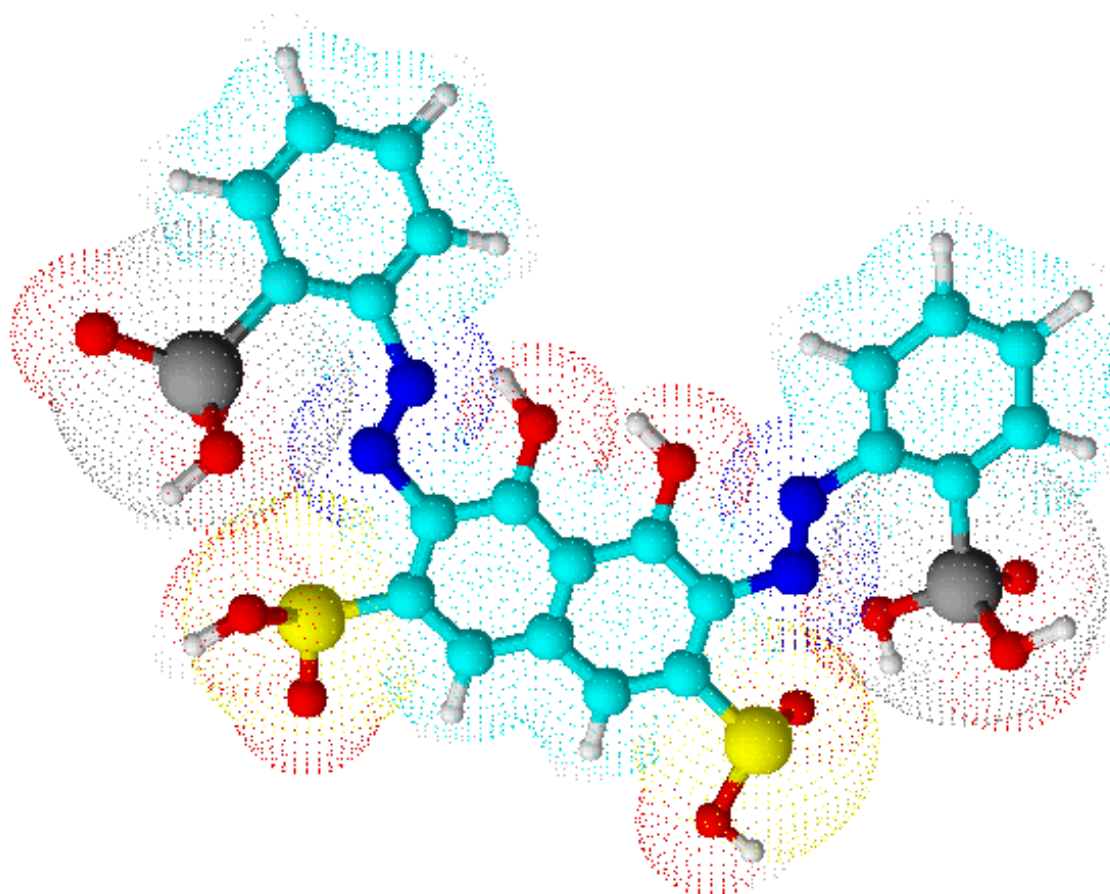


Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич
Должность: врио ректора
Дата подписания: 10.10.2022 11:12:48
Уникальный программный ключ:
69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

Л.И. ВОРОНЧИХИНА

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ



ТВЕРЬ 2016

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет»

Л.И. ВОРОНЧИХИНА

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ

Учебное пособие
по дисциплине «Органические реагенты в современной химии»
для магистрантов направления 04.04.01 Химия

ТВЕРЬ 2016

Ворончихина Л.И.

Органические реагенты в современной химии: учебное пособие. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – 103 с.

В данном пособии рассмотрено применение органических реагентов для органического и неорганического анализов. Рассмотрены современные методы модифицирования органических реагентов и представлены практические работы по анализу органических и неорганических соединений.

Ворончихина Л.И., 2016
Тверской государственный университет, 2016

Введение

Анализ более чем столетнего применения органических реагентов в аналитической химии показывает, что они сыграли значительную роль как в развитии теоретических представлений в этой области науки, так и в практическом химическом анализе многих органических и неорганических объектов. Почти все элементы таблицы Менделеева в разных количествах, концентрациях, формах могут быть определены с помощью органических реагентов разных классов. По приблизительным оценкам, в качестве аналитических реагентов было предложено более 6000 органических соединений, но только около 100 из них можно назвать базовыми, т.е. оригинальными как по химической структуре, так и по химико-аналитическим свойствам (избирательность, чувствительность и др). Остальные реагенты фактически представляют собой производные базовых реагентов, превосходящие их по основным аналитическим параметрам. Обычно это превосходство (например, по чувствительности) не более чем в 2-3 раза, поэтому замена базовых реагентов на их аналоги (часто значительно более дорогие) не всегда целесообразна, учитывая необходимость изменения отработанных методик.

Интенсивное развитие физических методов анализа особенно с середины XX в., и их очевидные достоинства (чувствительность, экспрессность, возможность автоматизации, в ряде случаев многоэлементность и др.), казалось бы, обрекли химические методы анализа (в частности, с применением органических реагентов) на постепенную утрату значения. Однако начиная с 1970-1980-х годов появились новые подходы и возможности, которые в настоящее время активно воплощаются в жизнь.

1. Стала возможна автоматизация почти всех стадий химического анализа: от отбора пробы, разложения, разделения компонентов, концентрирования и т.д. вплоть до собственно определения веществ или элементов. Это позволяет быстро анализировать большое количество образцов, что особенно важно в экологическом мониторинге, санитарных анализах и во многих других случаях.

2. Важное значение имеет низкая стоимость и экономичность химических методов анализа по сравнению с физическими, поскольку стоимость необходимой аппаратуры, реактивов на порядок меньше. Разработаны тест-методы (в большинстве случаев с применением органических реагентов), которые благодаря компактности аппаратуры и низкому расходу энергии с успехом используются на месте отбора проб, т.е. в полевых условиях, что незаменимо при контроле объектов окружающей

среды при чрезвычайных экологических и иных ситуациях.

3. За последние 20-30 лет принципиально изменился подход к синтезу новых органических реагентов. Химики-аналитики (и одновременно синтетики) пришли к выводу о нецелесообразности бесконечного расширения ассортимента сходных по строению органических реагентов, включающих одну и ту же функционально-аналитическую группу и лишь незначительно улучшающих химико-аналитические свойства базовых реагентов. Более перспективным оказалось применение модифицированных и иммобилизованных аналитических органических реагентов (или систем). Важно, что используются в основном базовые реагенты, которые модифицируются при помощи других (вспомогательных) реактивов, ПАВ и т.д. При этом химико-аналитические характеристики реагентов улучшаются многократно. В той же пропорции возрастает эффективность их применения в химическом анализе. То же (и даже в большей степени) относится к организованным средам и молекулам-рецепторам, работающим на принципах молекулярного распознавания.

4. Применение современной электронной техники и малогабаритных измерительных устройств (карманного типа 3-го и 4-го поколений) открывает широкие перспективы использования химических методов анализа (в том числе с применением органических реагентов) для массовых экспресс-анализов в экологическом мониторинге, медицине и в других областях науки и технологий. Дальнейший прогресс в этом направлении может обеспечить поиск новых измеряемых параметров таких систем, вариантов их измерения, а также современных аппаратурных и компьютерных приемов с учетом интенсивно развивающихся вычислительной техники и высоких технологий.

Данное пособие по дисциплине “Органические реагенты в современной химии” для магистрантов I курса представляет собой попытку обобщения современных представлений о возможностях использования органических реагентов в химическом анализе.

Для свободного владения теоретическим материалом недостаточно запомнить определенное количество теоретических концепций и понятий необходимо закрепление материала в практических навыках. С этой целью в пособии представлены варианты практических работ по применению органических реагентов в неорганическом и органическом анализах.

При подготовке пособия были использованы в основном периодические издания и монографии, список которых приведен в пособии.

1. Общие представления об органических реагентах

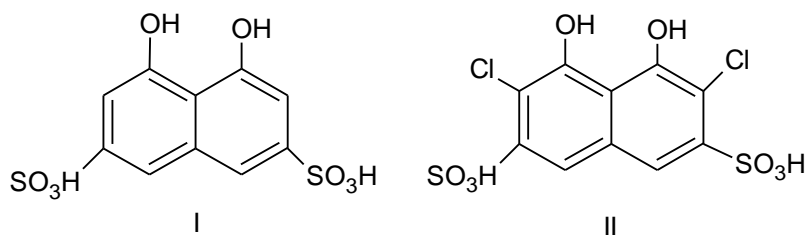
Органические реагенты – органические соединения, применяемые в аналитической химии для обнаружения, отделения или количественного определения как неорганических, так и органических соединений.

Реагенты – индивидуальные химические соединения или смеси веществ, которые являются исходными компонентами данного процесса. Реагенты специфические – реактивы (Р.).

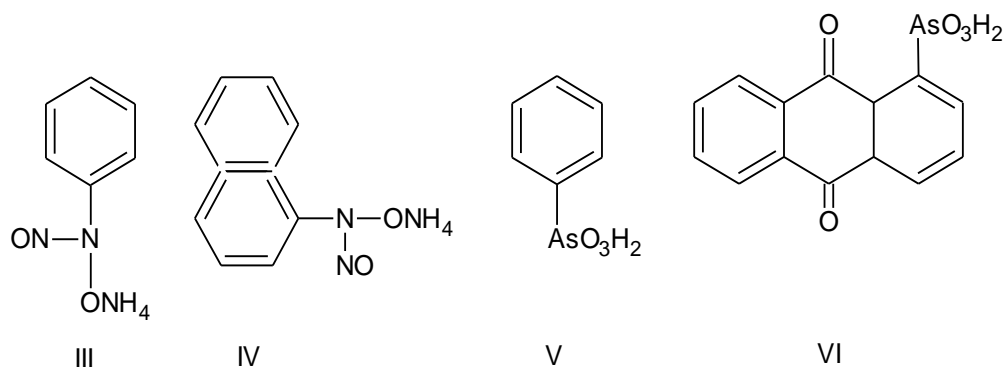
Реактивы – вещества строго определенного состава, отвечающие совокупности требования (чистота, чувствительность, специфичность) и используемые для проведения химического анализа в качестве реагентов. Химические реактивы различают по степени чистоты. Перечень наиболее важных реактивов приведен в приложении 1.

Первым сложным синтетическим соединением, примененным в качестве аналитического реагента, был, по-видимому, *m*-фенилендиамин, рекомендованный для определения окислов азота (П. Гресс, 1878). Далее были рекомендованы не потерявшие своего значения и ныне α -нитрозо- β -нафтол для кобальта (М.А. Ильинский, 1885) и диметилглиоксим для никеля (Л.А.Чугаев, 1905). В настоящее время находят применение несколько сот органических реагентов, описано же было более 3000 представителей, которым посвящены тысячи публикаций.

Органические реагенты могут обеспечивать высокую чувствительность, избирательность, скорость и разнообразные другие удобства выполнения аналитических определений, часто превосходя в этом отношении неорганические реагенты. Характерной особенностью органических реагентов по сравнению с неорганическими является возможность их «модернизации», т.е. создание аналогов известных реагентов, превосходящих по своим достоинствам исходные. Так, например, хромотроповая кислота (I) является интересным реагентом на титан, но нестойкость ее растворов на воздухе (буреет) ограничивает применение этого реагента. Предложенная позднее дихлорхромотроповая кислота (II) даёт с титаном еще более яркую цветную реакцию и при этом стойка в растворах.



Возможно также аналогичными способами «улучшение» эффективности действия органических реагентов. Так, органические осадители в общем осаждают элементы тем полнее, чем больше гидрофобных частей утяжеляет молекулу осадителя. Например, неокупферрон (IV) осаждает те же самые элементы полнее, чем купферрон (III), а антрахинон- α -арсоновая кислота (VI) полнее, чем фениларсоновая (V).



Общепринятой классификации органических реагентов не существует. Предлагавшиеся системы в основном распределяют органические реагенты на группы по их назначению или по строению образуемых ими продуктов реакции. Имеются и смешанные системы. Так, говорят об органических осадителях, соосадителях, титрантах (реагентах для титрования), реагентах для цветных реакций, для адсорбции и др. Наряду с этим прибегают к делению реагентов на группы: реагенты, образующие нормальные соли, внутрикомплексные соли, реагенты, образующие характерные продукты окисления или восстановления и др.

Для определения неорганических веществ, в основном металлов, реагент, прежде всего, должен содержать соответствующие функционально-аналитические группы (ФАГ), характерные атомные группировки, которые обуславливают возможность его взаимодействия с определенным элементом, а также аналитические активные группы (ААГ), определяющие наблюдаемый аналитический эффект (осадок, окрашивание и т.д.).

Для определения органических веществ в молекуле реагента должны присутствовать группировки, способные вступать в реакции с функциональными группами (гидроксил-, карбонил-, галоген-, серо-, азотсодержащими) определяемых соединений с образованием интенсивно окрашенных или люминесцирующих продуктов. Реакции, используемые для определения функциональных групп, заметно отличаются от реакций неорганических ионов. В частности, сильное влияние оказывает природа состава молекулы (алифатический, ароматический). Кроме того, протекание

таких реакций существенно зависит от среды, а их селективность часто невысока.

Новые задачи, поставленные перед химическими методами анализа, стимулировали расширение исследований органических реагентов. Возникли направления, связанные с модифицированием и иммобилизацией традиционно используемых органических реагентов, применением неводных, водно-органических или органических сред. Все шире практикуется варьирование условий протекания аналитических реакций: регулирование их скорости, процессов сольватации, изменение растворимости или гидрофобности реагирующих веществ, использование твердых матриц.

Появились и совершенно новые направления, связанные с применением молекул-рецепторов, а также реагентов, действие которых основано на принципах супрамолекулярной химии и механизмах взаимодействия «гость-хозяин». Широкое распространение получили иммунные реагенты на органические и биоорганические соединения. Известны органические соединения, являющиеся реагентами в возбужденном состоянии; реагенты, образующие с аналитом π -комплексы, реагенты-бактерии, реагенты-мицеллы(везикулы) и т.д.

В настоящее время органические реагенты широко применяются не только в спектрофотометрии и люминесцентном анализе, но и в атомной адсорбционной и атомной эмиссионной спектрометрии, инверсионной вольтамперометрии, в методах, основанных на применении ионоселективных электродов, различных химических сенсоров, а также в кинетическом, проточно-инжекционном и радиоизотопном анализе, капиллярном электрофорезе, жидкостной и газовой хроматографии. Как и прежде, органические реагенты играют важнейшую роль в титриметрии, экстракции и многих других методах определения, разделения и концентрирования. Изданы фундаментальные справочники по применению органических реагентов в неорганическом анализе.

2. Индивидуальные органические реагенты

В первой трети XX в. на стыке органической, неорганической, координационной и аналитической химии сформулировалось новое научное направление, основанное на применении для химического анализа хелатообразующих реагентов преимущественно органической природы. Были сформулированы представления о функционально-аналитических группах; изучалось влияние заместителей в молекуле реагента (впоследствии

они были названы аналитико-активными группами, ААГ); выявлены общие условия образования устойчивых комплексных соединений.

В дальнейшем органические реагенты стали находить все более широкое применение в разнообразных аналитических методах. Синтезированы и используются новые, более эффективные реагенты: оксин (8-гидроксихинолин), дитизон (1,5-дифенилтиокарбазон), купферон (аммониевая соль N-нитрозо-N-фенилгидроксиламина). Разрабатывались теоретические представления о механизме их действия. Можно с уверенностью сказать, что в развитии теории и практики применение органических реагентов в аналитической химии российская наука внесла наибольший вклад.

В 1950-1980-е гг. широкое распространение в фотометрическом анализе получили комплексоны, реагенты трифенилметанового и флуоронового рядов, производные антипирина, моно- и бис(азосоединения), например арсеназо III. В флуорометрическом анализе наиболее часто применяли гидроксифлавоны, основания Шиффа, гидразоны, а в экстракционном варианте – родамины.

В последние два десятилетия в фотометрическом анализе большую роль стали играть гетероциклические моноазосоединения, причем не только широко известные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) и 4-(тиазол-2-илазо)резорцин (ТАР); особое значение приобрели галогенированные гетероциклические соединения. Их основными достоинствами являются очень высокие молярные коэффициенты поглощения (часто достигающие $(1.0-1.5) \cdot 10^5$), контрастность и более высокая селективность по сравнению с ПАН и ПАР. Такие же высокие молярные коэффициенты поглощения имеют комплексы водорастворимых аналогов природных макроциклов – порфиринов. Кроме того, разрабатываются новые подходы к конструированию реагентов, в которых используется принцип удвоения ФАГ; в частности, значительно расширен круг бис(азосоединений) группы арсеназо III.

Необычайно высокие кажущиеся молярные коэффициенты поглощения ($\epsilon_{\text{мол}} = (1-10) \cdot 10^5$) получены при флотации ионных пар органических реагентов (родамин 6G, кристаллический фиолетовый, метиленовый голубой и др.) с аналитом. Весьма перспективны высокочувствительные кинетические и каталитические методы определения ионов металлов, анионов и органических соединений, выполняемые в фотометрическом и флуориметрическом вариантах.

Дальнейшее развитие получили квантово-химические методы расчета характеристик окрашенных соединений, делаются попытки квантово-

химического конструирования фотометрических реагентов, обладающих оптимальными характеристиками.

Однако очевидно, что синтез большого числа новых органических реагентов на ионы металлов не приведет к значительным результатам. В настоящее время активно развиваются различные способы модифицирования уже известных органических реагентов за счет усложнения их химического строения или изменения свойств среды, в которой проводится аналитическая реакция; в частности, все шире используют неводные и водно-органические среды, а также организованные среды.

3. Реагенты для неорганического анализа

Аналитическое действие многих органических реагентов основано на комплексообразовании. Результат действия таких органических реагентов в общем виде определяется двумя особенностями строения их молекул. Одна часть молекул, являющаяся функциональной или характерной атомной группировкой, обуславливает сам факт протекания реакции с ионами данного элемента, а другая – наблюдаемый аналитический эффект.

Аналитическая избирательность реагента зависит от нескольких факторов. Кроме наличия определенных функциональных групп, непосредственно участвующих в комплексообразовании, т.е. содержащих донорные атомы, избирательность лиганда зависит в принципе и от функциональных групп заместителей, которые влияют на растворимость, окраску и другие физические свойства комплекса. Таким образом, важные в аналитическом отношении группы подразделяются на два класса: 1) функциональные группы, содержащие донорные атомы, которые образуют связь с атомами металла; 2) заместители, которые определяют другие свойства комплекса.

За исключением нескольких специальных случаев, *электронодонорными атомами* органических реагентов для аналитических целей являются кислород, азот и сера. В функциональных группах хелатообразующих лигандов *электронодонорные атомы кислорода* могут находиться в виде фенольных, карбоксильных или спиртовых групп, С=О-групп альдегидов или кетонов, либо в виде кислорода эфирной группировки.

Электронодонорный атом азота может быть в виде первичных, вторичных или третичных аминов, нитро-, нитрозо-, азо- или диазогрупп, а в некоторых случаях – в виде нитрильной или карбоксиамидной группы.

Электродонорный атом серы может присутствовать в ионизированном тиоле или анионе тиокарбонилата, тиоэфире, тиокетоне или дисульфиде.

За некоторыми исключениями органические реагенты представляют собой хелатообразующие лиганды, т.е. они содержат по крайней мере два донорных атома, расположенных таким образом, что два или более донорных атома каждого лиганда могут присоединяться к одному и тому же атому металла с образованием пяти- или шестичленного цикла. Чаще всего встречающиеся хелатные циклы в комплексах металлов органических реагентов показаны на рис 1.

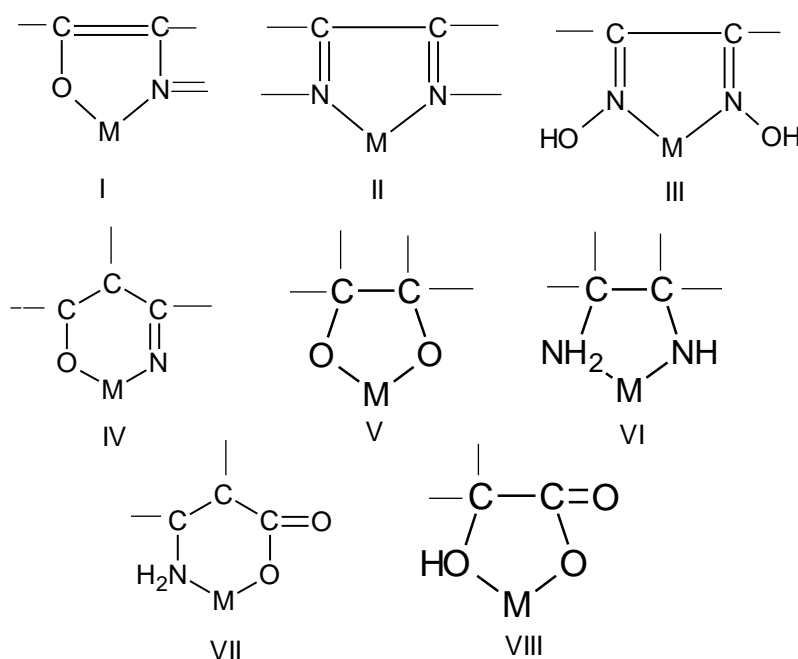


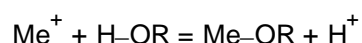
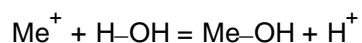
Рис 1. Некоторые наиболее часто встречающиеся хелатные циклы в комплексах металлов с органическими реагентами.

Цикл I встречается в комплексах 8-оксихинолина, его производных и 4-оксибензотиазола. Цикл II образуется в комплексах 2,2'-дипиридила, 1,10-фенантролина и $\alpha, \alpha', \alpha''$ -трипиридила. Цикл III имеет место в хелатах диметилглиоксима; цикл IV – в хелатах салицилальдоксима и его производных; цикл V – в хелатах пирокатехина, пирогаллола и их производных; цикл VI – в хелатах этилендиамина и его производных; цикл VII – в комплексах *o*-аминокарбоновых кислот, а цикл VIII – в хелатах α -оксикарбоновых кислот.

Если, кроме характерной атомной группировки, молекула реагента содержит, например, группы, придающие растворимость в воде или окраску, то и реагенты и продукты реакции непременно будут растворимыми в воде

или окрашенными. С другой стороны, характерная атомная группировка определяет возможность и условия протекания реакции с данным элементом, вне зависимости от того, образуются окрашенные или неокрашенные продукты реакции, растворимые или нерастворимые. При отсутствии рассматриваемых ниже особенностей строения молекул органических реагентов все реагенты будут взаимодействовать с атомами данного элемента и даже при приблизительно одинаковых значениях рН.

Важным положением, облегчающим понимание влияния рН на действие комплексообразующих органических реагентов, является наличие аналогии между их действием и лежащими в основе этого действия простейшими неорганическими реакциями. Так, имеется аналогия между реакциями катионов с водой и реакциями, протекающими при действии органических реагентов, содержащих группы –ОН, т.е. органических реагентов вида R-ОН:



В обоих случаях образуется связь Me–O, определяющая химизм реакции. При отсутствии образования *полидентатных комплексов*, т.е. соединений, в которых один и тот же атом металла связан со многими (3-4 и более) точками той же самой молекулы реагента, влияние рН на течение обеих этих реакций приблизительно одинаково. Поэтому катионы элементов, реагирующих с водой уже в сильно кислых растворах (Ge, Zr) взаимодействуют с органическими реагентами этого вида также в сильно кислых растворах; гидролизующиеся труднее (Th, Al) реагируют при меньшей кислотности, а гидролизующиеся совсем трудно (Mg, Ca, Li) требуют щелочной среды. Полидентатные комплексы образуются в более кислых растворах, но очередность расположения элементов по их способности давать реакции в зависимости от кислотности обычно сохраняется. Подобная же аналогия имеет место между условиями действия H₂S и реагентов вида R-SH, образованием аммиака и действием реагентов с аминным азотом и др.

4. Реагенты для органического анализа

Для целей идентификации многие органические соединения при использовании органических реагентов переводятся в соответствующие производные, идентифицируемые по их физическим свойствам, обычно по температуре плавления или, при окрашенных соединениях, по положению

максимума светопоглощения. Например, разлагающиеся без плавления сульфокислоты четко плавятся в виде S-бензилтиурониевых и других солей, сахара в виде гидразонов и др. Многие амины и их сульфокислоты могут быть идентифицированы по положению максимума светопоглощения азосоединений, получаемых сочетанием диазотированных аминов с β -нафтолом.

Цветные качественные реакции и количественные методы определения разнообразнейших органических соединений различных классов основаны на реакциях их функциональных группировок и других свойствах. Многие неокрашенные органические вещества при простом смешении с другими органическими веществами дают окрашенные молекулярные соединения, образование которых используется для аналитических целей. Реагентами на амины служат полинитросоединения и особенно тетрахлорхинон (хлоранил). Например, светло-желтый хлоранил с бесцветным диметиланилином образует интенсивно синее молекулярное соединение. Обратное, амины (диметиланилин и др.) служат реагентами на нитросоединения, особенно на полинитросоединения. Многие взрывчатые вещества могут быть идентифицированы по окраске их растворов в аминах.

Органические соединения, способные при подходящих значениях pH образовывать ионы – катионы или анионы которые определяют экстракционно-фотометрическими методами, аналогичными используемым в неорганическом анализе. Например, бутилродамид, содержащий окрашенный катион, применяют для экстракционно-фотометрического определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Такими же способами определяют многие поверхностно-активные вещества.

При выполнении реакций на функциональные группировки используют многие органические и неорганические реагенты. Таких реакций известно очень много и они охватывают очень многие группы органических соединений. Например, неокрашенные карбонильные соединения при использовании динитрофенилгидразина переводятся в удобные для фотометрирования желтые динитрофенилгидразоны. Для аминокислот широко применяется нингидрин. Аскорбиновая кислота титруется синим раствором 2,6-дихлориндофенолята натрия (реагент Тильманса), который обесцвечивается.

