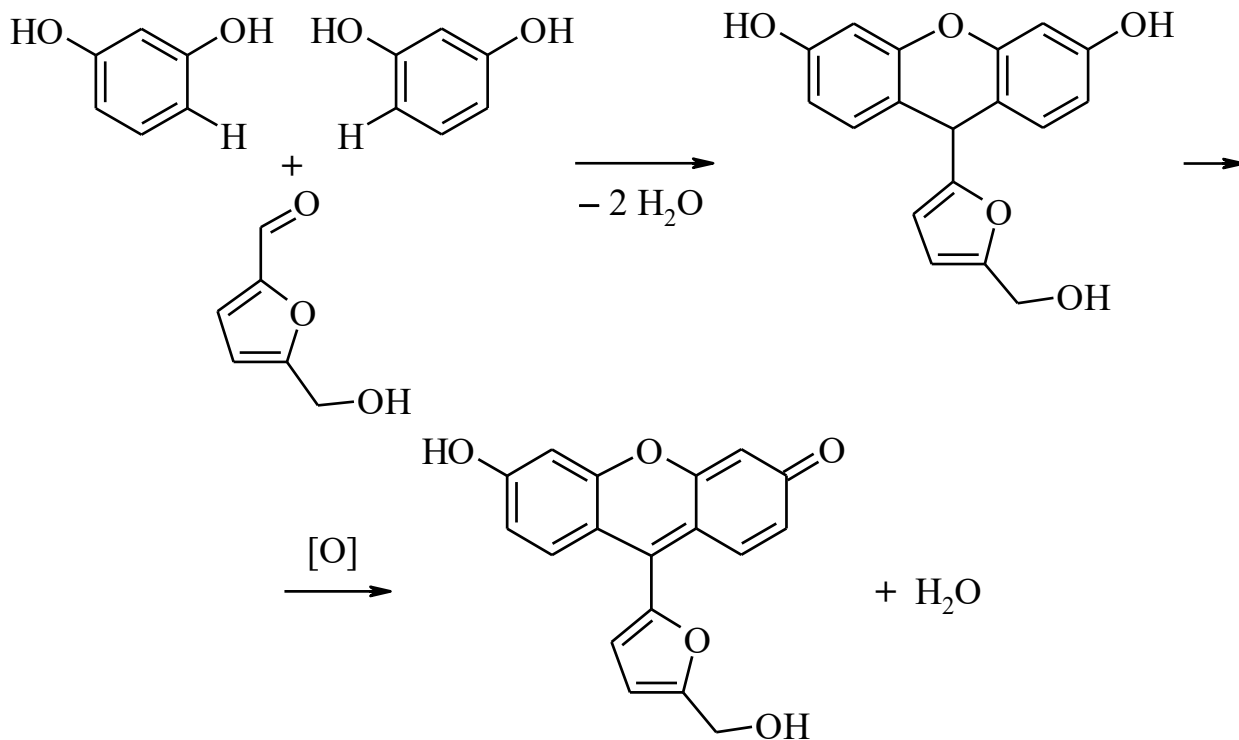
#### Реакція Селіванова.

Характерною реакцією на кетогексози є реакція Селіванова. У процесі реакції під час нагрівання гексоз з хлоридною кислотою утворюється 5-гід-

роксиметилфурфурол, який конденсується з резорцином, утворюючи забарвлений продукт складу  $C_{12}H_{10}O_4$ .



Деякі літературні джерела вказують на те, що під час використання двократного надлишку резорцину та жорсткіших умов реакції, може утворитись ксантеновий барвник вишнево-червоного кольору.



Кетози в умовах дослідження перетворюються у 5-гідроксиметилфурфурол у 15–20 разів швидше, ніж альдоза.

Реакція Селіванова дає змогу виявити в суміші цукрів кетогексози як у вільному, так і в зв'язаному стані (дисахариди).

**Реактив Селіванова.** Розчиняють 0,05 г резорцину в 100 мл 20 % хлоридної кислоти.

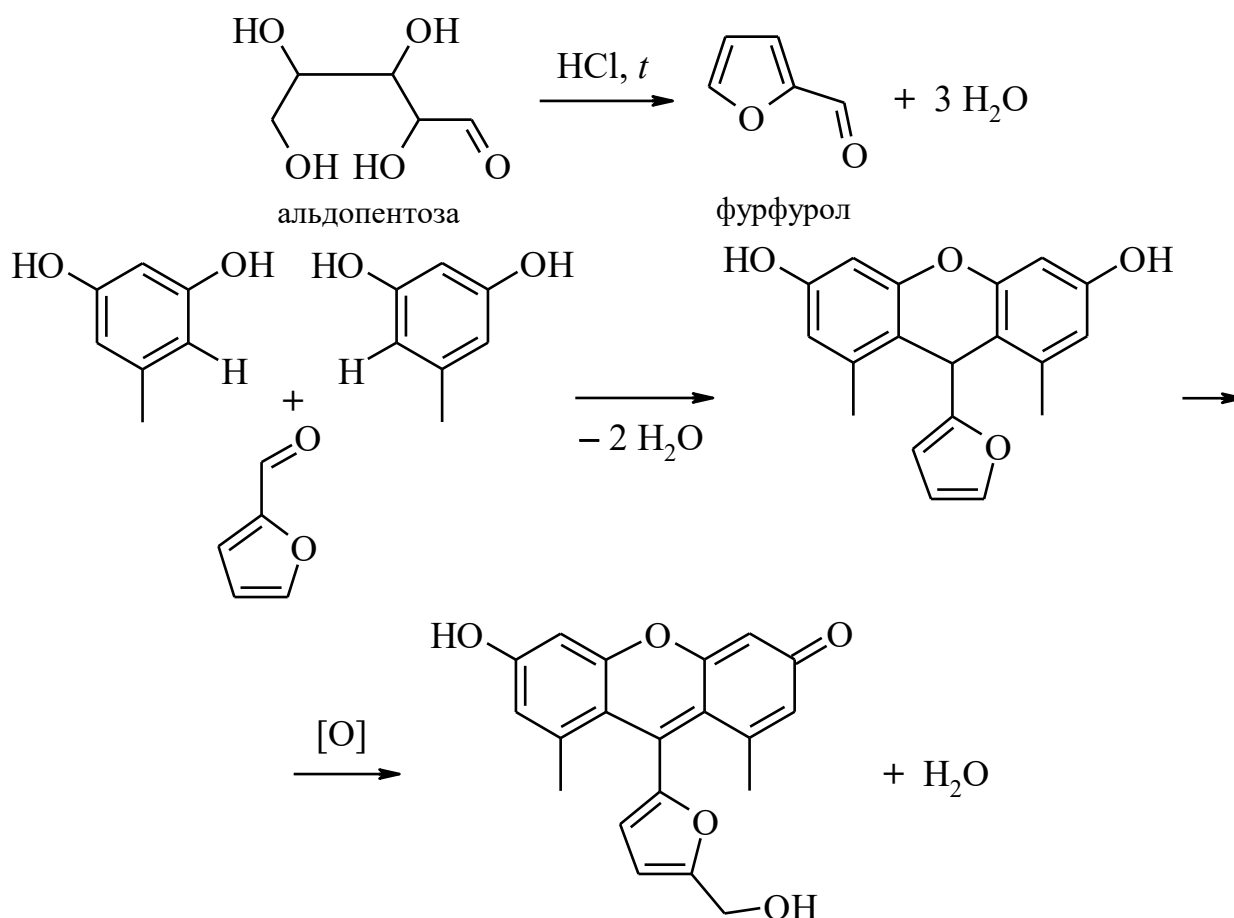
**Виконання реакції.** У пробірку наливають 1–2 мл реактиву Селіванова та 2 краплі досліджуваного розчину і нагрівають 2–3 хв на киплячій водяній бані. Поява яскраво-червоного забарвлення свідчить про наявність кетози. Після витримання впродовж 15–30 хв за температури 80–90 °С кетози можуть утворити темний осад.