Многие органические реагенты, кроме аналитической химии, находят большое применение в различных отраслях промышленности и при научных исследованиях. Для отделения и очистки редких элементов широко используют органические осадители и соосадители и реагенты для экстракции. Трилон Б используется во многих случаях для связывания

присутствующих в природной воде кальциевых и магниевых солей (смягчение воды), для предотвращения образования накипи. Комплексы различных металлов с органическими реагентами являются широко применяемыми объектами при разнообразных научных исследованиях.

5. Модифицированные органические реагенты

Виды модифицирования органических реагентов

Устоявшегося определения, что такое модифицированный реагент до сих пор нет. Можно считать, что модифицирование-это целенаправленное изменение свойств, не связанное с образованием новых индивидуальных химических соединений. В соответствии с таким подходом химические соединения, в молекулах которых введены дополнительные заместители, являются новыми органическими реагентами; они могут быть сходными по химико-аналитическим свойствам с реагентом прототипом (например, по избирательности), но не могут считаться модифицированными реагентами.

В то же время, согласно данному определению, к модифицированным органическим реагентам относятся различные соли, ионные или иные ассоциаты органических реагентов с другими органическими или неорганическими соединениями, образовавшиеся за счет электростатической, водородной связи или гидрофобного взаимодействия. Сюда можно отнести и сольваты (аддукты), образующиеся при участии молекул органических растворителей. Модифицирование органических реагентов происходит по-видимому и при солубилизации органических реагентов в различных видах наноразмерных организованных систем, которые выполняют роль нанореакторов при различных аналитических определениях. Один из основных признаков модифицированных реагентов, вероятно, является обратимость реакции модифицирования, т.е. при изменении условий, например при подкислении или разбавлении раствора, замене растворителя и т. п. соединение распадается на исходные компоненты.

Следует отметить, что модифицировать органические реагенты начали достаточно давно, особенно для их гидрофобизации при образовании нейтральных ионных ассоциатов, однако в настоящее время перешли к расширению форм модифицирования и применению этого приема изменения свойств органических реагентов в простом анализе.

Ниже рассмотрены несколько примеров аналитических систем, в которых мы имеем дело с модифицированными органическими реагентами.

Модифицирование органических реагентов, связанное с изменением свойств среды

Известно, что свойства органических реагентов (протолитические, окислительно-восстановительные, донорно-акцепторные, комплексообразующие и другие) в разных растворителях резко изменяются, а, следовательно, изменяются чувствительность, избирательность, контрастность, скорость протекания аналитических реакций, и даже конечные продукты.

Таким образом, растворитель является не только средой, но и активным участником аналитического процесса. Его влияние на химический процесс определяется, прежде всего, двумя важнейшими характеристиками: донорно-акцепторными свойствами и величиной диэлектрической проницаемости. В результате появилась возможность управлять химическим процессом путем изменения характера сольватации как реагента, так и частиц определяемого элемента. Однако при переходе от одного растворителя к другому изменяются одновременно и диэлектрическая проницаемость, и донорно-акцепторные свойства, поэтому химики-аналитики стали использовать смешанные (неводные или водно-органические) растворители. Новые возможности повышения селективности и контрастности реакции ионов металлов с органическими реагентами открываются также при использовании сильноокислых сред.

Однако, несмотря на значительные успехи, достигнутые в управлении химическими процессами с использованием таких растворителей, многие проблемы решить не удалось. Кроме того, эти среды не всегда удобны из-за токсичности, резкого запаха, летучести. Определенное преимущество неводные среды имеют только в экстракционном варианте фотометрических, атомно-адсорбционных методов, постольку позволяют с помощью органических реагентов совмещать операции разделения, концентрирования и определения ионов металла и улучшать как селективность, так и чувствительность определений.

5.1. Модификация органических реагентов поверхностно-активными веществами

К настоящему времени можно выделить два пути модификации органических реагентов с помощью ПАВ, а именно получение ионных ассоциатов и солюбилизация в мицеллах. Указанные пути дают возможность получать из числа известных органических реагентов большое количество

фактически новых, более эффективных, модифицированных реагентов, обладающих совершенно другим комплексом аналитических свойств. Первый путь характерен для ионогенных ПАВ и реагентов, дающих в водных растворах ионы. Образование соответствующих ионных ассоциатов можно заранее предвидеть. Второй путь известен в основном для неионных ПАВ, мало изучен и поэтому практически еще не прогнозируем.

Общие сведения о поверхностно-активных веществах

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называют вещества, которые способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая избыток межфазной поверхностной энергии.

К типичным ПАВ относятся органические соединения, молекулы которых имеют дифильный характер, т.е. состоят из двух частей, резко отличающихся по молекулярной природе и свойствам: полярной (гидрофильной) группы и неполярного (гидрофобного) радикала. Дифильный характер молекул типичных ПАВ обеспечивает растворимость их в воде и в то же время сообщает известное сродство к неполярным фазам. Таковыми являются, например, высшие жирные спирты и амины, карбоновые кислоты и их соли. По существу в молекулах типичных ПАВ сочетаются две противоположные тенденции. Нерастворимый в воде углеводородный радикал стремится выйти в близкую по полярности фазу, выталкивается из воды, полярная же группа определяет обратную тенденцию-растворимость ПАВ в воде.

Дифильный характер молекул типичных ПАВ обуславливает два близких по природе явления: 1) адсорбцию ПАВ на различных поверхностях раздела; 2) возможность агрегации молекул (ионов) ПАВ в растворах с образованием коллоидных частиц-мицелл. Оба процесса протекают самопроизвольно и носят ориентационный характер, т.е. сопровождаются определенной ориентацией асимметричных молекул ПАВ в адсорбционных слоях или в мицеллах, обеспечивающей уменьшение энергии Гиббса систем.

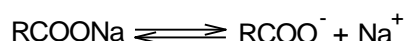
Молекулы коллоидных ПАВ имеют развитые углеводородные радикалы и сильно гидрофильные полярные группы. Гидрофильные и липофильные свойства этих ПАВ сбалансированы. Наряду с высокой поверхностной активностью ПАВ этой группы обладают специфичным свойством образовывать в водных растворах выше определенной концентрации коллоидные агрегат-мицеллы, а в некоторых случаях и мицеллоподобные сетчатые структуры в адсорбционных слоях. Образование мицеллярных структур в объеме фиксируют по резкому изменению

объёмных свойств растворов ПАВ при критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

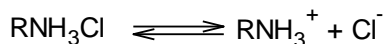
Способность к мицеллообразованию в сочетании с высокой поверхностной активностью обуславливает целый комплекс типичных свойств коллоидных ПАВ: солюбилирующую способность, высокую эффективность их стабилизирующего, эмульгирующего, смачивающего, моющего действия. В связи с этим коллоидные ПАВ широко применяются в самых различных областях в качестве моющих, очищающих средств, эмульгаторов, стабилизаторов дисперсных систем, смачивателей, диспергаторов, флорореагентов и т.д.

Помимо обычных мыл – щелочных солей средних и высших жирных кислот, к коллоидным ПАВ относятся большое число веществ (синтетических и природных), близких к ним по строению молекул и проявляющих аналогичные физико-химические и технологические свойства.

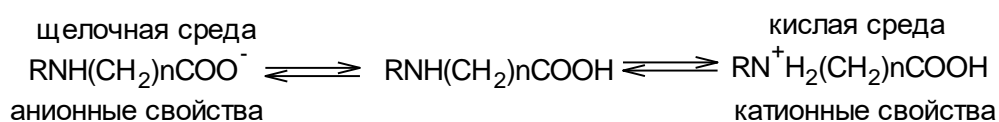
По химической природе все ПАВ делятся на четыре большие группы: 1) анионактивные; 2) катионактивные; 3) амфолитные (или амфотерные) и 4) неионогенные. Анионактивные вещества диссоциируют в воде, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы (анионы):



Катионактивные вещества при диссоциации в воде образуют положительно заряженные поверхностно-активные ионы (катионы):



Амфолитные поверхностно-активные вещества содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, другая – основной характер, например карбоксильную и аминную группы. В зависимости от среды амфолитные соединения обладают анионактивными либо катионактивными свойствами:



Неионогенные ПАВ, растворяясь в воде, не образуют ионов. Обычно это продукты конденсации окиси этилена с полярными органическими веществами, содержащими подвижный атом водорода.

Ниже приведены наиболее важные классы ионогенных и неионогенных ПАВ.

Анионактивные вещества

Соли карбоновых кислот RCOOMe ;

Алкилсульфаты – соли алкилсерных кислот ROSO_2OMe ;

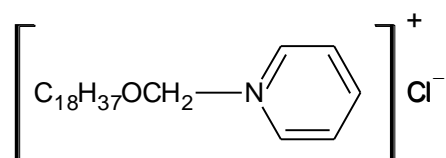
Алкилсульфонаты – соли алкилсульфоновых кислот ROSO_3Me ;

Алкиларилсульфонаты – соли алкилароматических сульфокислот RArSO_2OMe ;

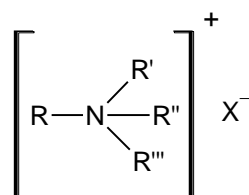
Вещества, содержащие другие типы анионных гидрофильных групп: фосфаты – соли неполных эфиров фосфорной кислоты; тиосульфаты – соли тиосульфокислот; другие вещества.

Катионактивные вещества

Соли первичных, вторичных и третичных алифатических $[\text{RNH}_3]\text{X}$ и ароматических $[\text{ArNH}_3]\text{X}$ аминов, а также соли аминов, содержащих гетероциклический атом азота, например



Соли четырёхзамещенных аммониевых оснований



Неионогенные вещества

Обычно классифицируют по типу связи между гидрофобной частью молекулы и оксиэтиленовой группой (гидрофильной частью):

Оксиэтилированные жирные кислоты $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (сложноэфирная связь);

Оксиэтилированные жирные спирты $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (простая эфирная связь);

Оксиэтилированные алкилфенолы $\text{RArO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$;

Продукты оксиэтилирования других соединений с подвижным атомом водорода – аминов, амидов, меркаптанов и др.

В приведенных формулах R-длинный углеводородный радикал (обычно $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$); R', R'', R'''-алкилы с короткой цепью, арилы или арилалкилы; Ar-бензольное кольцо; X-неорганический анион (Cl^- , Br^- и т.д.); n-среднее число оксиэтильных групп в молекуле неионогенного ПАВ.

Амфотерные вещества

По химическому строению и некоторому сходству свойств амфолитные ПАВ делят на 5 основных групп:

1) алкиламинокарбоновые кислоты $RNH(CH_2)_nCOOH$; алкильный радикал амина обычно нормальный (прямоцепочечный), но если он расположен между аминной группой и карбоксильной, иногда имеет разветвленный характер. К этой же группе относят алкиламинофенилкарбоновые кислоты $RNHC_6H_4COOH$; алкиламинокарбоновые кислоты с первичной, вторичной или третичной аминогруппой $RCH(NH_2)COOH$, $RCH(NHR)COOH$, $R(CH_3)NCH_2COOH$; с промежуточной гидроксильной, эфирной, сложноэфирной, амидной или сульфоамидной группой; вещества с двумя и более амино- и амидогруппами, с несколькими амино- и гидроксильными группами.

2) Алкилбетаины представляют собой наиболее важную группу цвиттер-ионных ПАВ. Их можно разделить на 5 основных групп: а) алкилбетаины С-алкилбетаины $RCH[N^+(CH_3)_3]COO^-$ и N-алкилбетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$; б) сульфит-, сульфо-, сульфат- и фосфатбетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2OSO_2^-$, $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_2^-$, $RC_6H_4CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OSO_3^-$, $RN^+(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2OPO_3^-$; в) амидобетаины $RCOHNH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2COO^-$; г) оксиэтилированные бетаины $RN^+[(C_2H_4O)_pN][(C_2H_4O)_gN]CH_2COO^-$; д) другие цвиттер-ионные ПАВ.

3) Производные алкилимидазолинов, в молекулах которых анионные и катионные группы имеют примерно одинаковые константы ионизации; бетаиновые ПАВ, включающие карбокси-, сульфо-, сульфат- или сульфозэфировую группу и ("небетаиновые") имидазолиновые ПАВ.

4) Алкиламиноалкансульфонаты и сульфаты.

5) Полимерные амфолитные ПАВ: природные (белки, нуклеиновые кислоты и т.п.); модифицированные природные (олигомерные гидролизаты белков, сульфатир. хитин); продукты ступенчатой конденсации аминов, формальдегида, альбумина, жирных кислот; производные целлюлозы, полученные введением карбоксильных и диэтаноламиноэтильных групп; синтетические, в молекулах которых сочетаются структурные особенности всех приведенных выше групп амфотерных ПАВ.

6. Ионная ассоциация органических реагентов с ПАВ

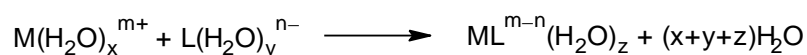
Концепция ионных пар (ионных ассоциатов) была создана в 20-30-х годах XX столетия. Представления об ионных парах нашли широкое применение в химии экстракционных процессов, например для объяснения экстракции ониевыми и аммониевыми солями. Взаимодействие некоторых органических реагентов – индикаторов и ряда веществ из группы ПАВ до середины 70-х годов изучалось эпизодически. К настоящему времени накоплен достаточно большой материал по изучению специфики и свойств таких ассоциатов.

Получение ионных ассоциатов – один из главных путей модифицирования электроположительных или электроотрицательных органических реагентов ионами ПАВ, имеющими противоположный заряд. Ионы ПАВ взаимодействуют с органическими реагентами по аналитико-активной группе, поэтому конкуренция с образованием комплекса реагента с ионами металла отсутствует. Таким образом, этот путь характерен для ионогенных ПАВ и хромофорных полидентатных хелатообразующих или, в общем случае, комплексообразующих реагентов.

Для модифицирования свойств органических реагентов применяются все основные классы ПАВ: катионные, анионные, неионогенные и амфотерные. Наибольшее количество исследований и наибольшие успехи достигнуты при использовании ПАВ в фотометрическом анализе ионов металлов. Молекулы органических реагентов содержат легко гидратируемые группы (–ОН, –SO₃H, –COOH, С–О и др.) и многие свойства этих реагентов в водных растворах (протолитические, комплексообразующие, растворимость и др.) могут зависеть от характера гидратации этих групп.

Модификация таких реагентов с помощью ПАВ изменяет гидратацию функционально аналитических групп (гидрофобизует их), тем самым это может влиять на весь комплекс химико-аналитических свойств реагентов. В присутствии ПАВ увеличивается чувствительность и селективность реакций, поскольку изменяются физико-химические характеристики в системе М-Р-ПАВ.

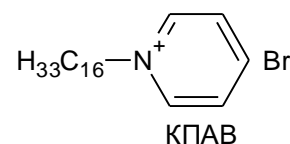
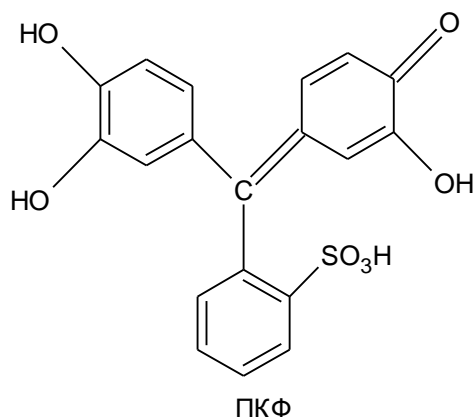
Известно, что реакция комплексообразования протекает по схеме



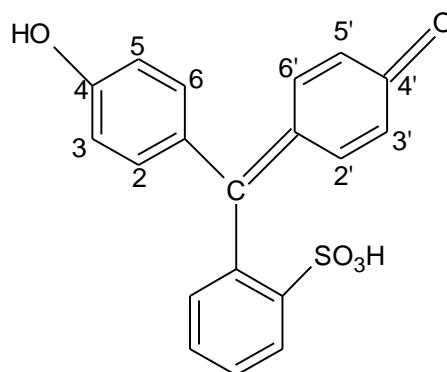
и происходит конкуренция между лигандами и молекулами растворителя. В присутствии ПАВ наблюдается гидрофобная гидратация ассоциатов, что приводит к ослаблению взаимодействия с водой реагирующего с таким ассоциатом иона металла. В некоторых системах в результате влияния ПАВ

во взаимодействие вовлекаются как функционально-аналитические группировки (ФАГ), так и аналитически-активные (ААГ), т.е. осуществляется многоуровневое взаимодействие. Например в системе ПКФ-М-КПАВ могут образовываться ассоциаты ПКФ:КПАВ = 1:1 и 1:2.

ПКФ – пирокатехиновый фиолетовый образует комплексы с 32 элементами. КПАВ – цетилпиридиний бромид, ЦПБ.



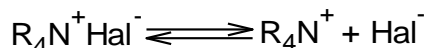
Наиболее хорошо изучены и наиболее эффективны в аналитических целях реагенты класса сульфотфалеиновых индикаторов общей формулы



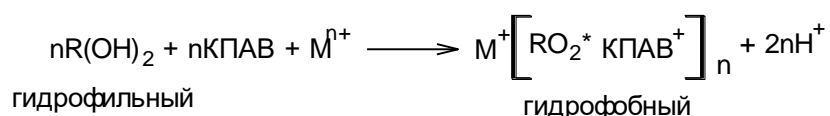
В зависимости от природы и положения заместителей в кольце получены самые разнообразные сульфотфалеиновые индикаторы, например пирокатехиновый фиолетовый, ПКФ, 3,3'-ОН; крезоловый красный, КК, 2,2'-СН₃; бромфеноловый синий, БФС, 3,3',5,5'-Br. Известны также реагенты класса фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда (хромазурол С), а также реагенты ксантенового ряда (пирогалловый красный) и др.

Для модифицирования органических реагентов с отрицательно заряженными аналитико-активными группами обычно используют длинноцепочные катионные ПАВ, содержащие не менее 12 атомов углерода

в алкильном радикале – соли четвертичных аммониевых оснований, например, бромид триметилцетиламмония, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, соли алкилпиридиния, например хлорид цетилпиридиния, $C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$, и других гетероциклических аминов, способных протонироваться в воде с образованием катионов:



В основу модифицирования органических реагентов этих классов положена концепция образования ионных пар (ионных ассоциатов). Схема реакции для реагента с одной ФАГ и одной ААГ и катионного ПАВ может быть представлена схемой:



Благодаря присоединению к молекуле органического реагента дифильного катиона ПАВ с достаточно крупным неполярным радикалом ассоциат становится существенно гидрофобным по сравнению с исходным более гидрофильным реагентом, т.е. изменяется характер гидратации частиц. В результате происходит локальное уменьшение полярности среды в микроокружении молекулы органического реагента. Это приводит к уменьшению гидратации ФАГ и связанного с ней иона металла.

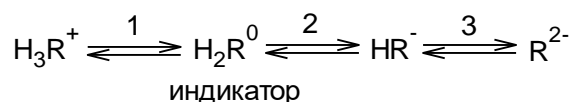
Выделяют по крайней мере четыре особенности процесса комплексообразования с лигандами, модифицированными ПАВ: 1) увеличение числа координированных лигандов в аналитических формах; 2) многоцентровое взаимодействие полидентатных реагентов; 3) активация комплексообразования в кислых средах; 4) повышение устойчивости хелатов. Эти факторы обеспечивают увеличение чувствительности и селективности реакций с участием ПАВ. В подобных системах под влиянием КПАВ во взаимодействие вовлекаются как функционально-аналитические, так и аналитико-активные группы, т.е. осуществляется многоцентровое взаимодействие с участием π -электронной системы хромофоров, что позволяет максимально использовать возможности данных реагентов для увеличения контрастности фотометрической реакции. В случае многозарядных катионов металлов число координированных лигандов увеличивается, что приводит к повышению чувствительности определения.

Необходимо отметить, что при стехиометрическом соотношении компонентов в системе реагент – ПАВ нейтральные ионные ассоциаты, как правило, выпадают в осадок. Для перевода их в раствор обычно добавляют ПАВ в 2-5-кратном избытке, что приводит к адсорбции ионов ПАВ на

осадке, появлению у частиц осадка заряда и их диспергированию практически до молекулярного состояния. Такие заряженные частицы ионных ассоциатов или хелатных ассоциатов, содержащие небольшой избыток ионов ПАВ, иногда называют смешанными мицеллами.

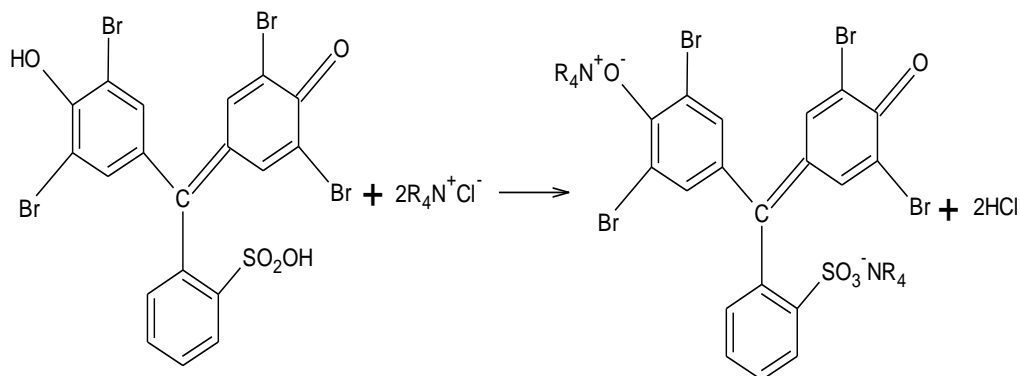
Ассоциаты сульфоталеиновых индикаторов

В водных растворах индикаторов в зависимости от pH среды существуют протолитические равновесия



Добавление в растворы этих индикаторов катионных ПАВ с длиной углеродного радикала C₁₂-C₁₆ и концентрацией значительно ниже ККМ 10⁻⁶-10⁻⁴ в интервале pH, соответствующем равновесию 3 приводит к четко фиксируемому батохромному сдвигу спектра поглощения формы R²⁻ на 5-20 нм. Состав ассоциатов R:КПАВ может быть 1:1; 1:2 в зависимости от числа диссоциирующих групп.

Пример ассоциата бромфенолового синего с катионным ПАВ (1:2).

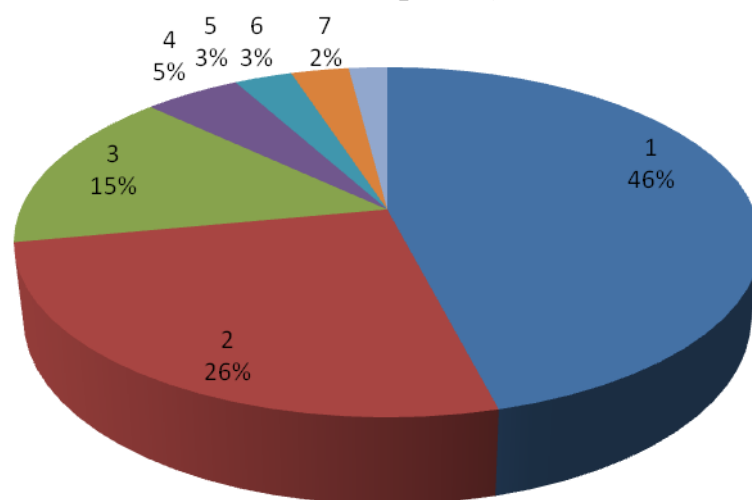


Таким образом, при модифицировании органических реагентов поверхностно-активными веществами между отрицательно заряженными ионами органических реагентов и катионами ПАВ в водных растворах имеет место взаимодействие, приводящее к образованию ионных ассоциатов определенного химического состава, способных к существованию как в растворе, так и в твердой фазе. Для них характерны высокая устойчивость в водных растворах, изменение в электронных спектрах и аномальное поведение в присутствии сильных электролитов.

7. Основные достижения применения ПАВ в анализе

Единичные факты, свидетельствующие об изменении в присутствии ионных и коллоидных форм ПАВ окраски индикаторов и возникновении в связи с этим “коллоидной ошибки” при колориметрическом определении pH раствора известны с начала 20-х гг. Однако впервые внимание к этому факту было привлечено только после выхода в 1934 г. работы Хартли. Согласно предложенному им “правилу знаков”, наибольшие изменения в цвете и свойствах красителей наблюдаются тогда, когда заряд иона ПАВ противоположен заряду индикатора. Указанное явление использовали впоследствии при определении ионных ПАВ титрованием стандартным раствором противоиона другого ПАВ в присутствии индикатора, а также для определения ККМ ПАВ. Аналитики обратили внимание на этот эффект лишь через 20 лет, изучая протолитические свойства индикаторов в присутствии ионов и мицелл ПАВ.

В настоящее время, ПАВ нашли широкое и разнообразное практическое применение. Обобщение почти 2000 публикаций показывает, что почти 60% работ относится к спектроскопическим и около 30% – к хроматографическим методам анализа (рис. 2).



где 1 – фотометрия, 2 – хроматография, 3 – люминесценция, 4 – экстракция, 5 – электрохимия, 6 – ААС, 7 – титриметрия

Рис. 2. Распределение числа публикаций, посвященных применению ПАВ в анализе, по отдельным методам определения, разделения и концентрирования.

Применение ионов ПАВ

Образование ионных ассоциатов между анионными формами хелатообразующих органических реагентов и катионными ПАВ широко используют при фотометрическом определении ионов металлов. Ионные

ассоциаты типа R–ПАВ и Me–R–ПАВ вследствие своей гидрофобности, как правило, малорастворимы в воде. Для их диспергирования и получения растворимых форм, пригодных для фотометрирования, обычно добавляют небольшой избыток (3-5-кратный) катионных ПАВ (образование смешанных мицелл) или мицеллярные растворы неионных ПАВ, либо экстрагируют хелатный ассоциат в неводный растворитель (экстракционно-фотометрический анализ). Экстракцию ионных ассоциатов с участием ПАВ применяют и просто как метод разделения компонентов смеси.

Ионы ПАВ в титриметрии используют в двух направлениях: как титранты при определении противоионов в водной и двухфазной системах и как модификаторы металлохромных индикаторов при определении металлов. В первом случае точку концентирования фиксируют потенциометрически или визуально, во-втором – визуально. Следствием применения ионов ПАВ при комплексонометрическом титровании явилось некоторое улучшение контрастности перехода окраски металлоиндикатора, а также избирательности определений, вызванное сдвигом плато рН комплексообразования металлов и различной устойчивостью хелатов в водном растворе.

Применение ионов ПАВ в прямой потенциометрии (ионометрии) и потенциометрическом титровании основано на использовании их в качестве основного компонента электроактивного вещества мембраны ионселективного электрода (ИСЭ). Вторым компонентом мембраны может быть противоион другого ПАВ ($\text{КПАВ}^+ - \text{АПАВ}^-$) или любой органический или неорганический ион с противоположным зарядом. В состав мембраны могут входить и неионные ПАВ в виде ассоциата катионного комплекса бария с НПАВ с анионом тетрафенилбората. Область применения таких ИСЭ на основе ПАВ постоянно расширяется.

Применение ионов ПАВ в ион-парной обращенно-фазовой ВЭЖХ и ТСХ позволяет регулировать элюирующую способность водно-органической подвижной фазы (ПФ) и селективность разделения неорганических и органических ионов. Действие ионов ПАВ обусловлено их адсорбцией на неподвижной фазе (НФ) и электростатическими взаимодействиями с разделяемыми противоионами в растворе. Увеличение концентрации ионов ПАВ в ПФ обычно увеличивает как время удерживания противоионов, так и интервалы их элюирования и улучшает селективность разделения. Рост концентрации органического растворителя в ПФ имеет обратное действие.

Применение мицелл ПАВ

Мицеллы ПАВ нашли в анализе значительно более широкое применение, чем ионы. Связано это с гораздо большими возможностями в варьировании свойств среды в микроокружении реактантов, их растворимости, защитного действия поверхности раздела, создаваемого ансамблем молекул (ионов) ПАВ, эффектами сближения и концентрирования в частиц и другими ранее упомянутыми факторами, которые, как правило, действуют одновременно.

В титриметрии мицеллы ПАВ играют одновременно роль среды и модификатора свойств реактантов, например, в кислотно-основном, окислительно-восстановительном или комплексонометрическом титровании. В результате становится возможным титриметрическое определение малорастворимых в воде гидрофобных кислот, оснований и других классов органических соединений, расширение круга титрантов, индикаторных систем, способов установления конечной точки титрования, скорости установления равновесия аналитической реакции.

Эффекты в мицеллярном фотометрическом анализе при определении металлов подобны поведению малорастворимых в воде гидрофобных кислот, оснований и других классов органических соединений, расширение круга титрантов, индикаторных систем, способов установления конечной точки титрования, скорости установления равновесия аналитической реакции.

Эффекты в мицеллярном фотометрическом анализе при определении металлов подобны для диспергированных хелатных ионных ассоциатов, однако аналитический сигнал более стабилен и воспроизводим. Кроме того, использование мицелл позволяет максимально оптимизировать спектральные характеристики солюбилизованных хелатов и их аналитические параметры, используя, например, добавки сильных электролитов или органических растворителей. Другой более перспективной областью применения мицелл ПАВ в фотометрии является определение органических соединений.

Благодаря применению мицелл ПАВ интенсивность люминесценции многих соединений увеличилась в 2-1000 раз, что позволило на один-два порядка снизить пределы обнаружения 28 элементов и более чем 40 органических веществ. Одной из причин увеличения числа соединений, определяемых люминесцентным методом, явилось повышение

растворимости солюбилизированных в мицеллах и микроэмульсиях гидрофобных люминофоров.

Наиболее интересные результаты и значительные достижения при использовании организованных систем получены в фосфориметрии. Сигнал фосфоресценции в мицеллах и микроэмульсиях стало возможным наблюдать не при 77 К, а при комнатной температуре. Обобщение полученных данных показало, что существуют два условия наблюдения МС-ФКТ: присутствие “тяжелого” атома, стимулирующего интеркомбинационную конверсию энергии возбуждения из синглетного состояния в триплетное; удаление из раствора кислорода, являющегося основным тушителем триплетного состояния молекул.

Основные достижения, связанные с применением мицелл и микроэмульсий в пламенной и электротермической атомной спектроскопии, состоят в следующем: 1.5-4-кратном увеличении интенсивности аналитического сигнала; уменьшении интенсивности фонового сигнала и увеличении селективности определений; упрощении пробоподготовки и уменьшении продолжительности анализа; расширении интервала рН и определяемых концентраций ионов металлов.

При использовании мицелл ПАВ и микроэмульсий в электрохимических методах анализа учитывают два процесса: адсорбцию ПАВ на поверхности электродов и солюбилизацию электродно-активных веществ в микропсевдофазе организованной системы.

Применение организованных систем позволило решать следующие задачи: определять редокс-потенциалы и изучать электрохимическое поведение водонерастворимых органических соединений; увеличивать электрохимическую активность ряда веществ и стабильность электрогенерированных радикалов и промежуточных соединений; улучшать чувствительность и избирательность определений органических и неорганических веществ; исключить в ряде случаев использование органических растворителей и тем самым сохранить высокую электропроводность раствора.

Необычайно широкое распространение организованные системы, особенно прямые мицеллы, получили в различных методах разделения и концентрирования веществ. Впервые мицеллярные подвижные фазы на основе ПАВ применили в гель-хроматографии. В последующих исследованиях показано, что время удерживания и селективность разделения соединений определяются следующими параметрами: концентрацией и природой ПАВ; величиной рН и ионной силы раствора; величинами констант связывания организованных систем с субстратами.

Развитый метод мицеллярной жидкостной хроматографии позволил одновременно разделять гидрофильные и гидрофобные, заряженные и нейтральные, оптически активные молекулы, устранить необходимость регенерации колонки и применить электрохимический детектор при градиентном элюировании, осуществить прямое введение биологических жидкостей в колонку. Особенно эффективными мицеллярные подвижные фазы оказались при использовании флуоресцентного или фосфоресцентного детекторов, поскольку кроме улучшения разделения соединений одновременно увеличивалась интенсивность аналитического сигнала. Следует также отметить простоту, эффективность и возможность избежать применения токсичных органических растворителей в мицеллярной ТСХ.

Наиболее важным результатом применения мицелл в капиллярном зонном электрофорезе (КЗЭ) следует считать создание в 1984 г. метода мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ), объединившей достоинства ВЭЖХ и КЗЭ. Высокая скорость и эффективность разделения как нейтральных, так и заряженных и частиц являются причинами его интенсивного развития в настоящее время.

Метод мицеллярной экстракции является другим примером удачного применения мицелл в методах разделения и концентрирования. Первоначально для этой цели использовали только мицеллярные растворы неионных ПАВ, фазовое разделение в которых достигалось в точке помутнения при нагревании раствора. При этом фактор концентрирования варьировал в пределах 20-100. В настоящее время найдены способы стимулирования появления отдельной фазы и в случае ионных ПАВ. Мицеллярная экстракция успешно сочетается с определением, например, фотометрическим или хроматографическим методами.

Выделяют три группы направлений, связанных с дальнейшим применением микрогетерогенных организованных сред в аналитической химии. К первой можно отнести синтез и применение в методах молекулярной спектроскопии, экстракции, флотации ПАВ функционального действия, молекулы которых содержат функциональные группы и макроциклы для селективного связывания ионов металлов или органических молекул. Перспективными в этом плане могут быть синтез и применение ПАВ с хиральными атомами (анализ энантиомеров) или ПАВ, в состав которых входят супрамолекулярные (циклодекстрины, каликсарены) группы (химия комплексов “гость-хозяин”).

Другая группа работ связана с расширением применения в различных методах анализа микроэмульсий, везикул и пленок Ленгмюра-Блоджетт. Третья состоит в увеличении возможностей методов определения,

разделения и концентрирования как за счет реализации двух предыдущих подходов, так и использования реакций в возбужденном состоянии (триплет-триплетного переноса, триплет-триплетной аннигиляции, спин-селективных реакций под влиянием магнитного поля) и т.д. Требуется дальнейшее развитие методов мицеллярной экстракции, МЭКХ и мицеллярного ультрацентрифугирования в сочетании с различными методами определения органических и неорганических соединений.

8. Имобилизованные органические реагенты

Закрепление органических реагентов на поверхностных слоях или в объеме твердой фазы (матрицы) называют иммобилизацией; этот термин пришел в аналитическую химию из биохимии. Если в результате какие-либо свойства вещества изменяются (а это и является целью иммобилизации в аналитической химии), то данное иммобилизованное вещество одновременно можно считать и модифицированным, т.е. полагать, что иммобилизация – частный случай модификации.

Комплексообразующие сорбенты

Комплексообразующие сорбенты – это полимерные органические или неорганические соединения, на которых тем или иным способом закреплены группы или реагенты, способные взаимодействовать с ионами металлов или с другими веществами, которые присутствуют в растворе.

Способ закрепления может быть основан как на сорбции молекул исходного реагента на матрице, так и на их ковалентном взаимодействии с образованием полимера новой структуры, содержащего реакционноспособные фрагменты исходного индивидуального реагента. Можно полагать, что в первом случае происходит иммобилизация органических реагентов на твердой основе, а во втором – образование нового полимерного соединения.

Примеры иммобилизации органических реагентов на полимерной основе многочисленны. Один из первых разработанных способов назвали получением ионитов с поглощенным реагентом. Прием заключается в сорбции на подходящем ионите обычных органических реагентов, содержащих сульфо- или иные солеобразующие группы. Функционально-аналитические группы в сорбированных молекулах реагентов не теряют способности связывать ионы металлов. В качестве твердой основы используют самые разнообразные матрицы: полимеры линейного и сетчатого строения (например, ионообменники на основе стирола и дивинилбензола),

пенополиуретаны, активированный уголь, другие органические и неорганические матрицы. Была показана возможность использования ионообменников в фотометрии. Предложен линейно-колористический метод определения железа (III) и меди (II) с использованием в качестве индикаторных порошков гидрофобных силикагелей, нековалентно иммобилизованных ксиленоловым оранжевым или ПАН. Иммобилизируют также люминесцентные реагенты, например люминол (3-аминофталгидразид), родамин В (хлорид {9-(2-карбоксофенил)-6-(диэтиламино)-3Н-ксантен-3-илиден}диэтиламмония) и др., а в качестве инертной подложки применяют стекло, силикагели, органические полимеры. Так, предложено использовать иммобилизованный морин для сорбционно-флуориметрического определения циркония и олова. Значительный интерес в качестве сорбентов представляют пенополиуретаны, особенностью которых является высокая эффективность в сочетании с универсальностью, химической и механической прочностью. Методы концентрирования и определения разработаны для многих (более 50) химических элементов.

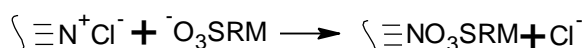
Детектирование аналитического сигнала может быть основано как на прямом измерении светопоглощения фазы модифицированного ионообменником органического реагента, так и на применении метода спектроскопии отражения. Первый метод, названный твердофазной спектрофотометрией, был предложен японскими исследователями, которые впервые обнаружили линейную зависимость между светопоглощением твердой фазы и концентрацией элемента в исходном растворе. Разработаны различные варианты проведения анализа: сорбция ионообменником комплекса определяемого элемента с органическим реагентом или предварительная сорбция реагента и проведение реакции между ионом металла и реагентом в фазе сорбента. Поскольку в любом случае действующим началом является реагент, можно считать, что органический реагент иммобилизован (и модифицирован) ионообменником.

Ионообменные мембраны

Еще один современный материал, применяемый в качестве твердой матрицы, - ионообменные мембраны в виде тонких пленок, пластинок или фильтров. Показано, что эффективность аналитического действия органических реагентов повышается при иммобилизации на таких мембранах. Известны разные варианты практического осуществления данного метода концентрирования и определения. Оптически прозрачные мембраны, например на основе поливинилхлорида, ионообменные свойства

которых создаются за счет импрегнирования пленок триоктиламином, обрабатывают раствором комплекса органического реагента с металлом (например, Nb с ПАР), который сорбируется на мембране, и затем обычным способом (на пропускание) измеряют оптическую плотность.

Поскольку взаимодействие между комплексом и активными группами мембраны в основном электростатическое (с образованием простой соли или ионного ассоциата), то можно считать, что в этих системах с поликапроамидными мембранами происходит модифицирование (и иммобилизация) комплекса или реагента, уже входящего в состав матрицы мембраны. Тогда для одного звена можно записать уравнение



где $\zeta \equiv \text{N}^+\text{Cl}^-$ – звено полимерной цепи мембраны; O_3SRM^- – анион комплекса органический реагент + металл; $\zeta \equiv \text{NO}_3\text{SRM}$ – звено полимерной цепи мембраны с присоединенным комплексом.

Известны и другие примеры применения мембран. Например, на тонких ионообменных пленках концентрируют кобальт в виде комплекса с ПАН с последующим определением металла непосредственно в фазе сорбента.

9. Новые классы органических реагентов

Молекулы-рецепторы

Макроциклические соединения, относящиеся к классу простых эфиров, – так называемые краун-эфиры – представляют значительный интерес во многих разделах химии, в том числе в аналитической химии. Молекулы краун-соединений содержат не менее девяти атомов в цикле, причем три или более из них – атомы кислорода. Наиболее известен 18-краун-6-эфир с шестью атомами кислорода в цикле. Вслед за этим были синтезированы макроциклические соединения, содержащие вторичный, третичный, пиридиновый, пиррольный, азометиновый и т.д. атомы азота (азакраун-соединения), кислорода и азота (оксаазакраун-соединения, криптанды), серы (тиакраун-соединения), а также кислорода и серы (оксатиакраун-соединения), азота и серы (азатиакраун-соединения), и другие подобные производные. Известны и природные макроциклы, например порфирины.

Применение макроциклов в химическом анализе чрезвычайно разнообразно: это реагенты в фотометрии, люминесцентном (в обычном и экстракционном вариантах в виде ионных пар с анионом красителя) и

проточно-инжекционном анализе; они являются компонентами мембран ионоселективных электродов; используются в сорбционных методах (после иммобилизации на поверхности), жидкостной и газовой хроматографии, для экстракционного разделения щелочных и щелочноземельных элементов, а также радионуклидов и т.д.

Способность макроциклов образовывать более устойчивые комплексы с металлами с большей селективностью (по сравнению с ациклическими лигандами) была названа макроциклическим эффектом. Этот эффект обусловлен соответствием размера полости макроцикла и размера определяемого иона, а также свойствами донорных гетероатомов. Кроме того, осуществляется многоцентровое и многофункциональное связывание иона с лигандом, которое лежит в основе эффекта молекулярного распознавания (принципа соответствия гость-хозяин). Многофункциональность взаимодействия определяется участием в связывании электростатических (ион-ионных, ин-дипольных, диполь-дипольных), донорно-акцепторных, π - π -стэкинг-, ван-дер-ваальсовых и гидрофобных взаимодействий, водородной связи; учитывая также роль энтропийного фактора, можно отнести такие системы к биоподобным.

Наиболее эффективными как по селективности, так и по прочности связывания аналита являются трехмерные молекулы-рецепторы, обладающие объемной полостью, например криптандалы, сферандалы, криптосферандалы, кавитандалы, которые имеют форму чаши, а также карцерандалы – сдвоенные чаши.

Свойства таких молекул-рецепторов во многом уникальны. Так, один из сферандалов образует с ионами натрия устойчивый комплекс ($\lg K_{уст} = 14,1$) с селективностью $Na^+ : K^+ = 10^{10}$! Имеется фотометрический реагент класса торандалов на ионы лития, изменение цвета которого происходит в результате замещения протонов вторичного атома азота внутри кольца. Молярные коэффициенты поглощения таких соединений, например порфиринов металлов, часто имеют значения $n \cdot 10^5$.

Из всех молекул-рецепторов наиболее широко в различных методах анализа, разделения и концентрирования применяются циклодекстрины имеющие форму усеченного конуса, и каликсарены, напоминающие баскетбольную корзину.

Важным свойством таких рецепторов является способность связывать не только катионы металлов, но также анионы ил молекулы органических веществ. В случае органических соединений селективность проявляется не только в отношении молекул разных размеров и природы. Но и в отношении изомеров различных типов (структурных, геометрических, оптических).

Разделение и определение энантиомеров фармацевтических препаратов, аминокислот и других биологически активных соединений методами газовой и жидкостной хроматографии, капиллярного электрофореза, экстракции и другими методами с использованием циклодекстринов в составе подвижной и неподвижной фаз стало обычным приемом в аналитической практике. Циклодекстрины и каликсарены нашли широкое применение в люминесцентном анализе и в химических сенсорах. Синтезирована серия рецепторных молекул для определения анионов. Новым типом аналитических реагентов, действие которых также основано на молекулярном распознавании, являются аптамеры, относящиеся к классу олигонуклеотидов.

Другие новые классы органических реагентов

В последние годы успешно развивается определение органических соединений как в традиционных объектах анализа (например, в водных средах), так и в биоматериалах. Новым типом органических реагентов служат ферменты, используемые для определения ионов металлов, металлоорганических соединений и органических веществ в растворе, так и в иммобилизованном состоянии. Для таких реагентов характерна не только высокая чувствительность, позволяющая определить многие вещества на уровне нано- и пикомолей, но и чрезвычайно высокая избирательность, свойственная всем ферментативным реакциям. Этой группе методов близко примыкают флуороиммуноанализ, основанный на применении взаимодействия антиген-антитело в различных вариантах регистрации флуоресценции в качестве аналитического сигнала.

Известно много других реагентов для определения органических соединений, например широко применяемый о-фталевый альдегид для первичных и вторичных аминов и тиолов, производные лопина, реакции которых обсуждают в обзоре, и другие реагенты, рассмотренные в обзорах. Известны органические реагенты для определения биологических макромолекул; реагенты, действие которых основано на образовании комплексов с переносом заряда; дикетонаты металлов, используемые для распознавания органических молекул. Для определения четыреххлористого углерода применяют фотохимические реакции. Интересны своей высокой селективностью новые типы нециклических реагентов на металлы.

Еще одним методом (возможности которого пока мало реализованы) определения некоторых металлов и главным образом органических соединений является использование органических реагентов в возбужденном

состоянии. В основе таких аналитических реакций лежат процессы внутри- и межмолекулярного переноса энергии возбуждения молекул, сольбилизованных в различных организованных системах, которые способствуют концентрированию сближению компонентов реакции. Например, в широко известной многокомпонентной системе Eu (III) – теноилтрифторацетон (ТТА) – фенантролин (или триотилфосфиноксид) – ПАВ три молекулы ТТА поглощают световую энергию и переходят в возбужденное синглетное состояние; затем в результате интеркомбинационной конверсии переходят из синглетного состояния в триплетное. Значительное время жизни и высокая энергия последнего способствует эффективному внутримолекулярному переносу энергии с ТТА на излучающие уровни Eu^{3+} (эффект антенны). Результатом является увеличение интенсивности излучения иона Eu^{3+} практически на порядок и снижение предела его обнаружения до 10^{-9} - 10^{-12} моль·л⁻¹.

Дополнительное уменьшение предела обнаружения европия на 1-2 порядка происходит при добавлении второго иона РЗЭ (например, гадолиния, тербия, иттрия), который служит промежуточным звеном в передаче энергии возбуждения от лиганда к европию. В качестве лиганда-антенны используют не только ТТА, но и многие реагенты других типов, включая макроциклы. Кроме европия можно определить самарий, тербий, гадолиний, диспрозий и кюрий. Достоинство этих многокомпонентных систем состоит в том, что возможно определение не только металла, но и органического лиганда как по тушению, так и по усилению сенсбилизированной флуоресценции.

Еще одним примером применения органических реагентов в возбужденном состоянии является использование акридиновых красителей для определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) методом сенсбилизированной фосфоресценции при комнатной температуре в мицеллах. Метод селективен, поскольку возбуждение красителя происходит в видимой части области спектра. Далее под влиянием тяжелого атома краситель из синглетного возбужденного состояния переходит в триплетное, а затем происходит триплет-триплетный перенос энергии на молекулу ПАУ, триплетная энергия которой ниже, чем у красителя, и наблюдается излучение фосфоресценции ПАУ. Применение мицелл позволяет исключить использование жидкого азота и исследовать фосфоресценцию в растворе при комнатной температуре. Определенные перспективы в будущем могут иметь реагенты на основе самоорганизующихся супрамолекулярных ансамблей, которым посвящен обзор.

10. Водорастворимые полимеры и организованные мицеллярные среды

Водорастворимые полимеры (ВП) давно применяются в химической технологии, например, для очистки воды, но в аналитической химии долгое время использовались лишь при концентрировании методами мембранной фильтрации. Позднее было установлено, что почти универсальным способом переведения нерастворимых в воде (гидрофобных) органических аналитических реагентов или красителей в растворимую форму является их модифицирование водорастворимыми полимерами. Последние представляют собой полимерные органические вещества с молекулярной массой порядка 10^4 - 10^5 , содержащие как гидрофобную основу, так и гидрофильные группы, в состав которых входит третичный или четвертичный атом азота.

Механизм взаимодействия водорастворимых полимеров с органическими реагентами следующий. Гидрофобные и нерастворимые в воде органические реагенты солюбилизируются с водорастворимыми полимерами в результате их гидрофобного взаимодействия с неполярным углеводородным скелетом полимерных молекул. Поскольку при солюбилизации нейтральных молекул органического реагента заряженные катионные центры водорастворимого полимера не блокированы, сам водорастворимый полимер и продукт его взаимодействия с реагентом не теряют своих исходных свойств и остаются хорошо растворимыми в воде. При этом, если функционально-аналитические группы органического реагента, ответственные за комплексообразование с ионами металла, также не блокированы водорастворимым полимером, то модифицированный органический реагент не теряет своих химико-аналитических свойств и цветная реакция, которая определяет аналитическую ценность органического реагента, сохраняется. Кроме того, за счет солюбилизации и связанного с этим увеличения структурирования воды в ближайшем окружении хелата константа устойчивости модифицированного водорастворимым полимером комплекса органического реагента с ионом металла возрастает, что способствует почти полному связыванию элемента.

Применение систем органический реагент – водорастворимый полимер (как и систем органический реагент – ПАВ) расширяет возможности спектрофотометрических методов анализа. Так, использование органического реагента в проточно-инжекционных методах анализа затруднено вследствие сорбции реагентов и комплексов на стенках капилляров и других частях проточной системы. За счет большого сродства гидрофобного органического реагента к водорастворимому полимеру, чем к

материалу деталей аппаратуры, введение водорастворимого полимера устраняет этот недостаток и удерживает органические реагенты и их комплексы с ионами металла от сорбции на рабочих частях прибора. Применение водорастворимых полимеров также расширяет возможность классического титриметрического анализа путем использования металлоиндикаторов разной природы. Например, для водорастворимого полимера типа ВА-2 (хлорид поли(4-винил(N-бензилтриметил)аммония), (водорастворимый полимер)⁺Cl⁻), двухосновного органического реагента H₂RSO₃⁻ содержащего одну диссоциированную сульфогруппу, и двухзарядного катиона металла M⁺ можно записать схему взаимодействия для одного звена водорастворимого полимера.

Системы водорастворимый полимер – органический реагент – металл успешно используются для удерживания и концентрирования (например, методом мембранной фильтрации) с последующим определением элементов. Еще одним примером заряженных водорастворимых полиэлектролитов, применяемых в анализе, служат ионены.

Организованные мицеллярные среды

Организованные среды принципиально отличаются от описанных выше классических гомогенных сред, поскольку являются микрогетерогенными. Они содержат растворитель и распределенное в нем огромное число ансамблей из десятков или сотен дифильных молекул (ионов) ПАВ. Частицы такого ансамбля образуют наноразмерную мицеллярную псевдофазу (дисперсную фазу), свойства которой резко отличаются от свойств основного растворителя (дисперсионной среды), что позволяет получить реакционную среду принципиально нового типа, сочетающую свойства полярных сред одновременно.

Кроме молекул ПАВ, в состав более сложных мицеллярных систем могут входить два-три других компонента. Примерами мицеллярных систем на основе ПАВ являются прямые и обратные мицеллы, микроэмульсии («масло в воде» или «вода в масле»), везикулы, липосомы, липидные мембраны, пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), жидкие кристаллы и другие системы. Мицеллярные системы могут возникать и на соприкасающейся с раствором твердой поверхности, образуя гемимицеллы (полумицеллы) или адсорбционные слои.

Своеобразие наноразмерной фазы, создаваемой ансамблем частиц ПАВ, состоит в том, что она практически не имеет микроскопического аналога. Следует также отметить, что образование мицеллярных систем в

результате самоорганизации (самосборки) молекул (ионов) ПАВ в растворе не связано с возникновением межмолекулярных химических связей, что позволяет отнести их к супрамолекулярным структурам, являющимся предметом изучения нового раздела химии, который зародился в последнее десятилетие XX в., – супрамолекулярной химии.

Принципиальное отличие микрогетерогенных организованных сред от привычных для нас гомогенных растворов состоит в том, что определяющую роль в первых играет локальный эффект, основанный на солюбилизации гидрофильных и гидрофобных молекул реагентов в нанообъеме мицеллярной системы. В этом случае изменение свойств и реакционной способности органических реагентов обусловлено изменением состояния среды только в их микроокружении, а не во всем объеме. Если аналитическая реакция протекает не в основной массе растворителя, а в наноразмерной микрофазе, то последнюю называют микро- или нанореактором.

Показано, что солюбилизация органических реагентов в мицеллах, микроэмульсиях, ПЛБ, циклодекстринах изменяет их протолитические, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства, а также склонность к таутомерии. Указанные изменения, в свою очередь, являются следствием изменения свойств реакционной среды (полярности, кислотности, диэлектрической проницаемости) в микроокружении солюбилизированных реагентов и изменения типа их гидратации. Многочисленные применения организованных систем для модифицирования свойств органических реагентов обобщены в монографиях и обзорах.