При тривалому кип'ятінні альдози також дають червоне (блідо-рожеве) забарвлення, але менш інтенсивне, ніж кетози. Осад при цьому не утворюється. Окремі альдози взагалі не дають цієї реакції.

#### д) Реакції виявлення пентоз

##### Реакція Біаля.

Характерною реакцією, що дає змогу відрізнити пентози від гексоз, є реакція Біаля. Під час нагрівання пентоз з хлоридною кислотою утворюється фурфурол, який конденсується з двома молекулами орцину, утворюючи ксантоновий барвник зеленого кольору. Припускають, що реакція перебігає за такою схемою:



Глюкоза, галактоза і фруктоза в умовах реакції Біаля утворюють продукти, забарвлені у коричневий колір.

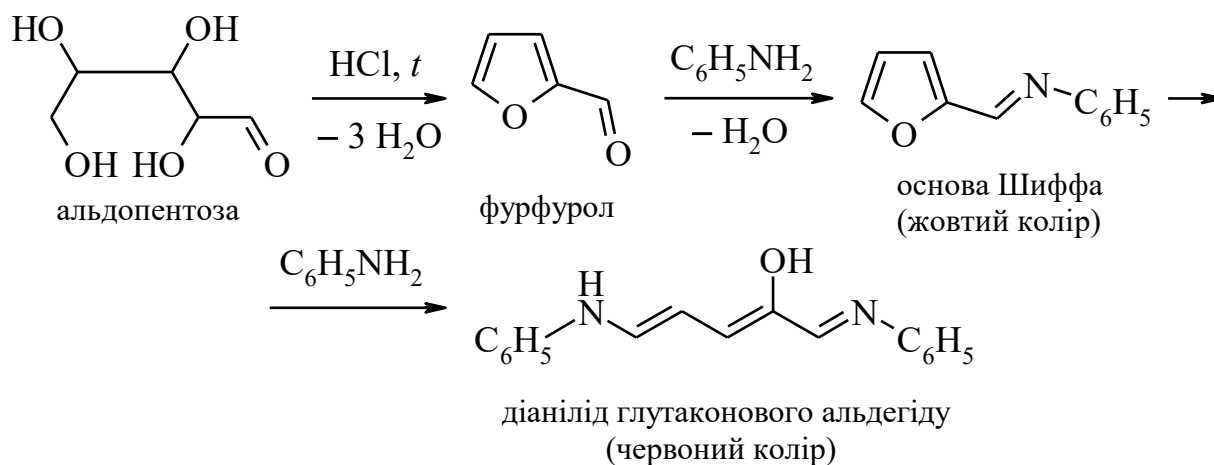
**Реактив Біаля.** Розчиняють 0,4 г орцину (5-метилрезорцину) у 200 мл концентрованої хлоридної кислоти і до отриманого розчину додають 0,5 мл 10 % розчину ферум(III) хлориду.

**Виконання реакції.** У пробірку наливають 1 мл 0,1 % водного розчину пентози і 2 мл реактиву Біаля. Вміст пробірки кип'ячать у полум'ї пальника впродовж 1–2 хв і охолоджують до кімнатної температури. Для видалення з водного розчину продуктів реакції у пробірку додають 2 мл амілового спирту. Органічний шар забарвлюється в зелений (синьо-зелений) колір.

### Реакція з аніліном.

Моносахариди (пентози) під час нагрівання з мінеральними кислотами втрачають воду і частково перетворюються у фурфурол, який реагує з аніліном (найкраще з ацетатом аніліну), при цьому виникає червоний осад або червоне забарвлення.

На першому етапі реакції фурфурол конденсується з аніліном, утворюючи основу Шиффа світло-жовтого кольору, яка далі реагує з надлишком аніліну, розкриваючи фурановий цикл і утворюючи діанілід гідроксиглутаконового альдегіду (поліметиновий барвник).



**Реактив.** Розчиняють 1 мл свіжоперегнаного аніліну в 10 мл 10 % оцтової кислоти.

**Виконання реакції.** У пробірку наливають 2 мл 1–2 % розчину досліджуваного вуглеводу (пентози), додають 2 мл концентрованої хлоридної кислоти і нагрівають до кипіння в полум'ї газового пальника. Після цього вміст пробірки охолоджують і додають до нього 1 мл розчину аніліну у водній оцтовій кислоті. Через деякий час за наявності пентози розчин забарвлюється в інтенсивний рожево-червоний колір.

## є) Якісні реакції полісахаридів

### Реакція крохмалю з йодом.

Крохмаль – неоднорідна речовина, він складається з двох полісахаридів, які відрізняються за будовою і властивостями: амілози (~ 20 %) і амілопектину (~ 80 %). Амілоза має лінійну будову і в разі дії на неї йоду забарвлюється у синій колір. Амілопектин – високорозгалужена молекула, йодом забарвлюється у синьо-фіолетовий колір. Причиною забарвлення вважають утворення молекулярних сполук йоду з амілозою і амілопектином, а також адсорбцію йоду крохмалем. Реакція дає можливість виявити 0,01–0,05 мг крохмалю в 1 мл розчину. Тому крохмаль використовують як індикатор у процесі йодометричного титрування.

Реакція досить специфічна на крохмаль, оскільки інші полісахариди з йодом дають таке забарвлення: *декстрини* (продукти часткового гідролізу крохмалю) – червоне, пурпурове або фіолетове; *глікоген* (тваринний крохмаль) – червоно-буре (іноді з фіолетовим відтінком); *целюлоза* – жовте або коричневе; *инулін* – не забарвлюється.

**Реактив Люголя (розчин йоду в калій йодиді).** Розчиняють у 6 мл води 6 г калій йодиду. До одержаного розчину додають 2 г кристалічного йоду. Після того, як йод розчиниться, об'єм розчину доводять водою до 100 мл.

**Виконання реакції.** У пробірку наливають 2 мл води, додають невелику кількість досліджуваної речовини і добре перемішують. Після цього прикапують 1–2 краплі розчину йоду в калій йодиді. У разі наявності крохмалю розчин забарвлюється в інтенсивний синій колір. Під час нагрівання забарвлення зникає, а при охолодженні знову з'являється.

### Реакція целюлози з хлорцинкйодом.

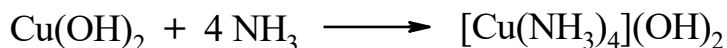
Целюлоза, що не містить домішок крохмалю, забарвлюється розчином йоду у жовтий чи коричневий колір. Лише після додавання концентрованої сульфатної кислоти з'являється характерне синє забарвлення.

Проте розчин йоду в калій йодиді за наявності цинк хлориду (розчин хлорцинкйоду) відразу забарвлює целюлозу в синій колір. Реакція є характерною на целюлозу, однак вона не специфічна.

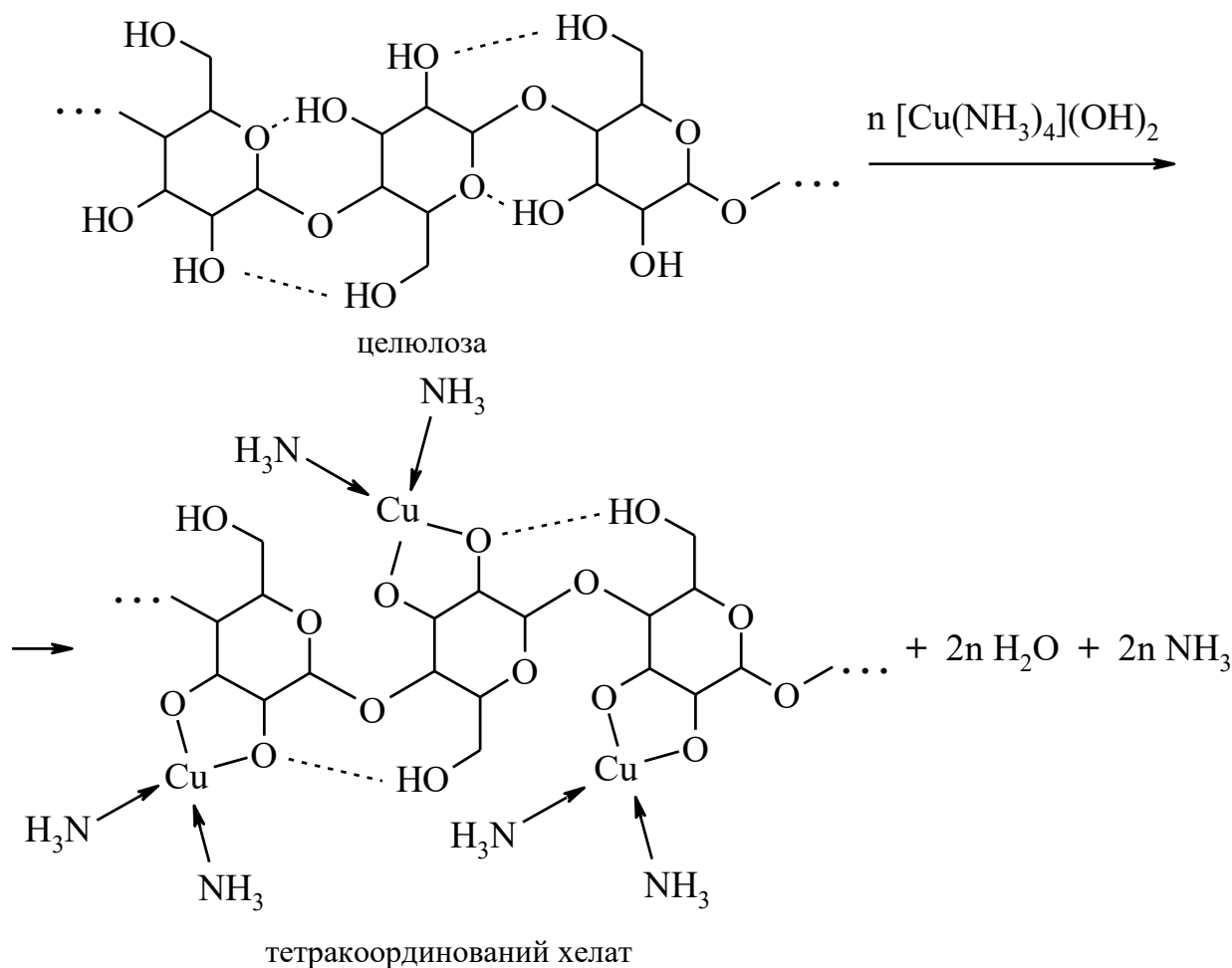
**Реактив.** До розчину 30 г цинк хлориду в 12 мл води додають розчин, отриманий розчиненням 1 г йоду та 5 г калій йодиду в 12 мл води.