11. Тетразолиевые соли в неорганическом анализе

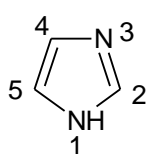
Общие сведения об азолах

Азолы – пятичленные гетероциклы с двумя и бóльшим числом гетероатомов. Соединения этого класса, обладающие ароматическим характером, всегда содержат в гетероциклическом ядре один или несколько атомов азота. Их объединяют под общим названием «азолы» и, соответственно природе других гетероатомов, подразделяются на оксазолы, тиазолы (с тремя атомами азота), тетразолы и т.д.

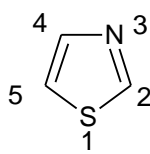
Известно огромное число соединений, относящихся к этим гетероциклическим группам. Большинство из них получено синтетически, но некоторые из них, в особенности производные имидазола, встречаются также в природе.

Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами

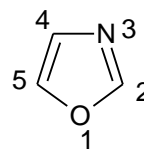
1,3-азолы



имидазол



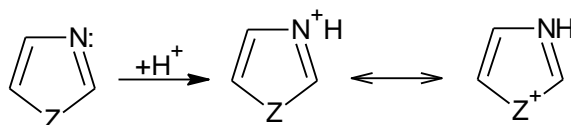
тиазол



оксазол

1,3-азолы находятся в таком же родстве с пирролом, фураном и тиофеном, как пиридин с бензолом.

Электрофилы могут присоединяться к азометиновому N₃-атому 1,3-азолов точно так же, как они присоединяются к кольцевому атому азота пиридина: как и в пиридинах, азометиновая свободная пара электронов не принимает участия в ароматическом секстете.



Основность азометинового атома азота в 1,3-азолах в очень сильной степени зависит от его взаимодействия со вторым гетероатомом.

Кислородный атом оксазола проявляет сильное индуктивное электроноакцепторное и сравнительно слабое мезомерное электронодонорное действие. В итоге основность атома азота в оксазоле гораздо ниже, чем в пиридине. В имидазоле N₁-атом оказывает слабый индуктивный электроноакцепторный и очень сильный мезомерный электронодонорный эффект, и в результате имидазол оказывается гораздо более сильным основанием, чем пиридин.

1,3-азолы вступают в реакции электрофильного замещения значительно труднее, чем их аналоги, содержащие только один гетероатом – пирролы, фураны и тиофены. Это снижение, по-видимому, объясняется такими же причинами, как и более низкая реакционная способность пиридина по сравнению с бензолом.

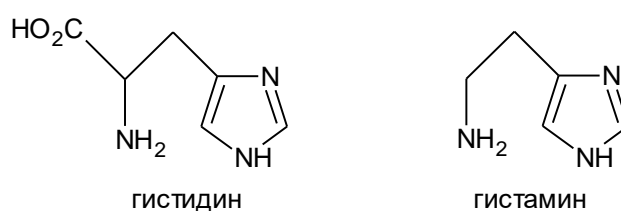
Присутствие электроноакцепторных группировок затрудняет атаку свободного основания электрофилами, а также дестабилизирует переходное состояние в реакции замещения. Вообще об электрофильном замещении имеется мало точных сведений и в большинстве случаев остается

неизвестным, реагируют ли 1,3-азолы в форме свободных оснований или в форме солей.

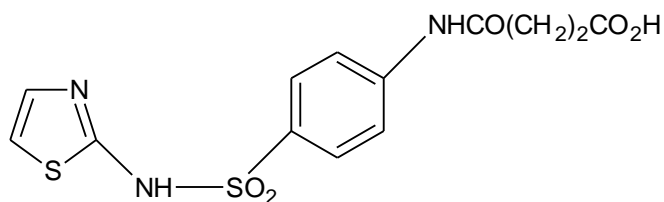
Имидазол наиболее реакционноспособен из всех трех 1,3-азолов, так же как пиррол превосходит по реакционной способности фуран или тиофен. С другой стороны, обладая наиболее высокой основностью, он, по всей вероятности, реагирует в форме соли.

Имидазол, оксазол и тиазол – очень устойчивые соединения, неспособные самоокисляться. Оксазол и тиазол – жидкости, смешивающиеся с водой во всех отношениях, с запахом, напоминающим запах пиридина, и с нормальными температурами кипения 69°C и 117°C. Имидазол и 1-метилимидазол растворимы в воде и не имеют запаха; они кипят при довольно высоких температурах, равных 256°C и 199°C, вероятно, из-за дипольной ассоциации. Ассоциация возникает в результате постоянного разделения зарядов между двумя кольцевыми атомами азота, которое гораздо более значительно, чем в оксазоле или тиазоле; это видно из сравнения дипольных моментов имидазола (5,6D), оксазола (1,4D) и тиазола (1,6D). Кроме того, в незамещенном имидазоле немалое значение имеет и влияние достаточно сильных водородных связей.

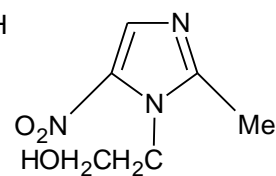
Из 1,3-азолов только один оксазол не принимает участия в основном обмене. Система имидазола лежит в основе строения незаменимой α -аминокислоты гистидина, выполняющей важные функции в процессах ферментативного гидролиза, и родственного ему гормона гистамина, связанного с функционированием системы пищеварения. Тиазольный цикл служит химически активным центром важнейшего кофермента тиамина.



Тиазольные и имидазольные системы участвуют также в структуре многих химиотерапевтических препаратов. В качестве примера производных тиазола, нашедших широкое применение в медицине, можно привести группу антибактериальных сульфамидных препаратов, в том числе сукциноилсульфатиазол. Имидазол составляет основу метромидазола – активного антимикробного препарата, применяющегося для лечения амёбной дизентерии.



сукциноилсульфатазол

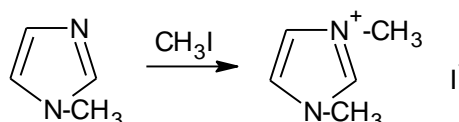


метромидазол

И здесь исключение составляет оксазол, который не входит в состав ни одного из известных лекарственных препаратов.

Система имидазола построена аналогично оксазольной и тиазольной, но вместо атома кислорода или серы содержит иминогруппу -NH- . Эта система лежит в основе многих природных и синтетически полученных соединений.

Имидазолы являются однокислотными основаниями и образуют с минеральными кислотами не гидролизующиеся соли. Однако, с другой стороны, незамещенные у азота соединения обладают также некоторыми кислыми свойствами. Известно, например, соединение имидазола с калием, в котором атом водорода у азота замещен на калий. Имидазол и имидазолкалий реагируют с галоидалкилами с образованием N-алкилимидазолов, которые способны к дальнейшему алкилированию до четвертичной соли; при этом галоидалкилы всегда присоединяются к неалкилированному атому азота:

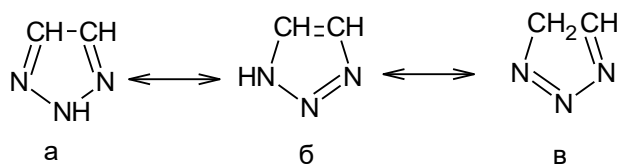


Важнейшими производными имидазола являются гистидин, который при нагревании с минеральными кислотами декарбоксилируется в гистамин – β -имидазолил – этиламин, который обладает способностью понижать кровяное давление и находит применение в медицине. Имидазольное ядро лежит в основе многих алкалоидов, например пилокарпина и родственных ему веществ, а также пуриновых соединений.

Пятичленные гетероциклы с тремя и большим числом гетероатомов

1,2,3-триазолы

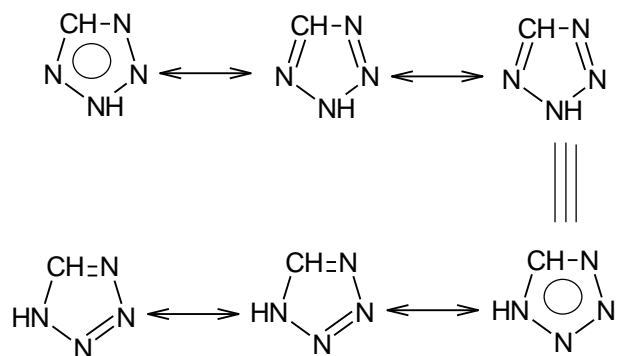
1,2,3-триазолу можно приписать три таутомерные формы:



В настоящее время известны производные 1,2,3-триазола лишь типа (а) и (б). Триазолы являются очень слабым основанием. Их атом водорода, находящийся у азота, можно заменить металлом. С-аминопроизводные способны диазотироваться. 1,2,3-триазолы имеют ярко выраженный ароматический характер: кольцевая система обладает большой стойкостью, даже при энергичном окислении триазольное кольцо сохраняется.

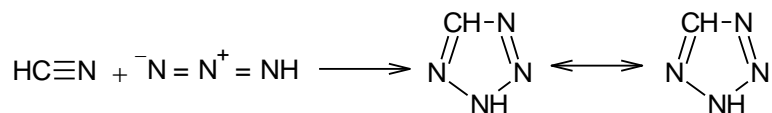
Тетразол

Тетразол имеет кольцо, образованное из четырех атомов азота и одного атома углерода. Он реагирует в двух таутомерных формах:

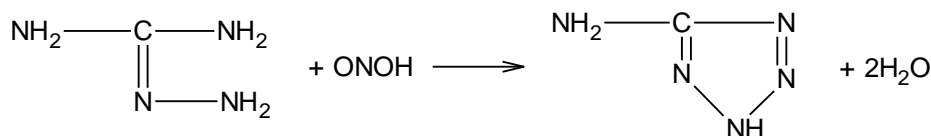


Существуют N-алкильные и N-арильные производные обеих форм.

Получение тетразольных соединений возможно многими способами. Основное вещество, сам тетразол, образуется, например, при продолжительном нагревании азотистоводородной кислоты с сухой синильной кислотой:



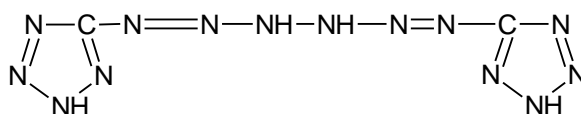
Хорошо изученный 5-аминотетразол образуется при действии азотистой кислоты на аминогуанидин.



Тетразол (т. пл. 155°C) и его замещенные у азота производные имеют в водных растворах кислую реакцию; они дают стойкие металлические соли

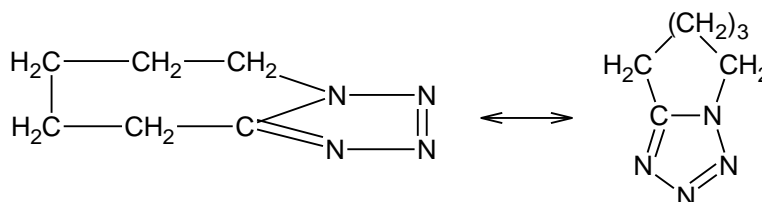
(например, серебряные, а также соли щелочных металлов). Большинство производных тетразола отличается значительной устойчивостью. Об ароматическом характере тетразолов свидетельствует способность 5-аминотетразола нормально диазотироваться. Образующаяся соль диазония способна сочетаться и дает большинство реакций, характерных для диазосоединений; так при восстановлении она превращается в 5-гидразинотетразол.

В связи с исключительно высоким содержанием азота заслуживает внимание продукт сочетания диазотированного 5-аминотетразола с гидразином:

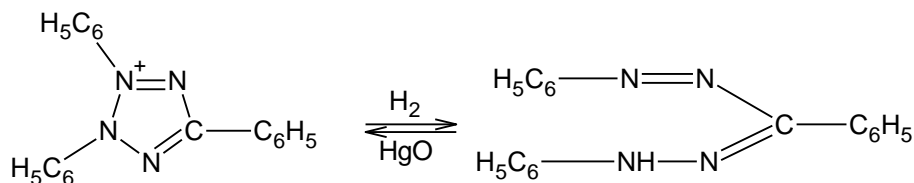


Он содержит 10,7% С, около 87,5% N и, следовательно, представляет собой самое богатое азотом органическое соединение.

Интересным в фармакологическом отношении соединением является пентаметилентетразол. Он действует возбуждающе на центральную нервную систему и под названием кардиазола применяется в качестве водорастворимого заменителя камфоры.



Открытый Пехманом бесцветный хлористый 2,3,5-трифенилтетразолий (ТТС) при действии восстановителей превращается в красный трифенилформаза. В связи с этим его применяют, например, для определения, какие участки живых тканей обладают восстановительной способностью, а также для оценки прорастаемости семян (Кун и Иерхель):



хлорид 2,3,5-трифенилтетразолия

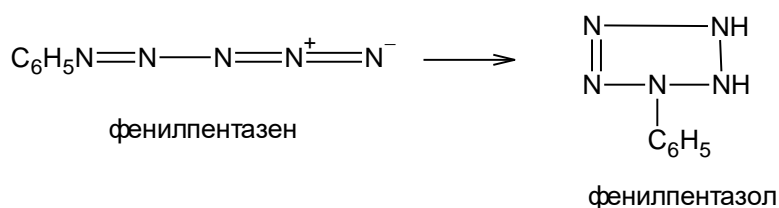
трифенилформаза

$T_{пл.} 172-174^{\circ}C$

Трифенилформазан легко получается при сочетании бензальфенилгидразона с хлористым фенилдиазонием. При окислении (например, HgO) он переходит в трифенилтетразолий.

Фенилпентазол

Фенилпентазол неустойчивое соединение, которое получается при замене диазогруппы на азидный остаток; первичным продуктом реакции является фенилпентазен, который затем превращается в неустойчивый фенилпентазол.



Соли тетразолия (ТС) – гетероциклические соединения, содержащие в составе пятичленного цикла четыре атома азота, один из которых несет положительный заряд. Методы синтеза, свойства и применение ТС описаны в ряде работ. Замещенные ТС обычно содержат не более трех заместителей, которые располагаются у атома углерода (положение (5)) и двух атомов азота. Возможны следующие комбинации положений заместителей в тетразолиевом кольце – 1,2,5; 1,3,5; 1,4,5 и 2,3,5. Наиболее изученными являются 2,3,5-тризамещенные ТС.

Первая соль тетразолия – хлорид 2,3,5-трифенилтетразолия – была синтезирована в конце XIX века независимо Пехманом и Бамбергером. Позже соли тетразолия привлекли внимание исследователей в связи с их способностью под действием различных химических и биологических восстановителей превращаться в окрашенные формазаны. Спустя полвека началось промышленное производство ТС. Соли тетразолия стали широко применяться как индикаторы окислительно-восстановительной активности для обнаружения ферментов и других систем. В настоящее время соли тетразолия являются одними из наиболее эффективных реагентов для измерения метаболической активности клеток различной природы (от млекопитающих до микроорганизмов) в клеточной биологии. Кроме того ТС нашли применение в качестве катализаторов и фоточувствительных материалов.

В 1960-1970 гг. получило развитие новое направление в химии ТС – химия ион-ассоциированных комплексов (ИАК) катионов тетразолия с простыми и комплексными анионами. Эти комплексы, в отличие от

исходных солей, слабо растворимы в воде, и их можно селективно экстрагировать подходящими органическими растворителями. Благодаря способности образовывать ИАК соли тетразолия стали основой для разработки ряда аналитических (экстракционно-фотометрического и других) методов определения ионов металлов, а также соединений неметаллов, включаемых в такие комплексы.

В 1984 г. были опубликованы обзорные статьи, в которых проанализирована информация об экстракции тетразолиевых ион-ассоциированных комплексов (ТИАК) и их аналитических применениях, накопленная к 1983 г. Однако с тех пор появилось много новых данных по ион-ассоциированным комплексам с различными тетразолиевыми катионами и их использованию для экстракции различных элементов и ионов. Были разработаны конкурентные экстракционно-фотометрические и потенциометрические методы определения с использованием ТИАК, а также фотометрические и каталитическо-фотометрические методы, основанные на восстановлении ТС.

11.1. Свойства ион-ассоциированных комплексов на основе солей тетразолия

Тетразолиевые ион-ассоциированные комплексы представляют собой стабильные (при нормальных условиях) кристаллические соединения, слабо растворимые в воде и хорошо растворимые в различных органических растворителях. При нагревании до 180-220°C или при воздействии прямого солнечного света они разлагаются. В слабоосновных растворах (при pH~10) происходит разрыв тетразольного цикла по четвертичному атому азота с образованием окрашенных формазанов.

Хромофорные свойства ТИАК обычно являются суммой хромоформных свойств составляющих их ионов – катионов тетразолия и комплексных анионов. Это свидетельствует о преимущественно ионном характере химической связи в комплексе. Соли тетразолия поглощают свет в видимой и УФ-областях спектра. При этом максимумы поглощения обычно лежат в диапазоне 200-260 нм. Исключением является МТТ – у него есть максимум поглощения в видимой области (~380 нм).

Наиболее широко ТИАК применяются в аналитической химии в качестве компонентов экстракционных систем. При их использовании можно не только выделять ионы из сложных смесей, но и проводить количественное определение экстракционно-фотометрическими методами катионов металлов и других неорганических ионов в различных природных и промышленных

образцах. Свойства ТИАК позволяют проводить их экстракцию из водных растворов и определяют экстракционные характеристики систем, используемых в анализе. В этих системах, кроме общих характеристик метода (растворитель, время экстракции и рН), приведены значения констант экстракции (константа экстракции характеризует экстракцию в целом в рассматриваемой системе), констант распределения ионного ассоциата между фазами (т.е. отношений концентраций в органической и водной фазах) и констант устойчивости ассоциатов (характеризует образование ассоциата в водной фазе), а также значения степени извлечения (степень извлечения – процент общего количества вещества, экстрагированного в органическую фазу).

В качестве органической фазы при экстракции обычно используют хлороформ или дихлорэтан, несколько реже – бензол и *n*-бутанол. В некоторых случаях предпочтительнее использовать их смеси или смеси этих растворителей с эфиром или ацетоном.

Время экстракции обычно составляет от нескольких секунд до нескольких минут. Исключение составляют относительно медленные процессы экстракции $[\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^-$ и $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ (они требуют встряхивания в течение ~1 ч). Различия во времени экстракции различных ТИАК можно использовать для разделения ионов и их идентификации (качественного анализа).

Состав экстракта может отличаться от состава водной фазы и зависит от многих факторов, в том числе от природы центрального атома в комплексе и его степени окисления, концентрации исходных реагентов и рН.

Тетразолиевые катионы, в отличие от аминов, можно использовать в качестве компонентов ИАК без предварительного протонирования. Поэтому изменение кислотности водной фазы не мешает количественной экстракции многих неорганических анионов, таких как ReO_4^- , $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_3]^-$ и т.п., в составе ТИАК. В то же время контроль рН важен при экстракции комплексов, в которых металл-содержащий анион склонен к гидролизу (гидролизованые формы обычно не экстрагируются), а также комплексов с органическими лигандами. Причем у ТИАК с органическими лигандами, имеющими большую молекулярную массу, прослеживается тенденция к расширению интервала оптимальных значений рН.

При экстракции и спектрофотометрическом определении главным фактором является оптимизация концентраций реагентов.

Поскольку ТС обычно берутся в достаточном избытке, их концентрация (или ее изменение) слабо влияет на результаты анализа. К тому же, избыток ТС во многих случаях полезен. Так, он подавляет

восстановление V(V) в V(IV) под действием полифенольных соединений, таким образом ванадий (V) в тройных комплексах с хелатирующими полифенольными лигандами будет стабильным. В противоположность другим катионным красителям, избыток ТС мешает спектрофотометрическому определению лишь в некоторых случаях. Концентрация лиганда, принимающего участие в образовании комплексного аниона, связана с константой устойчивости этого аниона и может изменяться в широких пределах.

Применение тетразолиевых ион-ассоциированных комплексов в экстракционно-фотометрическом анализе

Все тетразолиевые комплексы весьма интенсивно поглощают свет в УФ-области. Однако аналитическое применение УФ-спектров затруднено из-за высокого поглощения образца сравнения (холостого опыта), а также специальных требований, предъявляемых к приборам и растворителям. Поэтому во многих случаях предпочтительнее методы с использованием веществ, подходящих для спектрофотометрических измерений в видимой области. К ним, в частности, относят комплексы МТТ; ТИАК, содержащие окрашенный комплексный анион; продукты превращения ТИАК (например, формазаны, полученные восстановлением тетразолиевых катионов в основной среде); комплексы, полученные при обмене тетразолиевого катиона на окрашенный катион (например, родамин В); комплексы, образовавшиеся или разложившиеся в результате конкурентных реакций.

Для достижения большей чувствительности определения используют следующие подходы.

1) Выбор подходящей экстракционной системы, содержащей стабильный, интенсивно окрашенный ТИАК и растворитель, который обеспечивает коэффициент извлечения, близкий к 100%. В рамках этого подхода перспективны комплексы МТТ, содержащие желто-окрашенные анионы, такие как $[\text{Ge}(\text{NPC})_3]^{2-}$; их преимущество – в наличии двух хромофорных ионов, поглощающих в одной и той же области спектра.

2) Экстракция больших количеств окрашенных комплексов в малые объемы органической фазы.

Чтобы достичь нужной селективности, особое внимание уделяют выбору экстракционно-фотометрических условий (длины волны, pH, концентрации реагентов, порядка их прибавления и времени экстракции). Широко используют маскирование.

Некоторые методы на основе ТИАК достаточно селективны и позволяют проводить прямое определение без дополнительных стадий.

Соли тетразолия – доступные и популярные реагенты, которые подходят для жидкостно-жидкостной экстракции, спектрофотометрического и потенциометрического определения многих ионов и элементов в объектах окружающей среды и промышленных образцах. Каждая экстракционная система, содержащая тетразолий, имеет свои преимущества и недостатки в плане чувствительности, избирательности, точности, надежности и скорости. В целом, данные методы являются надежными и позволяют решать комплексные проблемы анализа. Некоторые методы сравнимы по своим характеристикам с такими методами, как атомно-адсорбционная спектрометрия и эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (AAS, ICP-AES), однако они недороги в исполнении, и для их осуществления требуется недорогое и широко распространенное оборудование.

Соль МТТ является удобным реагентом для экстракции и спектрофотометрического определения бесцветных анионов, а TV и INT имеют более высокие молекулярные массы и образуют более устойчивые и хорошо экстрагируемые комплексы. Свойства комплексов INT менее предсказуемы, но при их использовании можно ожидать выигрыша в чувствительности и/или селективности. Наименее изучены комплексы с BT, однако есть серьезные основания ожидать, что они дадут лучшие результаты по сравнению с другими тетразолиевыми солями.

12. Оксимы как реагенты

Оксимы нашли применение в органическом синтезе уже в XIX веке, а как аналитические реагенты – в начале XX в. В настоящее время по разнообразию реакций и широте использования в синтетической химии оксимы превосходят карбонильные соединения и спирты. Оксимную функцию достаточно просто ввести в молекулу органического соединения – это может быть оксимирование карбонильной группировки гидроксиламином, нитрозирование углеводородов, восстановление нитросоединений, окисление аминов, окислительный аммонолиз и др. В то же время она легко превращается в такие важные функциональные группы, как карбонильная, амино-, нитро- и циано-, а также может служить удобной защитной группой.

Оксимный фрагмент – фармакофармная группировка, и содержащие его соединения проявляют разнообразную биологическую активность.

Например, оксимы фуранового ряда и тиофенового рядов и их эфиры обладают сосудорасширяющим, антиспазматическим, седативным, антидепрессантным, транквилизирующим, антикольвульсантным, анальгетическим, противовоспалительным, цитотоксическим, противоопухолевым, противовирусным и бактерицидным эффектам. Такие производные рекомендованы также в качестве инсектицидов, фунгицидов, пестицидов, гербицидов, протозооцидов и регуляторов роста растений. Широкий спектр биологического действия обнаружен у оксимов пиридинового, индольного, изативного, пиррольного и хинолинового рядов. Оксимы α,β -ненасыщенных кетонов известны как инсектициды, сосудорасширяющие и антимикробные средства.

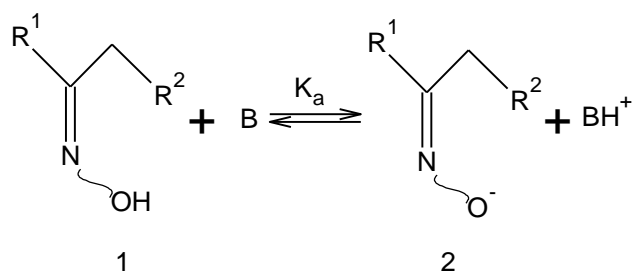
В опубликованных обзорах, посвященных химии и биологической активности оксимов гетероциклических кетонов, обобщены новейшие достижения исследований в этой области. В них содержатся сведения как по развитию наиболее типичных, классических реакций оксимов, так и по открытию и разработке новых или специфических превращений, характерных для конкурентного класса соединений.

Оксимы и их таутомеры – NH-нитроны, а также соответствующие анионы могут существовать в разнообразных таутомерных и резонансных формах, что позволяет назвать их «химическими хамелеонами». Можно выделить следующие свойства оксимов, проявляющиеся в присутствии оснований: 1) OH- и SH-кислотность; 2) O- и N-нуклеофильность; 3) способность к нуклеофильной атаке по связи C=N; 4) дегидратация; 5) различные превращения заместителей (в том числе миграция).

Для удобства систематизации и анализа промотируемых основаниями реакций оксимов целесообразно относит их к одному из перечисленных выше типов. Однако такое отнесение не всегда оказывается однозначным, поскольку многие превращения оксимов включают одновременное проявление нескольких сторон их многогранной реакционной способности.

Кислотность оксимов

Под действием оснований оксимы (1) могут депротонироваться с образованием оксимат-анионов (2).



Оксимы, содержащие атомы водорода в α -положении по отношению к оксимной функции, наряду с OH-кислотностью обладают довольно высокой СН-кислотностью. Кроме того, координация переходного металла с оксимной группой приводит к активации связи β -С-Н.