### Реакція целюлози з мідно-амоніачним розчином (реактив Швейцера).

Мідно-амоніачний розчин (реактив Швейцера, 1857 р.) утворюється під час розчинення купрум(II) гідроксиду в концентрованому розчині амоніаку. Цей розчин містить комплексну основу –тетраамінкупрум(II) гідроксид.



Молекула целюлози  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$  побудована з великої кількості з'єднаних між собою залишків  $\beta$ -D-глюкопіранози, кожен з яких містить по три гідроксильні групи. Під час додавання целюлози до реактиву Швейцера атоми водню двох гідроксильних груп мономерної ланки целюлози заміщуються атомом купрум(II) (як у багатоатомних спиртах), а водень третьої гідроксильної групи бере участь в утворенні внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. В результаті утворюється легкокорозинний у водних розчинах полімерний тетракоординований хелат.



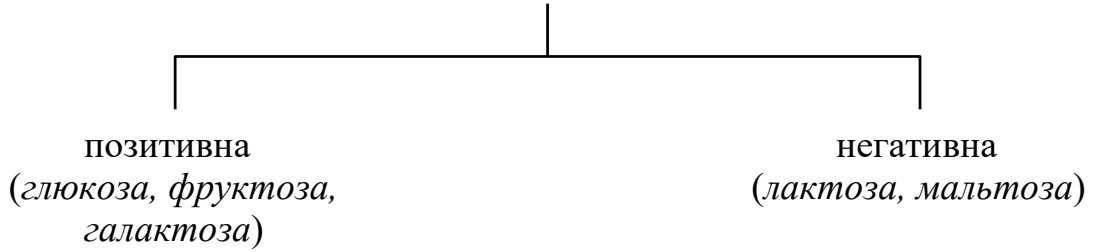
Реакція характерна для целюлози, але не специфічна (її дають крохмаль, інулін, але не дає хітин).

При підкисленні цього розчину целюлоза виділяється вже в іншій модифікації (гідратцелюлоза), що може бути використано для отримання штучного волокна (штучний або мідно-амоніачний шовк).

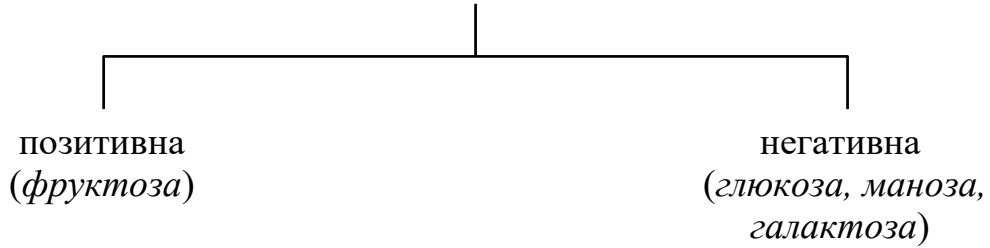
**Реактив Швейцера.** Розчиняють 10 г кристалогідрату купрум(II) сульфату у 200 мл води. До одержаного розчину додають 100 мл 2 н. розчину натрій гідроксиду. Утворюється осад купрум(II) гідроксиду, який промивають декантацією водою до повного відділення сульфат-іонів. Отриманий осад купрум(II) гідроксиду відфільтровують на лійці Бюхнера і розчиняють у 25 % розчині амоніаку. Амоніак додають поступово, постійно перемішуючи реакційну суміш. На дні колби повинна залишитися невелика кількість осаду



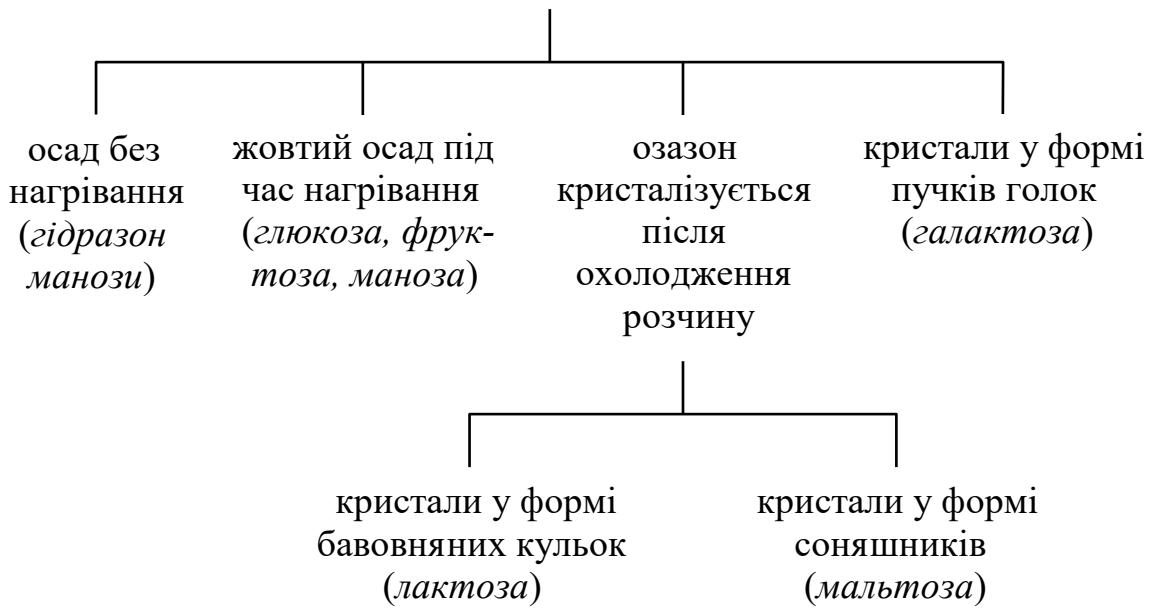
**Крок IV**                      **Проба Барфед**



**Крок V**                      **Проба Селіванова**



**Крок VI**                      **Одержання озазонів**



## З В І Т

### “Ідентифікація невідомої органічної речовини”

#### 1. Дослідження фізичних властивостей:

- а) агрегатний стан;
- б) колір;
- в) запах;
- г) проба на прожарювання (горіння);
- д) результати тонкошарової хроматографії.