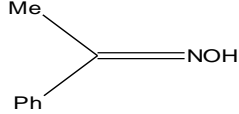
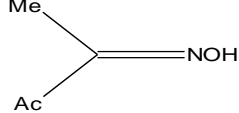
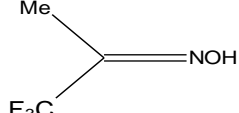
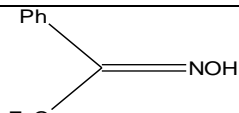
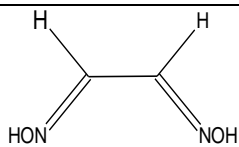
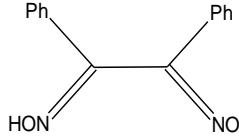
ОН-кислотность

Изучение кислотно-основных свойств моно- и диоксимов дикетонов связано с их широким использованием в аналитической химии.

В таблице 1 приведены данные по кислотности некоторых оксимов. Величина pK_a зависит от эффектов заместителей при оксимной функции.

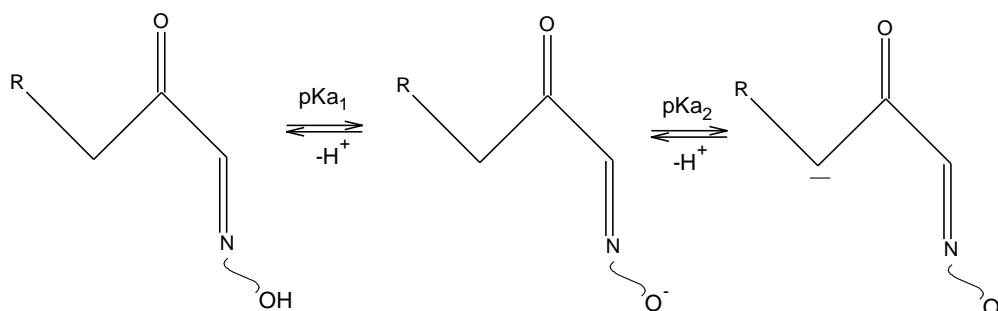
Таблица 1.

Кислотность оксимов

Оксим	pK_a
	11,48
	9,38
	9,76
	9,05
	9,94 11,49
	10,29 11,91

Константы кислотности диоксимов α -дикетонов находятся в диапазонах 10,4-10,8 (для первой гидроксильной группы) и 11,9-12,4 (для второй гидроксильной группы).

Значительное повышение кислотности оксимного фрагмента наблюдается в случае α -кетоальдоксимов. Для этих соединений величина pK_{a_1} изменяется от 8,30 до 6,54.



N- и O-Нуклеофильность оксимного фрагмента

Нуклеофильность оксимов является их важнейшим химическим свойством, ярко проявляющимся в основных средах. Оксимный фрагмент содержит три нуклеофильных реакционных центра – атомы N, O и C. Нейтральная молекула обычно выступает в роли N-нуклеофила, анион (оксимат) – в роли сильного O-нуклеофила (вследствие α -эффекта). Нуклеофильность атома углерода определяется вкладом в равновесие нитрозотаутомера.

На реакцию с электрофилами влияют структурные особенности оксима, характер реагента и условия проведения реакции. Реализацию того или иного маршрута реакции, как правило, можно объяснить с позиции теории жестких и мягких кислот и оснований.

Нуклеофильное присоединение оксимов к ненасыщенным системам (реакции с алкенами)

При катализе основаниями оксимы способны присоединяться к электронодефицитным алкенам. В качестве катализаторов обычно используют основания (гидроксиды и алкоксиды щелочных металлов, четвертичные аммониевые соли). Однако наиболее гладко реакция протекает в присутствии трифенилфосфина: в некоторых случаях аддукты были получены с количественными выходами.

Реакции с алкинами

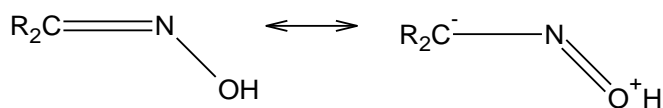
Как и другие электрофильные реагенты, алкины могут атаковать молекулу оксима как по атому кислорода, так и атому азота. Однако дальнейшая судьба интермедиатов более разнообразна и зависит от многих факторов. Реакции нуклеофильного присоединения производных ацетилена к оксимами обычно приводят к О-виниловым эфирам. Однако в литературе имеются и примеры гетероциклизации интермедиатов, образующихся в результате атаки алкина по N-нуклеофильному центру.

Взаимодействие оксимов с этоксиацетиленом при небольшом нагревании в отсутствие катализатора региоселективно приводит к продуктам бисприсоединения.

Нуклеофильная атака по связи C=N оксимов

Под воздействием оснований оксимины не только депротонируются, усиливая свою нуклеофильность, но и сами (особенно сложные эфиры оксимов) подвергаются нуклеофильной атаке по атому азота. Таким образом, часто возникает конкуренция ролей оксима как нуклеофильного реагента и как объекта нуклеофильной атаки.

Наличие атома кислорода, обладающего отрицательным индуктивным и положительным мезомерным эффектами, рядом с двойной связью C=N уменьшает основность атома азота по сравнению с таковой в иминах и снижает положительный заряд на атоме углерода, делая последний менее восприимчивым к атаке нуклеофила. Например, большую устойчивость к гидролизу оксимов по сравнению с иминами объясняют участием атома кислорода в делокализации заряда.



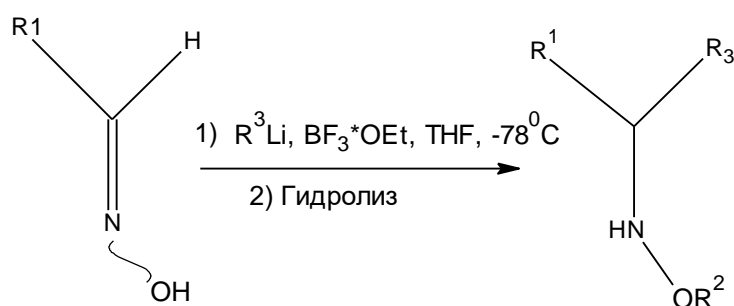
С другой стороны, электроотрицательный характер атома кислорода позволяет реализоваться процессу нуклеофильного замещения при атоме азота оксимной группы.

Присоединение металлоорганических соединений к связи C=N

Реакция металлоорганических соединений с оксимами или их эфирами представляет интерес для синтеза гидросиламинов. Для присоединения

алкил- или фениллитиевых реагентов к незащищенным оксимам требуется значительный избыток литийорганического соединения. Кроме того, наличие подвижных атомов водорода в α -положении к оксимной функции значительно снижает выходы аддуктов.

Кислоты Льюиса облегчают взаимодействие металлоорганических соединений с оксимной группой, по-видимому, за счет координации с атомами азота и кислорода, в результате которой увеличивается положительный заряд на атоме углерода. Так (гет)ариллитиевые соединения в присутствии одного эквивалента $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ присоединяются к простым эфирам альдоксимов с образованием *O*-алкилгидроксиламинов (выходы до 64%).



$\text{R}_1 = \text{Me, Pr}^i$; $\text{R}_2 = \text{Me, Bu}^n$; $\text{R}_3 = \text{Ar, Het}$.

Конфигурация оксимной группы в данном случае сильно влияет на выходы продуктов реакции: для *Z*-изомеров они значительно выше.

Присоединение литий- и магнийорганических соединений к (*R*)-*O*-(1-фенилбутил)циннамальдоксиму было использовано в качестве ключевой стадии в асимметрическом синтезе α -аминокислот. Наибольшие выходы аддуктов получены в реакциях с алкил(или арил)литием.

Восстановление оксимов

В зависимости от природы реагента восстановлением оксимов приводит к аминам, гидроксиламинам или спиртам. В качестве восстановителей, как правило, используют щелочные металлы или комплексные гидриды металлов. Ключевой стадией в данной реакции является перенос гидрид-иона или электрона на разрыхляющую орбиталь связи $\text{C}=\text{N}$ с образованием *N*-аниона или анион-радикала.

Дезоксимирование

Дезоксимирование – один из методов превращения оксимов в карбонильные соединения. В общем случае эта реакция предполагает начальную атаку O-центрированного нуклеофила (H_2O или OH^-) по атому углерода связи $\text{C}=\text{N}$. Вероятно, скорость процесса будет возрастать при увеличении электрофильности атома углерода связи $\text{C}=\text{N}$ или нуклеофильности O-нуклеофила. Комплексообразование с кислотами Льюиса (или протонирование) и окисление оксимной группы должны усиливать первый параметр, а использование суперосновных сред (типа $\text{KOH} - \text{DMSO}$) – второй. Приведенные ниже примеры хорошо согласуются с этими предположениями.

Реакция дезоксимирования широко используется в органическом синтезе и анализе, например для очистки и идентификации карбонильных производных. Дезоксимирование оксимов, полученных нитрозированием активных метиленовых групп в различных органических соединениях, а также конденсацией нитроалкенов с альдегидами, является ключевой стадией синтеза некоторых карбонильных соединений. Оксимная группа может выполнять защитную функцию, а также селективно активировать α -метиленовые группы, поэтому актуальными остаются исследования, направленные на превращение оксимной группы в карбонильную.

Как видно, оксимы и их производные широко используются в органическом синтезе для получения аминов, гидроксиламинов, нитрилов, амидов, кетонов, аминокетонов, диазосоединений и разнообразных гетероциклических соединений (изиксазолов, изоксазолидинов, бензофуранов, пирролов, прирролидинов, имидазолов, пиридинов, оксазинов, азиринов, азиридинов, диазиридинов, палладациклов). В присутствии оснований и конкурирующих нуклеофилов оксимы ведут себя как настоящие «химические хамелеоны». В зависимости от заместителей, используемых реагентов и условий реакции они могут выступать в качестве N-, O- и C-нуклеофилов, 1,3-диполей (в NH-нитронной форме), электрофилов (объектов нуклеофильной атаки по связи $\text{C}=\text{N}$), селективных лигандов для катионов переходных металлов, а также компонентов высокоэффективных палладиевых катализаторов. Оксимы способны подвергаться дегидратации. Перегруппировкам Бекмана и Небера, вступают в реакции Хоха-Кэмпбелла и Трофимова, регенерировать альдегиды и кетоны, восстанавливаться и присоединять металлоорганические соединения и т.д. такая удивительная химическая пластичность оксимов в присутствии оснований делает их

универсальными строительными блоками для направленного органического синтеза.

Можно надеяться, что систематизация и анализ химических свойств оксимов как многогранных нуклеофильных реагентов, представленные в настоящем обзоре, будут способствовать дальнейшему раскрытию их синтетического потенциала.

13. Малый практикум по дисциплине «Органические реагенты в современной химии»

Органические реагенты в неорганическом анализе

Определение элементов в соединениях (капельный метод)

Определение кобальта

На капельной пластинке к нескольким сотым грамма твердого тиосульфата натрия приливают каплю нейтрального анализируемого раствора. В зависимости от количества присутствующего кобальта сразу или через несколько минут появляется более или менее интенсивное голубое окрашивание. Цветная реакция ускоряется при добавлении капли спирта. Предельное разбавление: 1: 6250.

Определение кальция в растворимых солях

На часовом стекле перемешивают каплю анализируемого раствора с несколькими каплями концентрированного раствора цианоферрата (II) аммония, затем добавляют каплю спирта и снова перемешивают. Помутнение или появление кристаллического осадка указывает на присутствие кальция. Удобнее пользоваться черной капельной пластинкой или часовое стекло помещать на черную бумагу. Предельное разбавление: 1: 2000.

Определение хлора в органических соединениях

В микропробирку вносят небольшое количество твердого образца или каплю анализируемого раствора и, если необходимо, выпаривают досуха. Вводят несколько миллиграммов перманганата калия и 2 капли 6 н. серной кислоты, после чего отверстие пробирки закрывают фильтровальной бумагой, смоченной свежеприготовленным раствором реагента. Пробирку погружают в кипящую воду. Появление через 2-3 мин сине-зеленого пятна указывает на присутствие хлора. Если количество хлора мало – пятно серо-

фиолетовое. Анализ бывает четким даже в присутствии 100-кратного избытка брома или йода, поскольку они дают желтоватое окрашивание, характерное для этих двух галогенов. В противоположность окрашиванию хлором желтое пятно легко восстанавливается (делается бесцветным) от капли 0,1 н. раствора тиосульфата натрия.

Реагент: 0,5 г трихлоруксусной кислоты добавляют к 10 мл насыщенного раствора дифениламина в этилацетате. Свежеприготовленный раствор бесцветен и остается таким в течение нескольких часов, затем становится синевато-зеленым.

Определение брома в органических соединениях

Небольшое количество твердого анализируемого вещества или каплю раствора смешивают в микропробирке с несколькими каплями хромовой смеси и нагревают на водяной бане. Открытый конец пробирки закрывают фильтровальной бумагой, смоченной насыщенным спиртовым раствором *n*-аминофенола.

Появление через 1-3 мин фиолетового пятна на реакгентной бумаге указывает на присутствие брома.

Эта цветная реакция вызывается только бромом, но не хлором. Большие количества йода реагируют с *n*-аминофенолом, давая коричневое окрашивание. Поэтому данная методика обнаружения брома пригодна в том случае, когда известно, что йод отсутствует.

Определение йодидов

Каплю анализируемого раствора помещают на фильтровальную бумагу, держат в течение 1 мин над парами концентрированной азотной кислоты и затем обрабатывают крахмальным раствором. Синее окрашивание указывает на присутствие йодид-ионов.

Определение бария в присутствии стронция

На часовом стекле или в микропробирке смешивают каплю нейтрального или слабокислого анализируемого раствора с каплей раствора реагента. В присутствии бария наблюдается большее или меньшее помутнение или же образование белого осадка. Рекомендуется использование темного фона.

Предельное разбавление: 1: 125 000.

Реагент: 2 мл 10%-ного раствора ацетата свинца смешивают с 2 мл 2 н. серной кислоты. Образовавшийся сульфат свинца растворяют добавлением твердого ацетата аммония. Реагент устойчив.

Определение аммиака и солей аммония

Известную реакцию Несслера можно выполнить в виде капельной реакции. На часовом стекле смешивают каплю анализируемого раствора и каплю концентрированной щелочи. Каплю полученной суспензии капилляром переносят на фильтровальную бумагу и обрабатывают каплей раствора Несслера. Образуется желтое или оранжево-красное пятно или кольцо $\text{HgI}_2 \cdot \text{HgNH}_2\text{I}$.

Если присутствуют соли Ag, Hg и Pb, то бумагу обрабатывают каплей 2 н. щелочи, каплей анализируемого раствора, еще одной каплей щелочи и, наконец, крестообразно наносят раствор реактива Несслера.

Определение никеля в присутствии кобальта, меди и марганца

На капельную пластинку наносят последовательно каплю кислого анализируемого раствора, каплю 3%-ной перекиси водорода и каплю насыщенного раствора карбоната натрия. Если присутствуют большие количества кобальта, то образуется зеленый осадок. (Он медленно темнеет вследствие образования окиси кобальта.) Небольшие количества кобальта дают зеленое окрашивание. Если затем добавить каплю 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима, то образуется красный диметилглиоксимат никеля, который вследствие низкого поверхностного натяжения спирта медленно поднимается к поверхности жидкости.

Предельное разбавление: 1:40 000 (в присутствии 200-кратных количеств кобальта).

Определение металлов в воде и почве

Определение меди в сточных водах

К 10 мл анализируемой воды добавляют 5 мл 20%-ного раствора тартрата натрия, несколько миллиграмм NaF, 10 мл 0,05 М боратного буфера (рН 9,7), 1 мл 0,01%-ного ПАР [4-(2'-пиридилазо)резорцин], 2 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора ЗА, 5 мл CHCl_3 , встряхивают 1 мин и измеряют оптическую плотность экстракта при 510 нм ($l=1$ см) относительно контрольного раствора. Градуировочный график линеен в интервале 0,1-0,5 мкг/мл меди.

Определение серебра в питьевой воде

Анализируемую пробу воды (25 мл) помещают в коническую колбу емкостью 50 мл, добавляют 30-40 мг (на конце шпателя) сухой соли Na_2SO_3 , перемешивают, добавляют 1 мл 1%-ного раствора гексаметафосфата натрия и 1 мл 5%-ного водного раствора ДДС (додецилсульфат натрия), снова перемешивают, затем по каплям добавляют 0,1 мл 0,05%-ного раствора реагента в ДМФА и измеряют оптическую плотность при 540 нм ($l=5$ см). Градуировочный график линеен в интервале концентраций серебра 0,005-0,1 мг/л.

Определение серебра в фиксажных растворах

Предварительную обработку аликвотной части воды, содержащей не более 25 мкг Ag, проводят по описанной выше методике, затем к полученному раствору в мерной колбе емкостью 25 мл добавляют 2,5 мл 10^{-2} М ЭДТА, 2,5 мл 1%-ного раствора ДДС, 1 мл 2 М дибром-ПАДЭА, доводят объем смеси водой до метки, хорошо перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность при 600 нм относительно контрольного раствора реагента. Относительное стандартное отклонение 0,5%.

Определение магния в кислых почвах

Воздушно-сухую пробу измельченной почвы (2,00 г > 20 меш) помещают в коническую колбу емкостью 150 мл, добавляют 25 мл 1 М раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, содержащего 0,005 М раствор 1,2-диаминоциклогексантауксусной кислоты (R), и встряхивают колбу в течение 3 мин. Смесь фильтруют через сухой бумажный фильтр и 5 мл фильтрата разбавляют водой до 50 мл. К аликвотной части полученного раствора, содержащей ≤ 8 мкг Mg, последовательно при помешивании прибавляют 1 мл раствора триэаноламина (1:2), 2 мл буферного раствора с pH 7-8, 0,005 М по (R) и 0,01 М по CaCl_2 , 1,5 мл 0,2%-ного раствора ЦТМА в 95%-ном спирте, выдерживают 1 ч и измеряют оптическую плотность при 524 нм ($l=2$ см) относительно контрольного раствора. Градуировочный график линеен в интервале концентраций магния 0-8 мкг/25 мл. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,04.

Определение подвижных форм цинка в почвах

Навеску почвы (5 г) помещают в колбу емкостью 100 мл, добавляют 25 мл 0,05 М KCl и взбалтывают в течение 30 мин. После фильтрования 5 мл

почвенной вытяжки вносят в градуированную пробирку с притертой пробкой, добавляют 0,5 мл ПАР (10^{-3} М), 2 мл бикарбонатного буферного раствора (рН 9,7), 0,5 мл 0,01 М раствора ЦП, доводят объем водой до 10 мл и добавляют 10 мл хлороформа. Содержимое пробирки переносят в делительную воронку, встряхивают в течение 1 мин, экстракт отделяют и фотометрируют на ФЭК-5, (светофильтр №5). Градуировочный график линейен при содержании цинка от 0,1 до 2 мкг/10 мл экстракта.

Определение кадмия и цинка из одной пробы в сточных водах

Пробу сточной воды (1 мл), содержащую не более 20 мкг Cd или 12 мкг Zn, помещают в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 5 мл маскирующей смеси (200 мл 5%-ного раствора триэаноламина, 150 мл 10%-ного раствора KF, 50 мл 1%-ного раствора этилендиамина и 50 мл 0,2%-ного раствора гексаметафосфата натрия, разбавляют водой до 500 мл), 2 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М щелочного раствора ПАР, 5 мл боратного буферного раствора (0,05 М борат натрия и 0,05 М карбонат натрия), 7,5 мл смеси ПАВ (смешивают 200 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора ЦТМА и 100 мл $4 \cdot 10^{-3}$ М перегала O), доводят объем водой до метки, перемешивают и через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора при 505 нм ($l=1$ см) относительно контрольного раствора. Градуировочные графики линейны при содержании кадмия от 0 до 20 мкг и цинка от 0 до 12 мкг. Окраска раствора устойчива 18 часов.

Определение алюминия в природных водах

Отфильтрованную через мембранный фильтр (диаметр пор 0,4 мкм) пробу воды объемом до 100 мл с содержанием 1-10 мкг Al помещают в кварцевый стакан, подкисляют 2 мл 0,1 М HCl и упаривают до объема 10-20 мл. К остатку добавляют 100 или 200 мг $K_2S_2O_8$ и кипятят 8-10 мин. После охлаждения доводят объем бидистиллатом до 20 мл, добавляют 0,5 мл тиогликолевой кислоты (1:10) и нейтрализуют 1 М раствором аммиака по метиловому красному. Смесь подкисляют 0,1 М раствором HCl порциями по 0,03 мл, затем вновь подщелачивают 0,005 М раствором аммиака до ярко-желтой окраски индикатора, добавив избыток в 1-2 капли. Смесь в мерной колбе емкостью 25 мл разбавляют водой до 20 мл, вводят 1 мл раствора ХАЗ, 1 мл буферного раствора, доводят объем водой до метки и через 5-10 мин измеряют оптическую плотность на ФЭК-56 (светофильтр № 9) в кювете $l=1$ см относительно контрольного раствора.

Определение хрома в сточных водах и почвах

Определение хрома (VI)

Пробу сточной воды помещают в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 2 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М этанольного раствора о-НФФ, 1,2 мл смеси для маскирования мешающих ионов (2%-ный раствор KF, 0,02%-ный раствор ЦГДТУ и 1%-ный раствор тартрата калия-натрия), 5 мл буферного раствора pH 5,2 (0,1 М CH_3COOH и 0,1 М CH_3COONa) и 8 мл $5 \cdot 10^{-3}$ раствора ЦТМА. Раствор разбавляют до метки водой. Перемешивают нагревают при 50°C на водяной бане в течение 10 мин, охлаждают и измеряют плотность при 582 нм ($I=2$) относительно контрольного раствора. Хром (VI) можно определять в присутствии не более трехкратных количеств хрома (III).

Определение общего содержания хрома

Отбирают 25 мл сточной воды в стакан емкостью 100 мл, добавляют 1 мл 9 М H_2SO_4 и 2 капли 2%-ного раствора KMnO_4 . Смесь кипятят в течение 5 мин (если окраска KMnO_4 исчезает, добавляют избыток KMnO_4). Раствор охлаждают, добавляют 1 мл 20%-ного раствора мочевины, перемешивают и добавляют по каплям 2%-ный раствор NaNO_2 , встряхивают до исчезновения пурпурно-красной окраски. Доводят кислотность раствора до pH 6, переносят его в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят объем до метки водой. Отбирают аликвотную часть этого раствора и далее анализируют, как описано выше. Содержание хрома (III) находят по разности.

При определении хрома в почвах пробу кислотной вытяжки из почвы нейтрализуют, добавляют по каплям 10%-ный раствор NaOH до pH 7-8, и отделяют осадок гидроксидов железа и алюминия центрифугированием. Жидкость над осадком декантируют и подкисляют до pH 3-4 6 М раствором HCl . Переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят объем до метки. Отбирают аликвотную часть данного раствора и определяют хром, как описано выше. Градуировочный график линеен при содержании хрома (VI) в растворе до 0,2 мкг/мл. Окраска комплекса устойчива в течение 52 часов.

Определение молибдена в природных водах

Экстрагируют молибден α -бензоиноксимом в CHCl_3 , промывают объединенный экстракт 1,0-1,5 М раствором HCl , упаривают до пастообразного состояния, разрушают смесью (1:3) конц. HClO_4 и HNO_3 и упаривают до сухих солей. Соли растворяют в 10 мл воды, раствор помещают в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 10 мл буферного

раствора рН 1,0, 2 мл $4 \cdot 10^{-4}$ М раствора ПК, доводят объем до метки водой и переносят в делительную воронку. Через 5 мин проводят двукратную экстракцию образовавшегося комплекса $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором хлорида ДМДОДА в CH_2Cl_2 порциями по 5 мл. Объединенный экстракт фотометрируют при 600 нм. Градуировочный график линеен при содержании молибдена от 0,05 до 3 мкг/мл. Реагент при рН $\leq 1,5$ не экстрагируется.

Определение марганца в почвенных водах

К раствору, содержащему не более 50 мкг Mn, добавляют 10 мг аскорбината натрия, по 1 мл 20%-ного раствора триэтаноламина, буферного раствора с рН 9,2 (смесь 2 М растворов NH_3 и NH_4Cl) и 20%-ного раствора тритона X-100, 0,5 мл 5%-ного раствора KCN, 1 мл 0,1%-ного метанольного раствора ПАН-2, доводят объем водой до 25 мл и через 15 мин измеряют оптическую плотность при 562 нм. Относительное стандартное отклонение при определении 5-20 мкг/мл Mn 1,3-0,5%.

Определение железа в природных водах

Для определения железа к анализируемому раствору, содержащему ≤ 120 мкг Fe, добавляют 2 мл 2М HCl, 2 мл 0,2%-ного раствора тритона X-100, 2 мл $6,1 \cdot 10^{-3}$ М раствора ПДТК, устанавливают рН $1,0 \pm 0,05$ с помощью 0,5 М раствора NH_4OH (по рН-метру), доводят объем до 20 мл и через 40-45 мин измеряют оптическую плотность комплекса при 360 и 600 нм.

Определение чистоты веществ и технических материалов

Обнаружение следов хлоридов в чистых химических реактивах

В микропробирке 5-100 мг образца или, если необходимо, остаток после упаривания капли нейтрального или слабощелочного раствора смешивают с четырьмя каплями хромовой смеси. Необходимо иметь в виду, что нижняя часть пробирки должна быть сухой. Отверстие пробирки закрывают диском реагентной бумаги и затем погружают на $3/4$ в кипящую водяную баню. Через 1-4 мин бумага в зависимости от количества хлоридов окрашивается в более или менее интенсивный голубой цвет.

Реагенты: 1) Хромовая смесь; насыщенный раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте нагревают 30 мин на кипящей водяной бане для удаления следов хлора.

2) Бумага, обработанная раствором тиокетона Михлера. Беззольную фильтровальную бумагу погружают в 0,1%-ный раствор 4,4'-бис-(диметиламино)-тиобензофенона в бензоле и затем сушат на воздухе. Бумага устойчива, если ее хранить в темноте.