#### 2. Визначення фізичних констант:

- а) температура плавлення;
- б) температура кипіння;
- в) показник заломлення;
- г) густина.

#### 3. Визначення розчинності.

H <sub>2</sub> O*	NaOH (5 %)	NaHCO <sub>3</sub> (5 %)	HCl (5 %)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.)	Діетиловий етер (та інші розчинники)

\*Реакція на лакмус; реакція на фенолфталеїн.

#### 4. Результати елементного аналізу:

- а) якісний;
- б) кількісний.

#### 5. Визначення молекулярної маси речовини.

#### 6. Якісний функціональний аналіз.

Реагент	Результат реакції	Висновок

Функціональні групи, виявлені проведеними реакціями: ...

#### 7. Результати досліджень спектральними методами.

Тип спектру (розчинник)	Параметри спектру	Висновок

8. Літературні дані.

Ймовірні сполуки	Т. пл. або т. кип., °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Похідні та їхні константи	
				1	2

9. Одержання похідних.

Назва похідної	Константи	
	експериментальні	за літ. даними

10. Результат досліджень (висновок): ...

11. Використана література.

# КІЛЬКІСНИЙ ЕЛЕМЕНТНИЙ АНАЛІЗ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

## Мікрометод визначення карбону і гідрогену

Методика ґрунтується на спалюванні органічної речовини і кількісному визначенні карбон(IV) оксиду і води. Визначення карбону і гідрогену завжди проводять спільно (з однієї наважки).

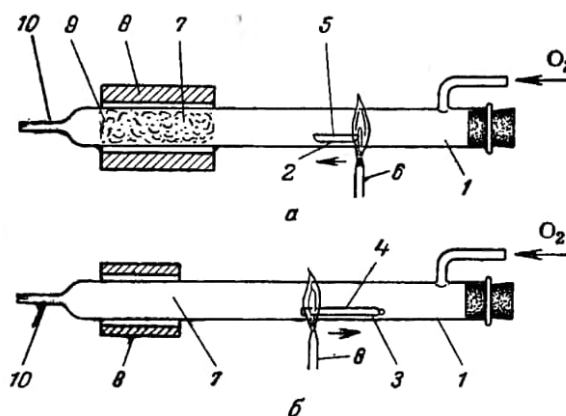


Рис. 5. Схема спалювання у прямій трубці:

(а) – спалювання у “човнику”; (б) – спалювання у пробірці. 1 – трубка для спалювання; 2 – “човник” з наважкою; 3 – пробірка з наважкою; 4 – зона розкладу; 5 – зона випаровування; 6 – рухомий нагрівальний прилад (пальник або електрична піч на 900 °С); 7 – зона окиснення; 8 – нерухома електрична піч на 900 °С; 9 – каталізатор або окисник; 10 – носик трубки.

Наважку досліджуваної речовини поміщають у кварцеву трубку для спалювання. Спалювання проводять у струмені кисню, який пропускають із швидкістю 35–50 мл за хвилину. Спочатку органічна речовина розкладається під дією високої температури, а потім продукти розкладу проходять через термічну зону довжиною 28–30 см, нагріту до 850–900 °С, і повністю окиснюються до  $\text{CO}_2$  і води. Воду поглинають ангідроном (безводним магній перхлоратом), а  $\text{CO}_2$  – аскаритом (натрій гідроксидом на азбесті). Спалювання і витіснення продуктів окиснення проводять упродовж 10–15 хв.

Наважку речовини 4–5 мг, зважену у кварцевій пробірці, поміщають у трубку для спалювання на відстані 10–12 см від нагрітої до 850–900 °С печі.

Кисень пропускають із швидкістю 35–50 мл/хв. Наважку речовини нагрівають полум'ям пальника. Нагрівання починають з боку відкритої частини пробірки, поступово переміщуючи пальник до закритої частини пробірки. Розклад речовини потрібно проводити повільно і обережно, уникаючи спалахів, оскільки це негативно впливає на результати аналізу.

Після спалювання речовини прожарюють всю трубку упродовж 4–5 хв і пропускають кисень, щоб повністю витіснити продукти окиснення. Поглиначі від'єднують і через 10 хв зважують на аналітичній вазі.

Масу води і  $\text{CO}_2$  визначають за різницею мас поглиначів до і після спалювання. Знаючи масу поглинутої води і карбон(IV) оксиду, розраховують вміст С і Н у відсотках за формулами:

$$\%C = \frac{100 \cdot c \cdot a}{m} \qquad \%H = \frac{100 \cdot h \cdot b}{m}$$

де  $m$  – наважка речовини (мг);  
 $a$  – маса поглинутого  $\text{CO}_2$  (мг);  
 $b$  – маса поглинутої води (мг);  
 $c = M(\text{C})/M(\text{CO}_2) = 0,2729$ ;  
 $h = M(\text{H}_2)/M(\text{H}_2\text{O}) = 0,1119$ .

### Мікрометод визначення нітрогену за К'ельдалем

Наважку речовини 0,02–0,03 г (з точністю до 0,0001 г) поміщують у колбу К'ельдаля (аналіз проводять паралельно у двох колбах). Додають каталізатор (на кінці шпателя калій сульфат і 2–3 дротинки  $\text{CuO}$ ) і 3 мл концентрованої сульфатної кислоти. Колбу нагрівають невеликим полум'ям пальника так, щоб суміш у ній злегка кипіла. Нагрівання продовжують, поки суміш не набуде світло-зеленого забарвлення (45 хв) і після охолодження не темнітиме.