Методика позволяет обнаруживать 0,0005% хлора в 100 мг растворимых в воде солей; для обнаружения 0,001-0,003% достаточно 50 мг, а для обнаружения 0,02% – 5 мг образца. Хлор можно обнаружить в пяти каплях концентрированной серной кислоты, содержащей 0,00006% хлоридов.

Обнаружение хлоридов и бромидов на корродированной поверхности металла

Кусочек фильтровальной бумаги, смоченной 0,25 М. раствором AgNO_3 в 0,1 М HNO_3 , прижимают к поверхности металла и покрывают полиэтиленовой пленкой. Спустя 5 мин бумагу снимают и изучают при ультрафиолетовом облучении или при сильном солнечном освещении; окрашивание бумаги в красный, пурпурный или серый цвет указывает на присутствие Cl^- или Br^- . Определению мешают ионы, образующие окрашенные соли серебра, т. е. сульфиды, хроматы и арсенаты. Фториды и иодаты в этих условиях не взаимодействуют с серебром и не мешают обнаружению хлоридов и бромидов.

Обнаружение хрома в горных породах

В агатовой ступке растирают кусочек породы размером с булавочную головку в тонкий порошок и смешивают со смесью равных частей карбоната натрия-калия и перекиси натрия (или со смесью карбоната натрия-калия и хлората калия). Смесью солей берут в четыре раза больше породы по объему. До получившейся смеси касаются один-два раза нагретой до красного каления платиновой проволокой; при этом образуется достаточное количество плава, в котором весь хром окисляется до хромата. Плава охлаждают, помещают на капельную пластинку и растворяют в одной-двух каплях серной кислоты (1:1) и добавляют к раствору каплю 1%-ного раствора дифенилкарбазида. В зависимости от содержания хрома раствор окрашивается в цвета от розового до фиолетового. В присутствии очень небольших количеств хрома необходимо провести холостой опыт.

Обнаружение малых количеств меди в фармацевтических препаратах и пищевых продуктах

В небольшом (5 мл) фарфоровом тигле озоляют ~0,2-1 г образца, обрабатывают двумя каплями азотной кислоты и прокаливают до полного сгорания углерода. К остатку добавляют каплю концентрированной соляной кислоты, упаривают досуха, снова добавляют каплю соляной кислоты, слегка нагревают и затем разбавляют 2 мл воды. Полученный раствор переносят в пробирку, добавляют ~50 мг фторида аммония для маскирования железа, которое почти всегда присутствует в пробе. На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора, каплю 10%-ного раствора бензидина в этилацетате и каплю насыщенного раствора KBr. Появляется синее пятно.

Обнаружение йода в минеральной воде и морской воде

I. В небольшой микропробирке упаривают каплю анализируемой воды вместе с $MgCO_3$ досуха и остаток прокаливают. К остатку добавляют одну-две капли дистиллированной воды, фильтруют и полученный прозрачный раствор помещают в углубление капельной пластинки и добавляют раствор реактива. Появление голубого окрашивания свидетельствует о присутствии йода.

II. В пробирку, содержащую 5 мл дистиллированной воды, добавляют каплю анализируемой морской воды и по капле растворов реагентов. В присутствии йода раствор окрашивается в синий цвет.

Реагенты: 1) Раствор тетраоснования. Реагент, взятый в избытке, растворяют в 1 н. уксусной кислоте, нагревают на водяной бане и фильтруют. Некоторое количество реагента может выпасть в осадок, но отфильтровывать его нет необходимости.

Обнаружение окиси кальция в магнезите

На часовом стекле образец смачивают несколькими каплями 0,3 н. раствора лимоннокислого аммония и затем на образец наносят каплю раствора тимолфталейна. Через несколько секунд вкрапления CaO становятся голубыми, в то время как MgO и $CaCO_3$ остаются без изменения. Методика позволяет также отличить CaO от $CaCO_3$.

Обнаружение марганца в минералах и горных породах

В небольшой пробирке несколько миллиграммов измельченного в порошок образца несколько минут нагревают открытым пламенем с несколькими сотыми грамма персульфата калия. После охлаждения добавляют две-три капли 2 н. серной кислоты, немного твердого сульфата серебра и нагревают смесь до кипения. К горячему раствору добавляют несколько сотых грамма персульфата калия. В зависимости от содержания марганца раствор окрашивается в более или менее интенсивный фиолетовый цвет.

Обнаружение кремниевой кислоты в минералах

В маленьком платиновом тигле небольшое количество образца смешивают с несколькими миллиграммами фторида кальция. К смеси добавляют две капли концентрированной серной кислоты и закрывают тигель фильтровальной бумагой, на которую предварительно наносят каплю раствора молибдата аммония. Тигель нагревают на микрогорелке ~1 мин и охлаждают 3-5 мин. Затем пятно молибдата аммония обрабатывают каплей бензидина и проявляют над аммиаком. Породы, содержащие карбонаты и сульфиды, необходимо перед исследованием прокалить для предотвращения вспенивания (выделение двуокиси углерода) и восстановления молибдата сероводородом.

Обнаружение двуокиси олова в минералах и пигментах

В небольшой микропробирке измельченный в порошок образец смешивают с несколькими сотыми грамма хлорида аммония и тонкогранулированного металлического магния. Пробирку нагревают на небольшом пламени до тех пор, пока хлорид аммония полностью не возгонится с образованием кольца на уровне 1-2 см выше дна пробирки. Пробирку охлаждают и в отверстие вводят ватный тампон, который смачивают несколькими каплями раствора молибденового реагента. Затем тампон стеклянной палочкой проталкивают в пробирку до соприкосновения с сублиматом. В зависимости от количества хлорида олова (II) тампон сразу же или через 1-2 мин окрашивается в синий цвет. В случае нечеткой реакции желательнее пробирку нагреть в кипящей воде для повышения скорости окрашивания. При исследовании касситерита, который в основном или полностью состоит из двуокиси олова, для положительной реакции достаточно менее 1 мг образца. Методику можно также использовать для

обнаружения олова в сульфидных минералах, если их предварительно прокалить в присутствии воздуха для перевода полностью или частично сульфида олова в двуокись олова.

Реагент: К 2%-ному желтому раствору фосформолибденовой кислоты в воде при энергичном перемешивании добавляют небольшими порциями твердый ацетат аммония до образования бесцветного раствора. Появление слабой взвеси не снижает качество реагента. Раствор реагента устойчив несколько суток.

Органические реагенты в органическом анализе

Определение первичных ароматических аминов с применением 4-аминосалициловой кислоты (ПАСК)

К анализируемому раствору амина добавляют раствор натриевой соли реагента и NaNO_2 в кислой среде, при этом образуются две соли диазония. Соль диазония, полученная из 4-аминосалициловой кислоты мало устойчива, она быстро разлагается, в результате чего в растворе появляется резорциловая кислота:

Последняя вступает в реакцию с солью диазония, полученной из определяемого амина:

Способ предложен для определения анилина, 4-аминобензойной кислоты, 4-аминогипиуровой кислоты, 4-аминобензолсульфамида

Для проведения определения 2 мл водного раствора ариламина смешивают с 1 мл 0,1%-ного водного раствора натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты (ПАСК). Охлаждают до 0°C , добавляют 0,5 мл 1%-ного раствора NaNO_2 и 1 мл 10%-ной серной кислоты. Спустя 3 мин вводят 2 мл 20%-ного раствора Na_2CO_3 еще через 15 мин разбавляют водой до объема 10 мл и измеряют оптическую плотность при 425 нм.

Определение анилина

1. Подкисляют 25 мл водного раствора, содержащего 6-100 мкг анилина, 1 мл 1 н. хлористоводородной кислоты и добавляют 5 мл 2%-ного раствора NaNO_2 . Через 30 мин вводят 1 г мочевины и еще через 5-10 мин добавляют 6 мл 2%-ного раствора NaHCO_3 и 4 мл 1%-ного раствора фенола. Колбу с раствором помещают на 5 мин в баню с температурой 50°C , охлаждают до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность желтого раствора при 460-470 нм.

2. Отбирают 25 мл анализируемого раствора, содержащего 2-80 мкг анилина, подкисляют 1 мл 1 н. хлористоводородной кислоты и добавляют 5 мл 2%-ного раствора NaNO_2 . Через 30 мин добавляют мочевины и раствор NaHCO_3 , как и в предыдущем варианте, вводят 0,2 мл 0,5%-ного раствора 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты (Н-кислота), разбавляют водой до объема 50 мл и измеряют оптическую плотность красного раствора при 600 нм.

Определение сульфаниламидов

1. Навеску анализируемого вещества растворяют в 10%-ной хлористоводородной кислоте, разбавляют водой с таким расчетом, чтобы в 1 мл раствора содержалось около 0,1 мг сульфаниламида. Смешивают 1 мл полученного раствора с 1 мл 10%-ной хлористоводородной кислоты и 1 мл свежеприготовленного 0,1%-ного раствора NaNO_2 . Через 3 мин добавляют 1 мл 0,5%-ного раствора сульфамината аммония, 1 мл этилового спирта и 1 мл 0,3%-ного водного раствора дигидрохлорида N-(1-нафтил)этилендиамина, разбавляют водой до объема 25 мл и измеряют оптическую плотность при 550 нм.

2. Смешивают 1-10 мл раствора, содержащего 0,03-0,3 мг сульфаниламида с 2,5 мл 10%-ной хлористоводородной кислоты, охлаждают до 0°C и добавляют 5 мл 0,5%-ного раствора NaNO_2 . Через 5 мин добавляют 1 г мочевины и еще через 10-15 мин вводят 1 мл 0,5%-ного раствора тимола в 10%-ном растворе NaOH и 5 мл 10%-ного раствора NaOH. Выжидают 10 мин, разбавляют водой до объема 100 мл и измеряют оптическую плотность оранжево-желтого раствора при 470 нм. Таким же способом определяют прокаин, новокаин, бензокаин, хлорпрокаин.

Определение ацетанилида

Навеску, содержащую 1-100 мг ацетанилида, обрабатывают 20 мл 12,5%-ной хлористоводородной кислоты и нагревают 5 мин с обратным холодильником при 100°C. Для быстрого охлаждения вводят через холодильник около 50 мл воды, нейтрализуют 20 мл 15%-ного раствора NaOH и разбавляют водой до объема 100 мл. Смешивают 10 мл полученного раствора с 5 мл 0,5%-ного раствора NaNO_2 и 5 мл 0,1 н. хлористоводородной кислоты, через 3 мин добавляют 5 мл 0,1%-ного раствора тимола в 1,5%-ном растворе NaOH и еще через 2 мин измеряют оптическую плотность оранжевого раствора при 470-500 нм.

В маленькой пробирке растворяют несколько кристаллов или одну каплю вещества в 1 мл воды или хлороформе. Встряхивая, добавляют 1 каплю 1%-ного водного раствора FeCl_3 . В присутствии фенольного гидроксила тотчас же появляется интенсивная окраска. Енолы в этих условиях дают лишь слабое окрашивание.

Определение метилэтилкетона в ацетоне

Смешивают 5 мл водного раствора, содержащего не более 0,25 г смеси обоих кетонов, с 5 мл 70%-ного раствора КОН и 1 мл раствора реактива. Через 20 мин окраску полученного раствора сравнивают с окраской серии растворов, обработанных одновременно таким же способом и содержащих от 0,25 до 1,5 мг метилэтилкетона в 5 мл 5%-ного раствора ацетона. В процессе реакции из метилэтилкетона быстро образуется азосоединение красного цвета; ацетон реагирует медленно с образованием продукта желтого цвета. По этой методике можно определять до 0,05% примеси метилэтилкетона в ацетоне.

Реактив: смешивают 10 мл 1,5%-ного раствора 4-аминобензойной кислоты в разбавленной хлористоводородной кислоте (1:20) с 2 мл 10%-ного раствора NaNO_2 .

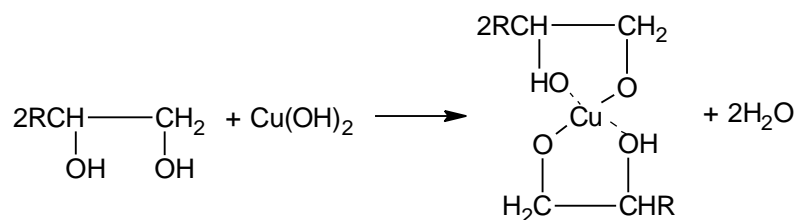
Определение примеси этилового спирта в метиловом спирте

К 3 мл анализируемого метилового спирта прибавляют 1 мл реактива и 1 мл смеси равных объемов 50%-ных растворов КОН и CH_3COOK . Через 15 мин оптическую плотность красного раствора измеряют при 500 нм ($\epsilon=80$). Метод позволяет определять не менее 0,05% примеси этилового спирта в метиловом спирте.

Реактив: смешивают 10 объемов 1,5%-ного раствора антралиловой кислоты в 5%-ной хлористоводородной кислоте с 1 объемом 10%-ного раствора NaNO_2 . Аналогичный метод рекомендуется для определения этиленхлоргидрина.

Определение гликолей и полиатомных спиртов

Большинство полиатомных спиртов, содержащих оксигруппы у соседних атомов углерода, образуют хелатированные гликоляты меди, растворимые в воде и окрашенные в ярко-синий цвет:



Гликоляты устойчивы в щелочной среде, но разлагаются на исходные соединения (соли меди и гликоли) в кислой среде.

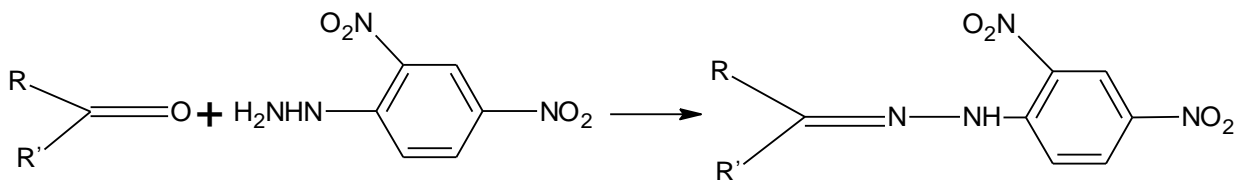
В маленькую пробирку наливают 10 капель 3%-ного раствора CuSO_4 и 1 мл 5%-ного раствора едкого натра. К смеси быстро добавляют три капли исследуемого раствора. Если в нем присутствует полиатомный спирт, голубой осадок свежевыпавшей гидроокиси меди растворяется и раствор принимает интенсивную синюю окраску. Таким же образом ведет себя α -аминокислоты и α -аминоспирты.

Определение формальдегида

Смешивают 0,5 мл раствора, содержащего не более 15 мкг формальдегида, с 0,5 мл изопропилового спирта и 0,5 мл 7,5%-ного водного раствора гидрохлорида фенилгидразина. Через 10 мин вводят 0,3 мл 5%-ного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ еще через несколько минут – 2 мл 10%-ного раствора NaOH и разбавляют водой до объема 25 мл. Оптическую плотность оранжево-красного раствора измеряют при 520 нм ($\epsilon=2,1 \cdot 10^4$). Фенол, метиловый спирт и муравьиная кислота определению не мешают. Если выполнять реакцию при кипячении, то окислителем может служить кислород воздуха. Такой же способ рекомендуется для определения глиоксалевой кислоты.

Определение карбонильной группы с 2,4-динитрофенилгидразином

Наиболее общая реакция на альдегиды и кетоны — образование 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ):



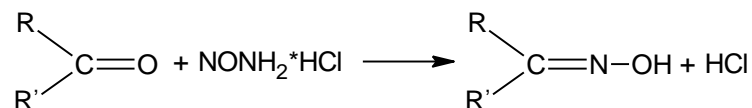
Образующиеся ДНФГ обычно плохо растворимы и выделяются в виде ярко-желтых или красных осадков.

В маленькую пробирку к 2 мл 2%-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 20%-ной хлорной или уксусной кислоте, добавляют раствор 0,02 г исследуемого вещества в 0,2 мл этанола. Смесь

нагревают на кипящей водяной бане и оставляют охлаждаться. 2,4-динитрофенилгидразон выпадает в виде желтых кристаллов или хлопьев.

Определение карбонильной группы с солянокислым гидроксиламином

Реакция гидроксиламина с пространственно незатрудненной карбоксильной группой также является весьма общей:

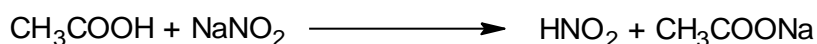


Так как солянокислый гидроксиламин обладает практически нейтральной реакцией, а образующийся оксим не является сильным основанием, то ход реакции легко контролировать по увеличению кислотности среды за счет выделения хлористого водорода.

К 2 мл 3%-ного раствора солянокислого гидроксиламина в маленькой пробирке раствор 0,1 г исследуемого вещества в 0,5 мл этанола. Нагревают смесь на водяной бане. Добавляют одну каплю раствора метилового оранжевого. Если исследуемое вещество содержит карбонильную группу, наблюдается отчетливое покраснение индикатора. Реакции мешают карбоновые кислоты, реагирующие с гидроксиламином. В их отсутствии легко убедиться, проверив исследуемый раствор на лакмус.

Определение кислот

При действии органических кислот на нитрит натрия выделяется эквивалентное количество азотистой кислоты, например:

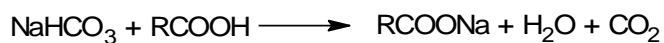


Азотистую кислоту определяют по реакции Грисса.

Смешивают 1 мл исследуемого раствора кислоты с 0,1 мл 2%-ного ацетонового раствора сульфаниламида и 0,1 мл 2%-ного водного раствора NaNO_2 , затем вводят 0,1 мл 2%-ного ацетонового раствора 1-нафтиламина. Жидкость нагревают 5 мин при 70°C , после охлаждения добавляют 5 мл воды и 2 мл этилового спирта. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют при 475 нм. Таким способом можно определять муравьиную, уксусную, пропионовую, бензойную и другие кислоты. Минеральные кислоты дают такую же реакцию.

Определение карбоксильной группы с гидрокарбонатом натрия

Карбоновые кислоты вытесняют из гидрокарбоната натрия двуокись углерода:



В маленькую пробирку наливают 2 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия и 0,2 мл 50%-ного исследуемого раствора в спирте или воде. При наличии кислоты выделяются пузырьки CO_2 .

Образование нерастворимых солей

Как правило, свинцовые и серебряные соли карбоновых кислот сложного строения плохо растворимы в воде и выпадают в виде белых осадков.

Исследуемый раствор (около 1 мл) осторожно нейтрализуют 5%-ным раствором едкого натра до pH 7-8 по универсальной индикаторной бумажке. Добавляют несколько капель концентрированного водного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или AgNO_3 . При наличии карбоновой кислоты мгновенно выпадает объемистый белый осадок. В случае нитрата серебра осадок быстро темнеет на свету.

Производные карбоновых кислот обычно определяют, переводя их предварительно в карбоновые кислоты.

Определение хлороформа

Смешивают 5 мл водного раствора, содержащего 2-40 мкг хлороформа, с 5 мл пиридина и 10 мл 40%-ного раствора NaOH . Смесь выдерживают 15 мин при 70°C , после чего охлаждают до 20°C . Водный слой отделяют, и красный пиридиновый слой разбавляют водой до объема 10 мл и измеряют оптическую плотность при 366 нм. Таким же способом определяют концентрацию хлораля и трихлоруксусной кислоты.

Определение пиридина

Подщелачивают 5 мл воды, насыщенной диэтиловым эфиром, двумя каплями 20%-ного раствора KOH , добавляют 2,5 мл хлороформа и 10 мл исследуемого водного раствора, содержащего 10-100 мг пиридина. Смесь нагревают при 75°C для удаления избытка хлороформа. Оставшийся водный слой желтого цвета разбавляют водой до объема 15 мл и измеряют оптическую плотность при 520 нм.

Определение фурфурола в этиловом спирте

К 1 мл анализируемого 96%-ного этилового спирта прибавляют 3 мл 50%-ного чистого этилового спирта, охлаждают до 12-15°C, добавляют 2 мл перегнанного анилина и 0,5 мл хлористоводородной кислоты (пл. 1,12), встряхивают и оставляют на 15 мин под проточной водопроводной водой. Оптическую плотность измеряют, используя синий светофильтр, по отношению к 50%-ному раствору этилового спирта.

Светопоглощение растворов, содержащих продукты взаимодействия фурфурола и анилина, не подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера, однако удовлетворительное определение возможно. Эти методики позволяют определять фурфурол в присутствии оксиметил фурфурола.

Определение высокомолекулярных алифатических кислот

В делительную воронку помещают 50 мл дистиллированной воды, 10 мл смеси равных объемов 0,05 М раствора тетрабората натрия и 0,1 н. раствора NaOH и вводят 5 мл 0,025%-ного водного раствора метиленового синего. Полученную смесь взбалтывают 30 с с 10 мл хлороформа. Слой хлороформа удаляют, экстракцию повторяют с новой порцией хлороформа, которую также удаляют. К подготовленному таким образом раствору добавляют 50 мл анализируемой речной или сточной воды, содержащей 50-100 мкг исследуемой кислоты (анионного поверхностно-активного вещества), и взбалтывают 1 мин с 15 мл хлороформа. Слой хлороформа фильтруют через вату в мерную колбу емкостью 50 мл. Экстракцию повторяют еще 2 раза. Экстракты объединяют, разбавляют хлороформом до метки и измеряют оптическую плотность при 650 нм.

Таким же способом определяют алкилбензолсульфонаты, $R-C_6H_4SO_3Na$ и высокомолекулярные алкилсульфонаты, $R-SO_3Na$.

Определение высших спиртов

Действием хлорсульфоновой кислоты в пиридиновой среде из высших спиртов получают соответствующие алкилсерные кислоты, $R-OSO_3H$, которые образуют экстрагируемые ионные ассоциаты с метиленовым синим. Смешивают 1 мл исследуемого раствора с 1 мл пиридина, охлаждают до 0°C и добавляют 0,1 мл хлорсульфоновой кислоты. Жидкость нагревают 2,5 ч при 70°C. После охлаждения добавляют 55 мл воды, 10 мл хлороформа и 5 мл 0,01%-ного раствора метиленового синего, подкисленного серной кислотой. Взбалтывают 5 мин и измеряют оптическую плотность зеленовато-

синего экстракта при 650 нм. Таким способом определяют лауриловый и цетиловый спирты, 12-оксистеариновую и 12,13-диоксиолеиновую кислоты.

Определение пентахлорфенола

Смешивают 5 мл исследуемого раствора, содержащего 1-5 мкг пентахлорфенола, с 1 мл реактива и экстрагируют 5 мл хлороформа. Оптическую плотность синего экстракта измеряют при 600-640 нм.

Реактив: смесь равных объемов 0,02%-ного раствора метиленового синего и насыщенного раствора бикарбоната натрия предварительно встряхивают с несколькими порциями хлороформа до получения бесцветного экстракта.

Определение октадециламина

Смешивают 10 мл водного раствора, содержащего 10-100 мкг октадециламина, с 0,5 мл 2%-ного раствора бромкрезолового зеленого и экстрагируют 5 мл хлороформа. Желтую окраску слоя хлороформа сравнивают с окраской стандартных растворов. При добавлении к желтому хлороформному экстракту раствора триэтанолamina в этиловом спирте появляется синяя окраска, оптическую плотность раствора измеряют при 630 нм. Аналогичным способом определяют эфедрин и метилэфедрин.

Определение алифатических аминов

Раствор пикриновой кислоты в сухом толуоле почти бесцветен, но растворы пикратов алифатических аминов, особенно первичных аминов, окрашены в желтый цвет. Это обстоятельство использовано для определения в сточных водах алифатических аминов с общей формулой $C_{14}H_{29}NH_2$. Подкисляют 500 мл воды, содержащей 0,01-0,4 мг смеси высокомолекулярных аминов, 25 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и отгоняют с водяным паром, собирая около 500 мл отгона. При этом из пробы удаляются летучие органические соединения. К остатку добавляют 50%-ный раствор NaOH до сильнощелочной реакции, насыщают хлоридом натрия и экстрагируют амины диэтиловым эфиром (3 раза порциями по 20 мл). Эфирные экстракты сушат безводным Na_2SO_4 и пропускают затем через сухой фильтр. Эфир отгоняют, а остаток растворяют в 2-3 мл сухого толуола, добавляют 5 мл 0,02%-ного раствора пикриновой кислоты в толуоле и разбавляют толуолом до объема 10 мл. Оптическую плотность желтого раствора измеряют при 413 нм. Молярный коэффициент поглощения продуктов реакции в толуоле равен $3,5 \cdot 10^3$.

Определение первичных алифатических аминов

Навеску, содержащую не более 1,5 мкмоль первичного алифатического амина или его ацетата, растворяют в 17 мл хлороформа, добавляют 3 мл 2%-ного раствора уксусной кислоты в хлороформе и вводят 1 мл 5%-ного раствора салицилового альдегида в хлороформе. Нагревают 20 мин при 30°C, охлаждают и оптическую плотность желтого раствора измеряют при 410 нм. Таким способом определяют гексадециламин, дециламин, додециламин, октадециламин, октиламин, тетрадециламин. ϵ_{410} соответствующих оснований Шиффа составляет приблизительно 200.

Реакция с салициловым альдегидом используется также для определения сульфаниламидов.

Определение аминов в природных водах

В 250 мл исследуемой воды растворяют 70 г NaOH и отгоняют амины с водяным паром. Собирают 150-160 мл отгона в приемник, содержащий 15 мл 1 н. хлористоводородной кислоты, добавляют 0,5 мл 0,1 н. H₂SO₄ и выпаривают досуха. Остаток (сульфаты оснований) растворяют в 5 мл нитратного буферного раствора с рН=3,5. Смешивают 2 мл этого раствора с 0,5 мл 0,1%-ного раствора бромкрезолового пурпурового в этиловом спирте и взбалтывают 2 мин с 4 мл хлороформа. Смесь центрифугируют 15 мин для более полного разделения фаз, отбирают 3,5 мл хлороформного экстракта, добавляют 0,5 мл чистого хлороформа и оптическую плотность желтого раствора измеряют при 410 нм.