Після закінчення спалювання суміш охолоджують, змивають дистильованою водою корок і стінки колби, колбу з розчином закріплюють в апараті для відгонки амоніаку.

Під холодильник перегонного апарату підставляють конічну колбу на 100 мл, в яку попередньо наливають 10 мл 0,1 н. розчину сульфатної кислоти і дві краплі метилроту. Колбу закріплюють так, щоб кінець холодильника був зануреним у розчин.

З крапельної лійки в перегонну колбу прикапують 20 мл 40 % розчину натрій гідроксиду, водночас нагріваючи колбу-паровик. Прикапування лугу ведуть так, щоб у лійці залишалось трохи лугу, який слугує затвором і перешкоджає втраті амоніаку. Відгонку амоніаку ведуть упродовж 7–10 хв, поки об'єм рідини в конічній колбі не досягне 30–40 мл. Опускають конічну колбу з розчином так, щоб кінець холодильника не торкався розчину, і продовжують відгонку ще 1–2 хв. Потім споліскують кінець холодильника невеликою кількістю дистильованої води і знімають колбу.

Розчин у конічній колбі титрують 0,1 н. розчином натрій гідроксиду до переходу від рожевого забарвлення до солом'яно-жовтого. Розрахунок проводять за формулою:

$$\%N = \frac{14,008(N_1V_1 - N_2V_2)}{10a},$$

де  $N_1$  – нормальність розчину сульфатної кислоти,  
 $N_2$  – нормальність розчину натрій гідроксиду,  
 $V_1$  – об'єм розчину сульфатної кислоти (мл),

$V_2$  – об’єм розчину натрій гідроксиду (мл),  
 $a$  – наважка речовини (г).

### Мікрометод визначення нітрогену за Дюма

Мікронаважку органічної речовини розкладають у кварцевій трубці в атмосфері  $\text{CO}_2$ . Карбон(IV) оксид одержують у апараті Кіппа. Азот збирають в азотометрі над розчином 40 % розчину калій гідроксиду. Частина кварцевої трубки для спалювання заповнюється без заміни, а частину трубки, де відбувається спалювання наважки речовини, замінюють після кожного визначення.

Досліджувану речовину масою 4–5 мг зважують у кварцевому “човнику” і засипають повністю порошкоподібним купрум(II) оксидом. Човник з наважкою поміщують у змінну частину трубки для спалювання.

З’єднують прилад із апаратом Кіппа і пропускають  $\text{CO}_2$  до повного витіснення повітря. Якщо у верхній частині азотометра не збирається повітря, починають спалювання речовини. Для цього повільно нагрівають пальником змінну частину трубки у напрямку від її закритого кінця до печі. Спалювання відбувається протягом 5–7 хв. Після завершення спалювання знову пропускають вуглекислий газ для витіснення азоту і появи мікропухирців в азотометрі.

Закривають кран азотометра і вимірюють об’єм азоту, встановивши з’єднувальну грушу на одному рівні з рівнем рідини в азотометрі.

Вміст нітрогену у відсотках знаходять за формулою:

$$\% N = \frac{V \cdot (B - P - W) \cdot K}{A}$$

де  $V$  – об’єм азоту (мл);

$B$  – атмосферний тиск (мм рт. ст.);

$W$  – тиск водяної пари над розчином КОН (мм рт. ст.);

$K$  і  $P$  – постійні, зв’язані з температурою;

$A$  – наважка речовини (мг).

Табл. 9. Значення  $P$  для різних температур відрахунку барометричного тиску

Температура, °C	Тиск, мм рт. ст.			
	710–720	730–740	750–760	0,007
15	1,7	1,8	1,8	0,11
16	1,8	1,9	1,9	0,11
17	2,0	2,0	2,0	0,12
18	2,1	2,1	2,2	0,13
19	2,2	2,3	2,3	0,13
20	2,3	2,4	2,4	0,14
21	2,4	2,5	2,6	0,15
22	2,5	2,6	2,7	0,15
23	2,7	2,7	2,8	0,16
24	2,8	2,8	2,9	0,17
25	2,9	3,0	3,0	0,18

Табл. 10. Значення  $K$  для різних температур відрахунку об'ємів азоту

$T, ^\circ\text{C}$	$K$	$T, ^\circ\text{C}$	$K$	$T, ^\circ\text{C}$	$K$
15	0,15598	19	0,15384	23	0,15176
16	0,15544	20	0,15331	24	0,15124
17	0,15490	21	0,15279	25	0,15074
18	0,15437	22	0,15227		

Табл. 11. Тиск водяної пари  $W$  над 40 % розчином КОН

$T, ^\circ\text{C}$	$W, \text{мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{C}$	$W, \text{мм рт. ст.}$
15	9,0	23	14,8
18	10,9	24	15,6
20	12,4	25	16,8
22	14,0		

### Мікрометод визначення сульфуру

Наважку речовини 5–10 мг загортають у знезолений фільтрувальний папір і поміщають у попередньо прожарену платинову сітку.

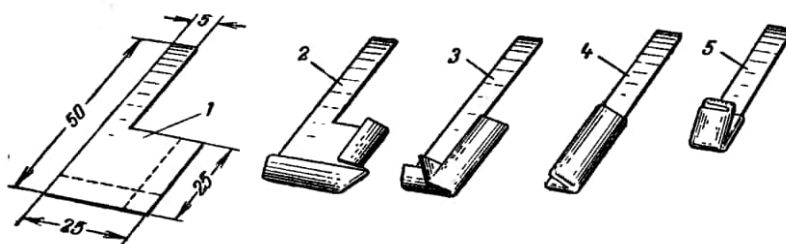


Рис. 6. Фільтрувальний папір для загортання наважки:

1 – форма паперу, приготовленого для наважки; 2, 3, 4, 5 – спосіб загортання наважки.