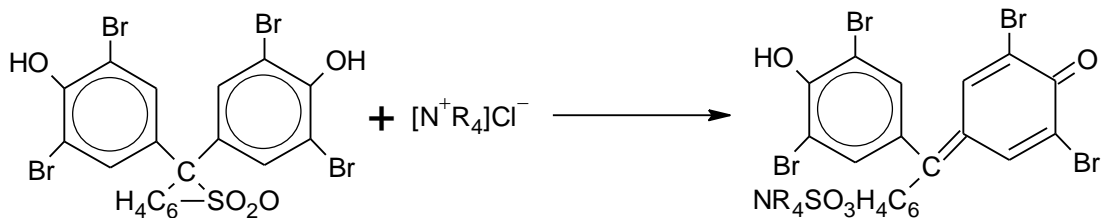
По этой методике можно определять 0,2-0,6 мкг аминного азота в 250 мл воды. Таким же способом определяют анилин, N,N-дибутиланилин, диэтиламин, N,N-диэтиланилин, нафтамин, пиперидин, пиридин, толуидины, триэтиламин, хинолин и другие амины. Не реагируют N,N-дибензиламин, дифениламин.

Определение третичных аминов по реакции с лимонной кислотой и уксусным ангидридом

Каплю раствора (2 г лимонной кислоты в 100 мл уксусного ангидрида) смешивают с кристалликом или каплей исследуемого вещества. Нагревают смесь на кипящей водяной бане. При наличии третичных аминов возникает пурпурно-красная окраска. Химизм процесса не установлен.

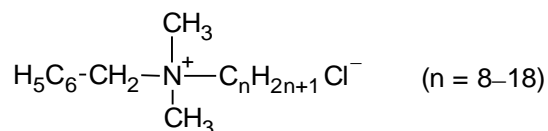
Определение солей четырехзамещенного аммония

Соли четырехзамещенного аммония и третичные амины в щелочной среде образуют с бромфеноловым синим окрашенные соли, экстрагируемые органическими растворителями:



Сам бромфеноловый синий в этих условиях не экстрагируется. Метод пригоден для определения относительно больших количеств органических оснований. В качестве реактива применяют другие сульфоталеины, например, бромтимоловый синий, бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпурный.

Определение хлорида алкилбензилдиметиламмония с общей формулой:



I. Смешивают 2 мл раствора, содержащего около 0,2 г исследуемого вещества, с 2 мл 10%-ного раствора Na₂CO₃ и 1 мл 0,04%-ного водного раствора бромфенолового синего. После разбавления водой до объема 50 мл экстрагируют 10 мл бензола или дихлорэтилена. Слой органического растворителя отделяют, взбалтывают с 0,5-1 г безводного Na₂SO₄, Синий экстракт декантируют и измеряют оптическую плотность при 645 нм.

Таким же способом определяют атропин, лупинин, никотин, резерпин, спартеин, стрихнин, хлорид цетилпиридиния, хинин и некоторые другие основания.

В варианте этого метода к раствору продукта реакции прибавляют раствор NaOH и взбалтывают. Продукт реакции разлагается с образованием натриевой соли бромфенолового синего, которая реэкстрагируется в щелочной раствор. Оптическую плотность синего щелочного экстракта измеряют при 615 нм.

II. Смешивают 5 мл водного раствора, содержащего около 2 мкмоль соли четырехзамещенного аммония, с 1 мл 0,15%-ного раствора бромтимолового синего в 0,15%-ном растворе Na₂CO₃, добавляют 20 мл буферного раствора и взбалтывают 2 мин с 20 мл хлороформа. Органический слой отделяют, а экстракцию повторяют еще 2 раза. Экстракты декантируют

через стеклянную вату, добавляют 25 мл раствора борной кислоты, разбавляют хлороформом до объема 100 мл и измеряют оптическую плотность при 420 нм.

Приготовление буферного раствора: готовят смесь 5 мл 2,1%-ного раствора лимонной кислоты и 92,5 мл 7,2%-ного раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Раствор борной кислоты: растворяют 5 г кислоты в этиловом спирте, добавляют 20 мл воды и спирт до объема 250 мл.

III. Способ предложен для определения хлорида (или бромида) додецилпиридиния и хлорида гексадецилтриметиламмония (катионные поверхностно-активные вещества). Смешивают 40 мл исследуемого раствора с 1 мл 0,1%-ного раствора пикриновой кислоты в 0,002 н. растворе NaOH, взбалтывают 5 мин с 20 мл чистого 1,2-дихлорэтана. Часть экстракта центрифугируют и измеряют оптическую плотность при 375 нм.

IV.1. К 5 мл исследуемого водного раствора, содержащего 0,15-0,35 мг соли четырехзамещенного аммония, прибавляют 1,5 мл насыщенного раствора Na_2CO_3 и 1 мл реактива. Жидкость охлаждают льдом и выпавший осадок через 30 мин отсасывают через стеклянный фильтр № 4 и промывают возможно меньшим объемом ледяной воды. Осадок на фильтре растворяют в ацетоне, раствор разбавляют ацетоном до объема 10 мл и измеряют оптическую плотность при 415-430 нм.

Метод применяется для определения солей тетраэтиламмония, холина, ацетилхолина.

Реагент: встряхивают 1,2 г дипикриламина и 0,5 г окиси магния а течение 15-20 мин с 40 мл воды и на следующий день фильтруют.

IV.2. К 5 мл водного раствора, содержащего 0,05-0,5 мг соли четырёхзамещенного аммония, прибавляют 5 мл 0,01%-ного раствора дипикриламина в хлористом метиле и 2 мл 10 н. раствора NaOH и сильно взбалтывают в течение 10 с. Органический слой отделяют, а водный экстрагируют до получения бесцветного экстракта. Экстракты объединяют, разбавляют хлористым метилом до объема 50 мл, добавляют 5 мг иодида тетрабутиламмония и измеряют оптическую плотность при 420 нм. Таким способом определяют содержание солей тетраалкиламмония, атропина, гоматропина.

Для определения органических оснований, кроме указанных реактивов, применяются также многие другие кислотные красители, например метиловый красный, ализаринсульфокислый натрий, бенгальский розовый, бромкрезоловый красный, оранжевый II, тимоловый синий, феноловый красный, эритрозиин, эриохром черный, иодфеноловый голубой, дитизон.

Определение алкилсульфатов натрия

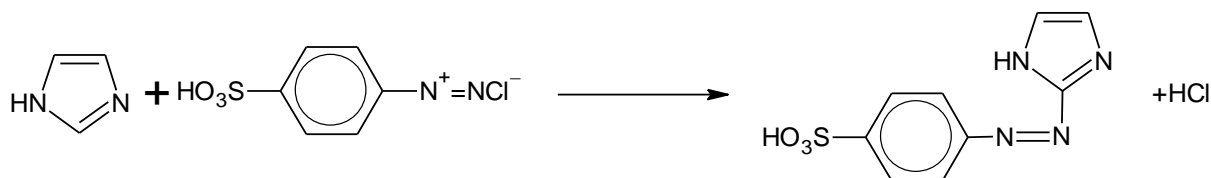
Смешивают 4 мл исследуемого раствора алкилсульфата $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$ ($n \geq 8$), приготовленного на фосфатном буферном растворе ($pH=6,1$), с 1 мл $4 \cdot 10^{-4}$ М раствора гидрохлорида розанилина в таком же буферном растворе и взбалтывают 50 мин с 5 мл смеси равных объемов хлороформа и этилацетата (или только с 5 мл хлороформа). После центрифугирования органический слой отделяют и измеряют оптическую плотность при 540 нм. Метод позволяет определять не менее 0,02 мкмоль указанных кислот в 4 мл раствора.

Определение лаурилсульфата

К 5 мл раствора, содержащего 0,02-0,5 мг лаурилсульфата $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ прибавляют 1 мл буферного раствора ($pH = 5$), встряхивают 1 мин с 2 мл 0,01 М водного раствора нейтрального красного, добавляют 10 мл 1,2-дихлорэтана и снова встряхивают. После центрифугирования слой 1,2-дихлорэтана отделяют и измеряют оптическую плотность при 530 нм.

Определение имидазола и его производных

Имидазол и его производные (гистидин, гистамин, ксантин) способны сочетаться с солями диазония. В реакцию вступает подвижный водород СН-группы, расположенной между двумя атомами азота:

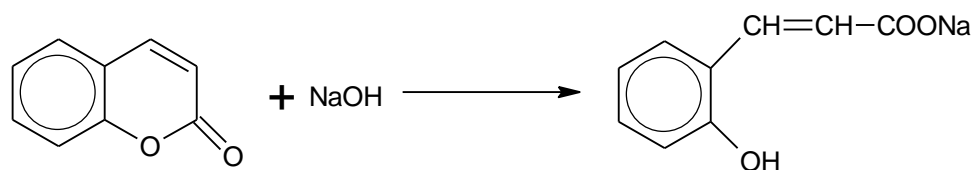


К 5 мл 10%-ного раствора трихлоруксусной кислоты прибавляют по каплям при перемешивании 5 мл сыворотки крови, исследуемой на содержание гистидина и гистамина, и центрифугируют для отделения выпавших в осадок белков. Смешивают 2 мл прозрачного центрифугата с 1 мл насыщенного раствора Na_2CO_3 и 0,5 мл свежеприготовленного реактива и разбавляют 50%-ным раствором этилового спирта до объема 5 мл. Оптическую плотность розового раствора измеряют при 485-496 нм. Метод позволяет определять 5-25 мкг гистамина в 5 мл сыворотки.

Приготовление реактива: растворяют 0,5 г сульфаниловой кислоты в 100 мл 5%-ной H_2SO_4 . Затем 1 объем этого раствора смешивают с 2 объемами 0,5%-го раствора $NaNO_2$.

Определение кумарина

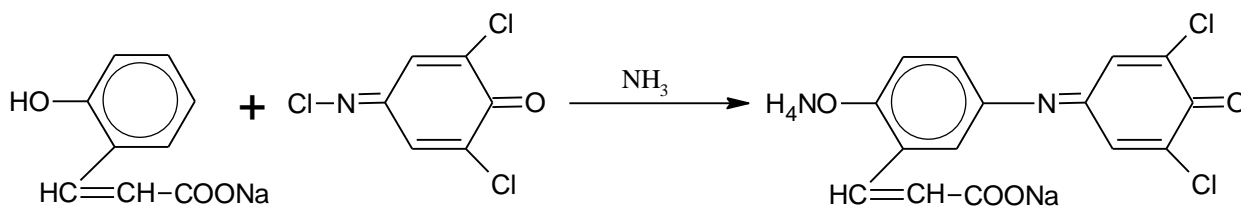
При гидролизе кумарина образуется соль кумаровой кислоты:



Кумаровая кислота, как соединение с фенольной группой, способна сочетаться с солями диазония, на чем основано фотометрическое определение кумарина в ванильном экстракте.

I. Разбавляют смесь 12,5 мл ванильного экстракта и 0,5 г K_2SO_4 водой до объема почти 100 мл и перегоняют с водным паром при пониженном давлении (около 140 мм рт. ст.). После получения 100 мл отгона в перегонную колбу вводят 100 мл воды и снова отгоняют около 100 мл жидкости. Отгоны объединяют и разбавляют водой до объема 1 л. Смешивают 20 мл полученного раствора с 5 мл 2%-ного раствора Na_2CO_3 , выдерживают 10 мин при $100^\circ C$, охлаждают и добавляют 5 мл охлажденного раствора диазотированного 4-нитроанилина. Разбавляют водой до объема 50 мл и сравнивают окраску полученного раствора с окраской серии стандартных растворов, содержащих 0,1-1 мг кумарина в 50 мл раствора. Аналогичный способ определения кумарина основан на сочетании с диазотированной сульфаниловой кислотой.

Соль кумариновой кислоты реагирует с 2,6-дихлорхинонхлориминном, образуя соответствующий индофенол:



II. Смешивают 1 мл раствора в изопропиловом спирте, содержащего не менее 0,1 мг кумарина, с 1 мл 0,8%-ного раствора $NaOH$ и выдерживают 5 мин при $100^\circ C$. Затем добавляют 2,2 мл 1,5%-ного раствора NH_4Cl (при взаимодействии с $NaOH$ образуется NH_3), 3 мл 0,1%-ного раствора реактива Гиббса в диоксане и разбавляют водой до объема 100 мл. Оптическую плотность синего раствора измеряют при 605 нм.

Общая реакция на углеводы с α -нафтолом (реакция Молиша)

При действии серной кислоты на самые различные углеводы (кроме моносахаридов) первоначально идет гидролиз. Образующийся моносахарид

конденсируется в 5-оксиметилфурфурол. Последний конденсируется с двумя молекулами α -нафтола в хиноидную структуру, подвергающуюся сульфированию. Образуется ярко окрашенное красно-фиолетовое соединение хиноидного типа.

В 1 мл воды вносят примерно 0,01 г углевода (или сырья, содержащего углевод) и 2 капли свежеприготовленного 10%-ного спиртового раствора α -нафтола. Смесь слегка мутнеет из-за выпадения α -нафтола. Осторожно из маленькой пипетки по стенке пробирки приливают 1 мл концентрированной H_2SO_4 так, чтобы она опустилась на дно, не смешиваясь с водным слоем. При наличии в исследуемом веществе углеводов на границе слоев появляется красно-фиолетовое кольцо. Реакция очень чувствительна, и необходимо следить, чтобы в реакционную смесь не попали углеводные загрязнения.

Взаимодействие сахаров с солями двухвалентной меди в щелочном растворе (реакция Троммера)

В 2 мл 2%-ного раствора моно- или дисахарида вливают 1 мл 2 н. Раствора NaOH и 2 капли 5%-ного раствора $CuSO_4$. Выпадающая гидроксид медь быстро растворяется в темно-синий раствор за счет возникновения хелатов меди по расположенным рядом оксигруппам. Медленно нагревают верхнюю часть пробирки в пламени горелки до начала кипения. В присутствии восстанавливающих (глюкоза) сахаров синий цвет исчезает, выделяется желтый или красно-коричневый осадок; если сахара невосстанавливающие (сахароза), то изменения окраски не происходит.

Список литературы

1. Ф. Файгель, В. Ангер Капельный анализ неорганических веществ. М; Мир. 1976. Т. 1 и 2
2. Н.Д. Черонис, Т.С. Ма Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М: Химия. 1973
3. И.М. Коренман Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М: Химия. 1975
4. И.И. Грандберг Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М: Высшая школа. 1978
5. И.М. Кореман Органические реагенты в неорганическом анализе. М: Химия. 1980
6. Ю.Ю. Лурье Справочник по аналитической химии. М: Мир. 1979
7. К.В. Вацуро, Г.Л. Мищенко Именные реакции в органической химии. М: Химия. 1976
8. А.И. Сливкин, В.Ф. Селеменев, Е.А. Суховерхова Физико-химические и биологические методы оценки качества лекарственных средств. Воронеж, Изд-во Воронеж, ун-та, 1999
9. С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков Поверхностно-активные вещества. М: Наука. 1991
10. Р.К. Чернова Органические реактивы в анализе. Саратов. Изд-во Саратовского гос. ун-та. 1979. в. 3(5)
11. В.М. Иванов Гетероциклические азотсодержащие азосоединения М: Наука, 1982
12. Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш Комплексные соединения в аналитической химии. М: Мир. 1975
13. С.Б. Саввин Органические реагенты группы арсеназо III. М: Атомиздат. 1971
14. Стойков И.И. Начала супрамолекулярной химии. Казань. ООО "Реагентъ". 2001
15. Ж-М. Лен. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск, Наука. 1998
16. Ж-М. Лен Российский химический журнал. 1995. Т. 39. С. 94

17. Ж-М Лец Химия за рубежом. М. 1989. С. 13
18. С.Н. Штыков. Органические реагенты в организованных средах. Саратов. Научная книга. 2003
19. Г. Байулеску, В. Кошофрец, Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе. М: Мир, 1981
20. З. Хольцбежер, Л. Дивиш, М. Крал, Руководство по органическим реагентам в неорганическом анализе. М: Мир. 1979
21. С.А. Давыдов, Удивительные макроциклы. М: Наука. 1989
22. С.Н. Штыков, // Журнал аналит. химии. 2000. Т. 55. С. 679
23. С.Н. Штыков // Журнал аналит. химии. 2002. Т. 57. С. 1018
24. С.Н. Штыков, ИЛО. Горячева // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. С. 698
25. С.Б. Саввин, С.Н. Штыков, А.В. Михайлова // Успехи химии. 2006. Т. 75(4). С. 380
26. А.И. Михалева, А.Б. Зайцев, Б.А. Трофимов // Успехи химии. 2006. Т. 75(9). С. 884
27. К.Б. Гавазов, А.Н. Димитров, В.Д. Лекова // Успехи химии. 2007. Т. 76(2). С. 187
28. Ф.И. Лобанов и др. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 1448
29. Л.Е. Зельцер, Н.Г. Верещагин // Журнал аналит. химии. 1991. Т. 46. С. 2014
30. В.К. Рунов Российский химич. журнал. 1994. Т. 38. С.36
31. С.Г. Дмитриенко, Ю.А. Золотов // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 180
32. О.А. Запорожец // Успехи химии. 2008. Т. 66. С. 702
33. А.И. Михалева // Успехи химии. 2008. Т. 75(9). С. 884
34. С.Б. Саввин, В.П. Дедкова // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 203
35. К. Бургер, Органические реагенты в неорганическом анализе М.: Мир 1975

Приложения

Приложение 1

Важнейшие химические реактивы

Реагенты – индивидуальные химические соединения или смеси веществ, которые являются исходными компонентами данного процесса.

Реагенты специфические – реактивы.

Реактивы (Р) – вещества строго определенного состава, отвечающие совокупности требования (чистота, чувствительность, специфичность) и используемые для проведения химического анализа в качестве реагентов. Химические реагенты различают по степени чистоты.

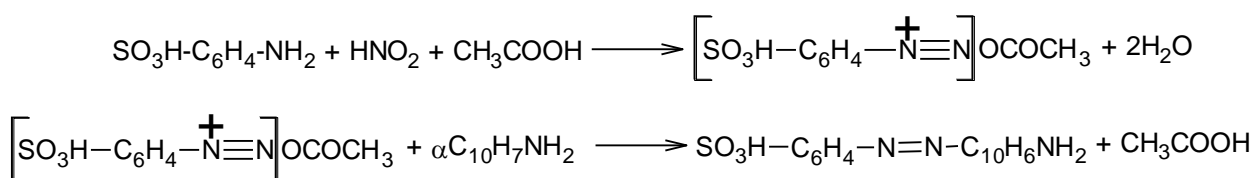
Р. Бертрана – кремневольфрамовая кислота $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – общеалкалоидный осадительный реактив.

Р. Вагнера – Бушарда – раствор, содержащий $\text{K}[\text{I}_3]$ – общеалкалоидный осадительный реактив.

Р. Гриньяра – магнийорганические галогениды, отвечающие общей формуле R-Mg-Hal (Hal чаще всего I). Находят широкое применение для получения спиртов, альдегидов, карбоновых кислот и других классов органических соединений.

Р. Грисса – раствор метафенилендиамина в воде, подкисленный серной кислотой. Применяют для идентификации нитрит-иона NO_2^- . Анализируемый раствор, содержащий NO_2^- , под действием реактива Грисса окрашивается в коричневый цвет.

Р. Грисса – Илосвая – раствор, содержащий сульфаниловую кислоту, уксусную кислоту, нафтиламин и воду. Используют для обнаружения нитрит-иона NO_2^- , при наличии которого анализируемый раствор окрашивается в красный цвет:



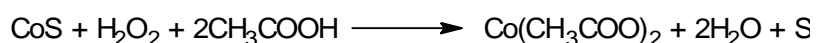
Групповой реактив – реактив, реагирующий с целой группой органических или неорганических веществ с образованием характерных продуктов реакций. Например, групповым реактивом на все фенолы является хлорид железа (III).

Р. Драгендорфа – раствор йодида висмута в йодиде калия $K[BiI_4]$. Для его приготовления основной нитрат висмута растворяют в азотной кислоте, затем прибавляют раствор йодида калия и после отстаивания в течение нескольких дней фильтруют и разбавляют водой. Реактив Драгендорфа в модификации Мунье готовится на основе уксусной кислоты. Для этого основной нитрат висмута растворяют в ледяной уксусной кислоте, затем разводят водой и прибавляют раствор йодида калия. Перед применением концентрированный раствор разбавляют уксусной кислотой и водой. Используется как общеалкалоидный осадительный реактив, а также для обнаружения органических оснований. Некоторые соединения (никотин, анабазин, конииин и др.) дают с реактивом Драгендорфа кристаллические осадки с кристаллами характерной формы, видимой под микроскопом, что позволяет использовать эту реакцию для их качественного обнаружения. Реактив Драгендорфа также используется в качестве проявляющего вещества при обнаружении наркотиков и лекарственных средств методом тонкослойной хроматографии.

Р. Зонненштейна – фосфорномолибденовая кислота $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$. Используют как осадительный реактив на алкалоиды.

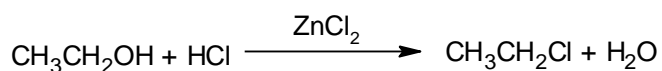
Р. избирательные (селективные) – реактивы, которые реагируют с ограниченным числом индивидуальных соединений (ионов). Например, 8-гидроксихинолин в аммиачной среде осаждает ионы Mg^{2+} , Be^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Sn^{2+} .

Р. Комаровского – смесь пероксида водорода с уксусной кислотой; используется для растворения малорастворимых сульфидов никеля и кобальта:



Р. Легалья – водный раствор нитропрусида натрия $Na[Fe(CN)_5(NO)]$; используют в анализе органических соединений, содержащих метильные и метиленовые группы, активированные карбонильной группой и способные к енолизации. Примером таких соединений служат метилкетоны, ацетоуксусная кислота и т.д. Реакция обычно проводится в присутствии оснований ($NaOH$, NH_3 , алкиламины, пиперидин и др.) и приводит к образованию окрашенных в оранжево-красные тона устойчивых соединений.

Р. Лукаса – смесь 0,5 г безводного хлорида цинка и 0,5 моль концентрированной хлороводородной кислоты; при действии на третичные спирты реакция протекает мгновенно и немедленно на поверхности жидкой фазы появляется маслянистый слой; вторичные спирты реагируют в течение 5 мин, первичные спирты не реагируют даже в течение 1 ч.



Этот порядок реакционной способности отражает порядок устойчивости катионов (т.е. третичный > вторичный > первичный) и легкость превращения спирта в алкилхлорид через соответствующий карбокатион.

Иногда результаты пробы Лукаса могут ввести в заблуждение, так как она, в сущности, зависит от скорости образования карбокатиона, а не от характера спирта. Так, например, аллиловый спирт, являющийся первичным спиртом, образует устойчивый катион и поэтому мгновенно реагирует с реактивом Лукаса. Это же относится и к бензиловому спирту, образующему также очень устойчивый катион очень быстро.

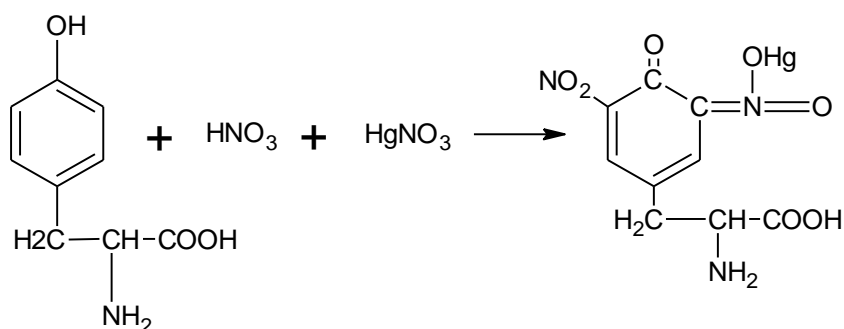
Р. Майера – раствор, содержащий $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – осадительный реактив на алкалоиды индольного ряда. С большинством алкалоидов в слабокислых и нейтральных растворах этот реактив образует белый или желтоватый осадок.

Р. Манделина – раствор метаванадата аммония NH_4VO_3 в H_2SO_4 . Используют как специфический реактив на алкалоиды.

Р. Марки – раствор формальдегида в H_2SO_4 (конц.) [0,2 мл формалина в 10 мл H_2SO_4 (конц.)]. Используют как специфический реактив на алкалоиды.

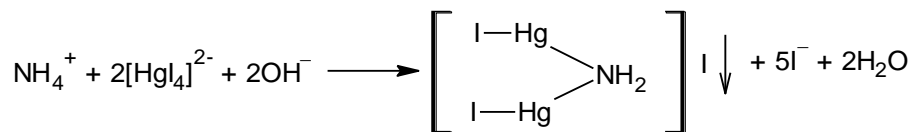
Р. Марме – раствор иодида кадмия в иодиде калия $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$. Используют как общеалкалоидный осадительный реактив.

Р. Миллона – раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и HgNO_3 в разбавленной HNO_3 с примесью HNO_2 . Используют для обнаружения тирозина и тирозинсодержащих белков, а также фенолов. При добавлении реактива Миллона к анализируемому раствору, содержащему указанные вещества, и нагревании образуется кроваво-красный осадок соли динитротирозина:



Р. Несслера – щелочной раствор тетраиодмеркурата калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ + KOH . Для приготовления реактива к водному раствору KI приливают насыщенный раствор HgCl_2 до образования красного осадка, затем добавляют твёрдый KOH и в полученный раствор вводят немного насыщенного раствора HgCl_2 , разбавляют водой, дают отстояться и сливают

прозрачную жидкость. Применение HgI_2 вместо HgCl_2 увеличивает чувствительность реактива Несслера. Используют для обнаружения NH_3 или NH_4^+ , при наличии которых образуется осадок желто-бурого цвета:



При взаимодействии с органическими восстановителями (например с первичными и вторичными спиртами, альдегидами) – чёрный осадок металлической ртути. На этой реакции основано также использование реактива для идентификации гидросиламинокислот в бумажной и тонкослойной хроматографии.