Перед спалюванням у конічну колбу на 250 мл наливають 10 мл 6 % розчину гідроген пероксиду. Колбу заповнюють киснем протягом 2–3 хв. Запалюють ріжок паперу і поміщають сітку з наважкою в колбу. Корок з сіткою притримують рукою до закінчення спалювання.

Через 40–50 хв після спалювання з корка і сітки старанно змивають продукти розкладу дистильованою водою. Розчин у колбі упарюють до об'єму 8 мл, охолоджують, додають 2 мл 0,1 н. розчину хлоридної кислоти і 10 мл ацетону або етилового спирту. Титрують 0,02 н. розчином  $\text{BaCl}_2$  за наявності двох крапель розчину нітхромазо до переходу фіолетового забарвлення у блакитне.

Вміст сульфуру у відсотках визначають за формулою:

$$\%S = \frac{32 \cdot N \cdot V}{20 \cdot a}$$

де  $N$  – нормальність розчину  $\text{BaCl}_2$ ;

$V$  – об'єм розчину  $\text{BaCl}_2$  (мл);

$a$  – наважка речовини (г).

## Мікрометод визначення галогенів

Наважку речовини 5–7 мг поміщають на знезолений фільтрувальний папір, вирізаний у формі прапорця (див. методику визначення сульфуру). Загортають її в папір, залишаючи незагорнутим довгий кінець паперу. Наважку в папері поміщають у платинову сітку, яку попередньо прожарюють у полум'ї пальника.

Перед спалюванням у конічну колбу на 250 мл наливають 10 мл дистильованої води, 1 мл 2 н. розчину КОН і 3 краплі 30 % гідроген пероксиду. В колбу пропускають кисень упродовж 2–3 хв. Запалюють відросток паперу і сітку з корком вставляють у колбу. Корок притримують рукою до закінчення спалювання.

Через 40 хв після спалювання з корка і сітки старанно змивають дистильованою водою продукти окиснення. Розчин у колбі кип'ятять упродовж 5–7 хв для розкладу гідроген пероксиду. Охолоджують, нейтралізують 0,5 н. розчином нітратної кислоти за наявності фенолфталеїну, додають ще 3 мл нітратної кислоти і знову нагрівають до кипіння для видалення CO<sub>2</sub>.

Охолоджений розчин титрують 0,01 н. розчином меркурій(II) нітрату за наявності 10 крапель розчину дифенілкарбазону до появи стійкого (упродовж 1–2 хв) рожево-фіолетового забарвлення.

Процентний вміст галогенів визначають за формулою:

$$\% Hal = \frac{N \cdot V \cdot E}{10 \cdot a}$$

де  $N$  – нормальність розчину меркурій(II) нітрату;

$V$  – об'єм розчину меркурій(II) нітрату (мл);

$a$  – наважка речовини (г);

$E$  – атомна маса галогену.

## Визначення молекулярної маси кріоскопічним методом

Метод ґрунтується на пониженні температури замерзання розчину порівняно з температурою замерзання чистого розчинника. Константа замерзання або кріоскопічна константа розчинника чисельно дорівнює пониженню температури замерзання розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини у 1000 г розчинника. Як розчинник на практиці зручно використовувати бензен, оскільки його температура замерзання близька до 0 °С.

Для вимірювання зміни температури замерзання використовують термометр Бекмана, який відрізняється від звичайних термометрів тим, що у верхній частині має додатковий резервуар для ртуті. Шкала термометра розділена на 5°, ціна однієї поділки дорівнює 0,01°. Це дає змогу проводити розрахунки з точністю до 0,002°.

Визначення температури замерзання здійснюють у приладі, що складається з термостату, пробірки, термометра Бекмана і механічної мішалки.

Сухо і чисту пробірку зважують на технічній вазі з точністю до 0,02 г, наливають у неї близько 30 мл бензену і знову зважують. Пробірку з бенzenом переносять у термостат і закривають корком, у який вмонтовано термометр Бекмана. Охолодження бензену здійснюють, постійно перемішуючи його за допомогою магнітної мішалки.

Спочатку, внаслідок переохолодження розчинника, температура понижується на 1–2° порівняно із справжньою температурою замерзання. Потім настає кристалізація і температура підвищується до істинної температури замерзання внаслідок виділення теплоти кристалізації і залишається незмінною. Фіксують температуру замерзання бензену. Потім виймають пробірку, нагрівають її рукою до повного розплавлення бензену і повторюють вимірювання температури замерзання ще два рази. Різниця між значеннями вимірянних температур не повинна перевищувати 0,003°.

Потім визначають температуру замерзання розчину невідомої речовини у бензені. Для цього до бензену додають досліджувану речовину, зважену з точністю до 0,0002 г. Наважку речовини вибирають так, щоб одержаний розчин був приблизно 0,1–0,2 моляльний.

Визначення температури замерзання розчину починають після повного розчинення речовини. При цьому недоцільно дуже переохолоджувати розчин, бо це може призвести до швидкої кристалізації розчинника і зміни концентрації розчину.

Температуру замерзання розчину визначають декілька разів. Температурою замерзання розчину вважають найвищу температуру, яка була досягнута після його охолодження і настання кристалізації.

Молекулярну масу досліджуваної речовини визначають за формулою:

$$M = \frac{A_2 \cdot 1000}{A_1 \cdot \Delta T} \cdot K$$

де  $K$  – кріоскопічна константа;

$\Delta T$  – різниця температур замерзання чистого розчинника (бензену) і розчину;

$A_2$  – наважка розчиненої речовини (г);

$A_1$  – наважка розчинника (г).

Для бензену кріоскопічна константа  $K$  дорівнює 5,1°.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Файгль Ф. Капельный анализ неорганических веществ / Ф.Файгль, В.Ангер // М.: Мир, 1976. Т. 1. – 390 с., Т. 2. – 320 с.
2. Прянишников Н.Д. Практикум по органической химии / Н.Д.Прянишников // М.: Госхимиздат, 1952. – 245 с.
3. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии / И.И.Грандберг // М.: Высш. шк., 1978. – 255 с.
4. Мельник Я.Г. Ідентифікація органічних сполук. Методичні вказівки до проведення лабораторних робіт з органічної хімії для студентів II–III курсів біологічного факультетів / Я.Г.Мельник // Львів: ЛДУ, 1980. – 24 с.
5. Мазор Л. Методы органического анализа / Л.Мазор // М.: Мир, 1986. – 584 с.
6. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А.Климова // М.: Химия, 1975. – 224 с.
7. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. II. Методы анализа / Губен-Вейль // М.: Химия, 1967. – 1032 с.
8. Крамаренко В.П. Токсикологічна хімія / В.П.Крамаренко // Київ: Вища шк., 1995. – 423 с.
9. Гитис С.С. Практикум по органической химии / С.С.Гитис, А.И.Глаз, А.В.Иванов // М.: Высш. шк., 1991. – 303 с.
10. Лабораторные работы по органической химии / Под ред. О.Ф.Гинзбурга, А.А.Петрова. М.: Высш. шк., 1974. – 286 с.
11. Найдан В.М. Органічна хімія: Малий лабораторний практикум / В.М.Найдан // К.: ІСДО, 1994. – 336 с.
12. Органикум. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1. – 453 с., Т. 2. – 442 с.
13. Вайбель С. Идентификация органических соединений / С.Вайбель // М.: Издательство, 1957. – 341 с.
14. Файгль Ф. Капельный анализ органических веществ / Ф.Файгль // М.: Госхимиздат, 1962. – 836 с.
15. Черонис Н.Д. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа / Н.Д.Черонис, Т.С.Ма // М.: Химия, 1973. – 576 с.
16. Бауер К. Анализ органических соединений / К.Бауер // М.: Издательство, 1953. – 488 с.
17. Полюдек-Фабини Р. Органический анализ / Р.Полюдек-Фабини, Т.Бейрих // Л.: Химия, 1981. – 624 с.
18. Шрайнер Р. Идентификация органических соединений / Р.Шрайнер, Р.Фьюзон, Д.Кёртин и др. // М.: Мир, 1983. – 704 с.
19. Критчфилд Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях / Ф.Критчфилд // М.: Мир, 1965. – 207 с.
20. Терентьев А.П. Органический анализ / А.П.Терентьев // М.: Изд-во Моск. ун-та, 1966. – 408 с.
21. Бобранский Б. Количественный анализ органических соединений / Б.Бобранский // М.: ГХИ, 1961. – 270 с.

22. Гельман Н.Э. Методы количественного органического элементного микроанализа / Н.Э.Гельман, Е.А.Терентьева, Т.М.Шанина и др. // М.: Химия, 1987. – 296 с.
23. Черонис Н. Микро- и полумикрометоды органической химии / Н.Черонис // М.: Издат. ин. лит., 1960. – 522 с.
24. Артеменко А.И. Практикум по органической химии / А.И.Артеменко, И.В.Тикунова, Е.К.Ануфриев // М.: Высш. шк., 1991. – 175 с.
25. Шапиро Д.К. Практикум по биологической химии / Д.К.Шапиро // Минск: Вышэйш. школа, 1976. – 288 с.
26. Рево А.Я. Практикум по органической химии (Качественные микрохимические реакции) / А.Я.Рево // М.: Высш. школа, 1971. – 208 с.
27. Хиля О.В. Практикум з хімії вуглеводів / О.В.Хиля // К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2009. – 40 с.
28. Srinivas B.R. Practical biochemistry for medical students / B.R.Srinivas // Calcutta: Academic Publishers, 1992. – 136 p.

## ЗМІСТ

	Стор.
Передмова . . . . .	3
Попереднє дослідження органічної речовини . . . . .	4
<b>ЯКІСНИЙ ЕЛЕМЕНТНИЙ АНАЛІЗ . . . . .</b>	<b>7</b>
Виявлення карбону і гідрогену . . . . .	7
Розклад досліджуваної речовини за методом Лассеня . . . . .	8
Визначення сульфуру . . . . .	9
Визначення нітрогену . . . . .	10
Визначення галогенів . . . . .	11
Визначення фосфору . . . . .	13
<b>ЯКІСНИЙ ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ АНАЛІЗ . . . . .</b>	<b>15</b>
Якісні реакції алкенів та дієнів . . . . .	15
Якісні реакції алкінів . . . . .	18
Якісні реакції ароматичних вуглеводнів . . . . .	19
Якісні реакції галогенопохідних . . . . .	22
Якісні реакції спиртів . . . . .	24
Якісні реакції етерів . . . . .	31
Якісні реакції фенолів . . . . .	33
Якісні реакції хінонів . . . . .	36
Якісні реакції єнолів . . . . .	37
Якісні реакції карбонільних сполук . . . . .	39
Якісні реакції карбонових кислот . . . . .	48
Якісні реакції естерів . . . . .	49
Якісні реакції ангідридів . . . . .	50
Якісні реакції амідів . . . . .	51
Якісні реакції нітрилів . . . . .	52
Якісні реакції сульфонових кислот . . . . .	54
Якісні реакції сульфонамідів . . . . .	55
Якісні реакції нітросполук . . . . .	55
Якісні реакції нітрозосполук . . . . .	58
Якісні реакції амінів . . . . .	60
Якісні реакції амінокислот . . . . .	67
Якісні реакції білків . . . . .	70
Якісні реакції вуглеводів . . . . .	78
<b>КІЛЬКІСНИЙ ЕЛЕМЕНТНИЙ АНАЛІЗ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК . . . . .</b>	<b>99</b>
Мікрометод визначення карбону і гідрогену . . . . .	99
Мікрометод визначення нітрогену за К'ельдалем . . . . .	100
Мікрометод визначення нітрогену за Дюма . . . . .	101
Мікрометод визначення сульфуру . . . . .	102
Мікрометод визначення галогенів . . . . .	103
Визначення молекулярної маси криоскопічним методом . . . . .	103
Література . . . . .	105