Реактив Несслера хранят в тёмной склянке с притёртой пробкой в холодном месте. Реактив должен быть бесцветным, он содержит ртуть и поэтому ядовит.

Р. Оллпорта – *n*-диметиламинобензальдегид, хлорид железа (III) в растворе H_2SO_4 с массовой долей 63%. Применяют для идентификации первичных ароматических аминов и многих гетероциклов.

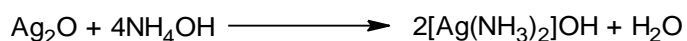
Р. Саррета – комплекс, представляющий собой оксид хрома (VI) CrO_3 в пиридине и использующийся для окисления первичных спиртов в альдегиды, вторичных – в кетоны. Алкены данным реактивом не окисляются.

Р. специфический – реактив, предназначенный для обнаружения искомого вещества (иона) в присутствии других веществ (ионов). Так, реактив Чугаева является наиболее специфическим на ионы Ni^{2+} , с короткими образует кристаллический осадок розово-красного цвета.

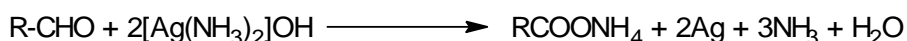
Р. Тиле – раствор гипофосфита натрия NaH_2PO_2 в хлороводородной кислоте. 20 г гипофосфита натрия растворяют в 40 мл воды. Раствор вливают в 180 мл концентрированной соляной кислоты и оставляют на 24 часа. По осаждению выделившихся кристаллов хлорида натрия жидкость сливают с осадка. Раствор должен быть бесцветным. Используют для определения мышьяка в присутствии соединений селена и теллура.

Р. Толленса – щелочной раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. Растворяют 1 г нитрата серебра в 10 мл воды, раствор хранят в темноте. Перед употреблением небольшое количество этого раствора смешивают с равным объемом раствора 1 г едкого натра в 10 мл воды, выпавший осадок окиси серебра растворяют, осторожно добавляя концентрированный раствор аммиака. Используют для обнаружения альдегидов, восстанавливающих сахаров, гидроксикарбоновых кислот, полигидроксифенолов, α -дикетонов, первичных кетоспиртов, аминифенолов, алкил- и арилгидросиламинов,

алкил- арилгидразинов и других соединений, являющихся восстановителями. В водном растворе аммиака оксид серебра образует комплексное соединение – гидроксид диамина серебра $[Ag(NH_3)_2]OH$:



при действии которого на альдегид происходит окислительно-восстановительная реакция с образованием соли аммония:



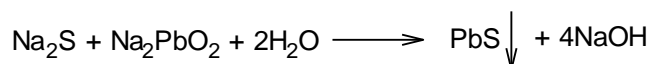
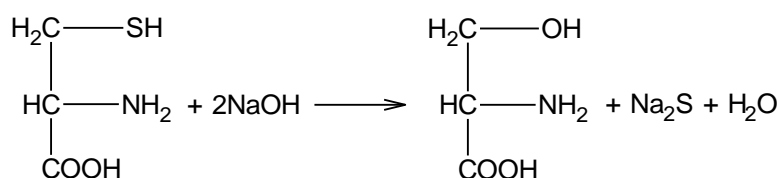
В процессе реакции выделяется металлическое серебро, которое отлагается на стенках пробирки в виде «серебряного зеркала». Серебряное зеркало образуется в том случае, если восстанавливающееся серебро осаждается на гладких стенках сосуда из не слишком концентрированных растворов. Малейшие загрязнения мешают восстанавливающемуся серебру "уцепиться" за стекло и заставляют его выделяться в виде рыхлого осадка.

Р. Фелинга – раствор, содержащий K , Na – соль виннокаменной кислоты (сегнетова соль), $CuSO_4$ и $NaOH$. Готовят непосредственно перед употреблением. 7 г сульфата меди растворяют в 100 мл воды. К этому раствору прибавляют раствор, содержащий 14 г гидроксида натрия и 36 г сегнетовой соли в 100 мл воды. Используют для обнаружения и количественного определения восстанавливающих веществ – альдегидов, сахаров и т.д. Действие реактива основано на восстановлении иона двухвалентной меди до одновалентной за счёт окисления альдегидных групп исследуемых соединений. В присутствии таких восстановителей образуется желтый осадок $CuOH$ (на холоду), а при нагревании выделяется красный осадок Cu_2O . Аналогично реагируют кетозы (последние в щелочной среде легко изомеризуются в альдозы), многоатомные фенолы, фенилгидразин и др. органические производные гидразина, а также гидразиды карбоновых кислот. Кетоны (за исключением кето-спиртов), одноатомные фенолы и большинство ароматических альдегидов не восстанавливают реактив. Однако, например, 2,4-дигидроксибензальдегид реагирует с ним. Для обнаружения углеводов иногда используют так называемый нейтральный Фелинга реактив, который вместо $NaOH$ содержит Na_2CO_3 . Ароматические гидразины взаимодействуют с реактивом Фелинга с выделением газообразного N_2 ; на этом основаны различные объемные методы их определения. Реакцию проводят, добавляя к 10 мл реактива Фелинга около 0,5 мл или 0,25-0,5 г исследуемого вещества. При анализе нелетучих соединений смесь нагревают сразу, а при анализе летучих соединений ее предварительно выдерживают при комнатной температуре.

Р. Фишера – раствор оксида серы (IV), йода и пиридина в метиловом спирте. Получают его растворением сублимированного I₂ в смеси безводного пиридина и абс. метанола, раствор охлаждают льдом и добавляют жидкий или газообразный SO₂ (соотношение SO₂:I₂ = 1:1,3). Пиридин необходим для связывания кислых продуктов реакции и создания оптимального pH в интервале 5-8. Фишера реактив применяют для прямого и обратного титриметрического определения воды. Точку эквивалентности устанавливают по появлению или исчезновению желтой окраски I₂ методом амперометрии или потенциометрии. Используют различные модификации реактива Фишера. Так, вместо пиридина применяют диэтаноламин или имидазол, вместо I₂ и пиридина – смесь CH₃COONa с KI или NaI (так называемый ацетатный реактив Фишера), вместо метанола – ДМФА или смесь ксилола с трихлорэтиленом. С помощью реактива Фишера определяют количественное содержание воды в различных растворителях и летучих веществах. Этим же реактивом может быть определена гигроскопическая и кристаллизационная вода. Реактив непригоден для определения влажности окислителей и восстановителей, реагирующих с его компонентами с поглощением или выделением воды или I₂.

Р. Фолина – водный раствор H₇[P(W₂O₇)₆] и H₇[P(Mo₂O₇)₆]. Реактив Фолина готовят следующим образом: 100 г вольфрамата натрия, 150 мл H₂O и 33 мл 85%-ной H₃PO₄ кипятят с обратным холодильником в течение часа; добавляют 0,2-0,25 мл Br₂ и кипятят до удаления паров последнего, затем разбавляют водой до 1 л. Используют для качественного и количественного определения фенолов, белков, содержащих тирозин или триптофан, пуриновых оснований и гликопротеинов. Перечисленные соединения при нагревании с реактивом Фолина образует продукты, окрашенные в синезеленый цвет.

Р. Фоля – раствор, полученный смешением равных объемов раствора ацетата свинца (5% мас.д.) и NaOH (30% мас.д.). Используют для обнаружения аминокислот, содержащих сульфгидрильные группы SH:



Р. Фреде – раствор молибдата аммония в концентрированной серной кислоте: $(\text{NH}_4)\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$. Используют как специфический реактив на алкалоиды.

Химически чистый (х.ч.) р. – реактив, в котором массовая доля основного вещества составляет не менее 99%, а примесей 10^{-3} - $10^{-5}\%$.

Чистый (ч.) р. – реактив, в котором массовая доля основного вещества составляет не менее 98%, а примесей – не более 2%.

Чистый для анализа (ч.д.а.) р. – реактив, в котором массовая доля основного вещества равна не менее 99%; содержание остальных примесей регламентируется таким пределом, который не искажает результат анализа.

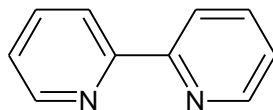
Р. особо чистый (ос. ч.) – реактив, в котором массовая доля примесей не должна превышать 10^{-6} - $10^{-8}\%$.

Р. Чугаева – диметилглиоксим, получающийся, действием гидроксиламина NH_2OH на диацетил $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$. При взаимодействии с ионами никеля диметилглиоксим образует красный осадок диметилглиоксимата никеля $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Ni}$, который может быть легко осажден и определен гравиметрически.

Р. Швейцера – гидроксид меди (II) в растворе аммиака. В чистом виде – взрывоопасное соединение, часто применяемое как растворитель целлюлозы и в производстве медноаммиачных волокон. Приготовление реактива: небольшой кусок медной проволоки сворачивают в клубок и помещают на дно воронки с фильтром, вставленной в пробирку. Наливают в воронку нашатырного спирта, и через фильтр в пробирку течет жидкость голубого цвета. Воронку вставляют в чистую пробирку, а голубую жидкость из пробирки снова наливают в воронку. Так повторяют эту операцию до получения жидкости темно-синего цвета. Используют в качестве реактива для обнаружения клетчатки, при наличии которой раствор окрашивается в синий цвет.

Р. Шейблера – фосфорновольфрамовая кислота $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; используют как общеалкалоидный осадительный реактив.

Р. Эрдмана – смесь $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$ и $\text{HNO}_3(\text{конц.})$. Является специфическим реактивом на алкалоиды.

Индивидуальные органические реагенты**2,2'-Дипиридил**

М. 156,18.

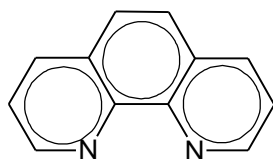
Белые кристаллы, т. пл. 70-71°C

Растворимость: умеренно растворим в воде, легко растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе и бензоле.

С железом (II) этот реагент дает красный хелат, который аналогичен комплексу с фенантролином и тоже используется для количественного определения железа (III).

Приготовление раствора реагента: растворяют 1 г дипиридила в 100 мл этилового спирта.

Определение железа (II). К 10 мл раствора образца, содержащего 50-100 мкг железа, добавляют 0,40 мл 1%-ного раствора дипиридила и 10 мл 20%-ного водного раствора ацетата аммония, а затем разбавляют в мерной колбе до 100 мл. Через 30 мин измеряют поглощение раствора при длине волны 500 нм.

1,10-Фенантролин

М. 180,20.

Белые кристаллы, т. пл. 93-94°C.

Растворимость: растворяется в 300 весовых частях воды или 70 весовых частях бензола, легко растворим в спирте и ацетоне.

1,10-Фенантролин – очень подходящий реагент для избирательного определения железа (II), с которым он образует ярко-красный комплекс, легко растворимый в воде. Интенсивность окраски комплекса не зависит от значений pH раствора в пределах pH 2-9. Вследствие высокой прочности комплекса окраска сохраняется в течение нескольких дней; интенсивность

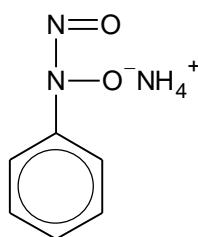
окраски подчиняется в широкой области концентраций закону Ламберта – Бера.

Замечательное преимущество этого реагента состоит в том, что с ним можно определять железо в кислой среде; ионы металла, которые гидролизуются в нейтральной или слабокислой среде, не мешают определению. Анионы, образующие высокопрочные комплексы с железом (III), например пирофосфат, фосфат и фторид, мешают тем, что препятствуют восстановлению железа (III), так как определение основывается на окраске комплекса железа (II).

Приготовление раствора реагента: растворяют 0,5 г 1,10-фенантролина в воде. Раствор хранят в темноте и используют только в том случае, если он бесцветен.

Определение железа. Раствор, содержащий 0,01-0,2 мг железа вносят в мерную колбу емкостью 25 мл, доводят pH до значения 3-4 раствором цитрата натрия и добавляют 1 мл 1%-ного водного раствора гидрохинона для восстановления железа (III), затем приливают 1 мл раствора 1,10-фенантролина для получения красного комплекса. Спустя 1 ч измеряют поглощение при длине волны 508 нм. Восстановление железа (III) можно проводить гидроксиламином. Тогда pH поддерживают раствором ацетата натрия.

Купферон (аммониевая соль N-нитрозофенилгидроксиамина)



М. 169,16.

Белые кристаллы, т. пл. 163-164°C.

Растворимость: хорошо растворяется в воде и этиловом спирте.

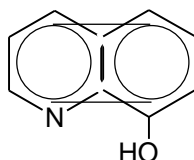
Реагент специфичен для железа (II) и меди (II). Однако в результате последних аналитических исследований оказалось, что купферон образует также комплексы с некоторыми другими металлами даже в кислом растворе. В настоящее время его применяют прежде всего для определения меди (II); доказано также, что его можно использовать для определения алюминия (III), висмута (III), железа (III), ртути (II), тория (IV), олова (IV), титана (III), ванадия (IV) и циркония (IV). Наиболее прочный из комплексов этих

металлов – комплекс циркония (IV). Купферон количественно осаждает цирконий (IV) из водных растворов, содержащих серную кислоту.

Реагент осаждает большинство перечисленных ионов металлов даже в сильноокислых растворах. Только комплекс с алюминием (III) не осаждается в присутствии минеральной кислоты.

Посредством купферона можно разделить многие ионы металлов. Например, железо (III) можно отделить от алюминия (III) и марганца (II), а титан (IV), цирконий (IV) и гафний (IV) – от многих других ионов металлов и т. д. Хотя реагент позволяет производить некоторые разделения, осадки не имеют точного стехиометрического состава, в них почти всегда содержится некоторый избыток лиганда. Поэтому вместо прямого весового определения осадки сжигают и взвешивают окись металла.

8-Оксихинолин (оксин)



М. 145,15.

Белое кристаллическое вещество, т. пл. 74-76°C, т. кип. 267°C.

Растворимость: практически нерастворим в воде и диэтиловом эфире, легко растворим в этиловом спирте, ацетоне, хлороформе, бензоле и минеральных кислотах.

8-Оксихинолин – почти универсальный комплексообразователь; он взаимодействует с ионами многих металлов, образуя нерастворимые в воде осадки. До сих пор его применяли для определения алюминия, бериллия, ванадия, висмута, вольфрама, галлия, германия, кадмия, кобальта, лантана, лития, магния, марганца, меди, молибдена, никеля, рутения, сурьмы, титана, тория, урана, хрома, церия, цинка и циркония.

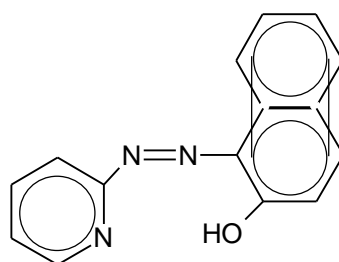
Приготовление раствора реагента: растворяют 5 г оксихинолина в 12 г ледяной уксусной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

Методика. Раствор образца (100 мл), содержащий 0,05 г алюминия (III), подкисляют 10 мл уксусной кислоты, нагревают до 70°C и добавляют 30 мл уксуснокислого раствора реагента. Затем при постоянном перемешивании приливают 15%-ный раствор ацетата аммония до полного выпадения осадка, после чего добавляют еще 25 мл того же раствора. Через 1 ч фильтруют, промывают осадок холодной водой, сушат при 120°C и взвешивают. Фактор пересчёта 0,05872.

Определение алюминия экстракционным методом. Алюминий можно определять избирательно в присутствии меди, никеля, кобальта, цинка, кадмия, вольфрама и молибдена посредством экстракции раствором оксихинолина в хлороформе.

Методика. К 50 мл раствора образца, содержащего 10-50 мкг/мл алюминия, добавляют 2 М раствор аммиака (до pH 9) и растворяют в этом растворе 1 г цианида калия. Раствор экстрагируют с помощью 10 мл 1%-ного раствора оксихинолина в хлороформе. Максимум поглощения комплекса алюминия в хлороформе появляется при длине волны 395 нм.

ПАН [1-(2-пиридилазо)-2-нафтол]



М. 249,28.

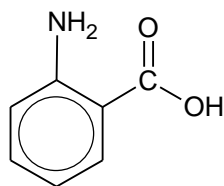
Аморфное соединение оранжевого цвета.

Растворимость: практически нерастворим в воде, растворим в щелочи с образованием соли. Растворяется в органических растворителях с образованием желтых растворов с максимумом поглощения при длине волны 470 нм. Реагент не поглощает при длине волны больше 560 нм.

ПАН реагирует с ионами многих металлов, образуя интенсивно окрашенные хелатные комплексы, которые можно экстрагировать четырёххлористым углеродом, хлороформом, бензолом или диэтиловым эфиром. Комплексы его с палладием (II) и кобальтом (III) окрашены в зеленый цвет, а комплексы с другими металлами имеют различные оттенки красного цвета. Наряду с дитизоном, оксихинолином, диэтилдитиокарбаматом и ацетилацетоном ПАН является одним из наиболее важных экстрагирующих реагентов в аналитической химии.

Приготовление раствора реагента: для аналитических целей готовят 0,1%-ные растворы ПАН в этиловом или метиловом спирте.

Антраниловая кислота (*o*-аминобензойная кислота)



М. 137,13.

Белое или светло-желтое кристаллическое вещество, т. пл. 144-146°C.

Растворимость: умеренно растворима в холодной воде, легко растворяется в горячей воде, этиловом спирте, диэтиловом эфире. Растворы в органических растворителях флуоресцируют.

Этот реагент используют для обнаружения и определения кадмия (II), кобальта (II), марганца (II), меди (II), никеля (II), ртути (II), свинца (II) и цинка (II). Обычно комплексы металлов образуются при pH 4,5-6,0. Только комплекс меди получается при pH 2,8, и поэтому этот реагент применяют для избирательного определения меди в присутствии указанных металлов. Комплексы с цинком, кобальтом, кадмием и никелем немного растворяются в растворе ацетата натрия.

После сушки при 105-110°C осадки антранилатов можно определять непосредственным весовым методом, но можно также использовать их для оксидиметрического определения содержания антраниловой кислоты, которое эквивалентно определяемому металлу.

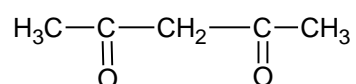
Приготовление раствора реагента: растворяют 3,0 г антраниловой кислоты в 22 мл 1 М раствора гидроксида натрия. Отфильтрованный раствор должен быть слабо кислым или нейтральным, окраска может быть светло-желтой. Раствор хранят в хорошо закрывающемся сосуде коричневого стекла, в темноте. В этих условиях раствор сохраняется продолжительное время. Если раствор приобрел бурую окраску, это указывает на разложение реагента.

Весовое определение цинка. К 100-150 мл раствора образца, содержащего около 100 мг цинка, добавляют уксусную кислоту до достижения значения pH~5, нагревают до кипения и приливают по каплям 4 мл раствора реагента при этой температуре. Через 10-15 мин собирают осадок на стеклянном фильтре, промывают 0,1 %-ным раствором реагента, сушат при 105-110°C и взвешивают. Фактор пересчета 0,1937.

Объемное определение цинка. Осадок комплекса, полученный по описанной методике для весового определения, собирают количественно на бумажном фильтре, промывают тщательно и растворяют в 25-30 мл 10%-ной соляной кислоты. Раствор охлаждают в воде со льдом, добавляют 1-2 г бромида калия

и титруют 0,1 н. раствором бромата калия в присутствии 2 капель *n*-этоксихризоидина в качестве индикатора. Стандартный раствор добавляют в небольшом избытке (не более 0,5 мл) и оттитровывают избыток 0,1 н. раствором тиосульфата натрия после внесения в титруемый раствор 0,1-0,2 г иодида калия в присутствии крахмала в качестве индикатора. Расход тиосульфата в мл вычитают из расхода раствора бромата калия. Вычисляют из расчета, что 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия соответствует 0,8173 мг цинка.

Ацетилацетон (диацетилметан, пентандион-2,4)



М. 110,11.

Бесцветная, летучая жидкость, т. кип. 135-137°C/745 мм рт. ст., $d=0,976$ при 25°C.

Растворимость: в 100 мл воды растворяются 17,2 г при 20°C. Легко растворим в хлороформе, бензоле, этиловом спирте и диэтиловом эфире. Коэффициент распределения в системе органический растворитель – вода составляет для четыреххлористого углерода, 5,8 для бензола и 25 для хлороформа.

Хелаты ацетилацетона образуются исключительно легко. Согласно прежним исследованиям, кобальт (II) и никель (II) совсем не образуют хелаты с ацетилацетоном, которые можно было бы экстрагировать. Однако на образование этих хелатов, как и хелатов молибдена (VI) и магния (II), требуется больше времени. Комплекс с хромом (III) образуется только при кипячении, и благодаря этому можно отделить хром от ионов почти всех металлов.

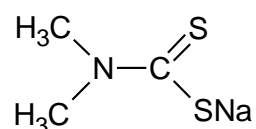
Хелаты ацетилацетона с железом (III), ураном (VI), ванадием (III), кобальтом (III) и хромом (III) имеют окраску, и поэтому их можно использовать для непосредственного спектрофотометрического определения этих металлов. Хелат бериллия имеет максимум поглощения при длине волны 295 нм, где ацетилацетон тоже поглощает. Избыток реагента следует удалить перед проведением спектрофотометрического измерения или же экстрагировать из подходящей среды, которая удерживает избыток реагента. Найдено, что способность к экстракции хелатов ацетилацетона с металлами уменьшается с уменьшением их констант устойчивости в следующем ряду: палладий, таллий (III), железо (III), плутоний (IV), бериллий, уран (IV), галлий, медь (II), скандий, алюминий, индий, уран (VI), торий, свинец, никель, лантан, кобальт (II), цинк, марганец и магний.

Очистка реагента. Торговый препарат ацетилацетона обычно содержит 2-15% уксусной кислоты, которую удаляют промыванием разбавленным

раствором аммиака. Затем отмывают аммиак небольшим количеством воды, сушат над безводным сульфатом натрия и перегоняют. По этому методу очистки получают чистый ацетилацетон, который может храниться долгое время не разлагаясь, но очистка связана со сравнительно большой потерей реагента. Поэтому был предложен следующий способ очистки: 20 мл сырого ацетилацетона растворяют в 80 мл бензола и три раза экстрагируют 100 мл дистиллированной воды. Уксусная кислота количественно переходит в водную фазу за три экстракции, а ацетилацетон остается в бензольной фазе. В большинстве случаев бензольный раствор ацетилацетона можно непосредственно использовать, а в случае необходимости бензол можно отогнать.

Определение кобальта. Водный раствор образца, содержащий кобальт (II), при pH 6-7 экстрагируют смесью ацетилацетона и хлороформа (1:1) для отделения сопровождающих металлов. Водную фазу обрабатывают несколькими миллилитрами ацетилацетона и 5 мл 3%-ной перекиси водорода. Перекись водорода окисляет в ацетилацетоновом комплексе кобальт (II) до кобальта (III). Чтобы окисление прошло количественно, раствор подщелачивают до pH 8-9 и кипятят с обратным холодильником в течение 10 мин. После охлаждения раствор подкисляют до pH 1 и экстрагируют комплекс кобальта (III) смесью (1:1) ацетилацетона и хлороформа. Комплекс окрашен в ярко-зеленый цвет.

Диэтилдитиокарбамат натрия



М. 171,25.

Белые кристаллы.

Растворимость: образует ~35%-ные растворы в воде, менее растворим в органических растворителях. Однако свободная диэтилдитиокарбамина кислота легко растворима в органических растворителях, но меньше растворима в воде. Значит, при подкислении водного раствора диэтилдитиокарбамата можно экстрагировать свободную кислоту хлороформом или четыреххлористым углеродом. Коэффициент распределения 2360 для хлороформа и 343 для четыреххлористого углерода.

Диэтилдитиокарбамат натрия реагирует с еще большим числом металлов, чем дитизон. Однако его аналитическое применение в значительной степени ограничивается очень низкой устойчивостью в кислых водных средах. Согласно исследованиям Бодэ, реагент сильно разлагается за 5 мин при pH 5. Поэтому аналитическое применение этого реагента

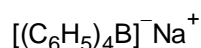
ограничивается очень узкой областью значений рН. Аналитическую избирательность реакций комплексообразования с диэтилдитиокарбаматом можно увеличить путем использования различных вспомогательных комплексообразователей и маскирующих реагентов. Для этой цели, в частности, можно применять ЭДТА, но имеются еще другие комплексообразующие реагенты, например цианиды или цитраты.

Реагент не поглощает в видимой области (>400 нм). С другой стороны, комплексы его с металлами обычно окрашены, что позволяет применять реагент для спектрофотометрических измерений. Например, комплекс его с кобальтом имеет зеленый цвет (максимум поглощения при длине волны 650 нм), комплекс с медью – коричневый (максимум поглощения при 440 нм), комплекс с железом (III) – красный (максимум поглощения при 515 нм) и т. д.

Диэтилдитиокарбамат пригоден также для обогащения и выделения следов металлов. Например, металлы морской воды или промывных вод, получаемых при очистке загрязненного воздуха, можно экстрагировать раствором диэтилдитиокарбамата в этилпропионате. Раствор в этилпропионате непосредственно спектрофотометрируют. Чувствительность измерения в таком растворе намного выше, чем в воде.

Определение сурьмы. К раствору образца, содержащему не более 300 мкг сурьмы (III) в 10 мл, добавляют 10 мл 5%-ного раствора ЭДТА и доводят рН до 9. После добавки 5 мл 10%-ного раствора цианида натрия проверяют значение рН и, если нужно, доводят до 9-9,5. Приливают 1 мл 0,2%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 10 мл четыреххлористого углерода, энергично встряхивают в течение 1 мин. Максимум поглощения комплекса сурьмы в растворе четыреххлористого углерода находится при длине волны 350 нм. Висмут (III), таллий (III) и большие количества ртути (II), мышьяка (III) и меди (II) мешают определению.

Калигност (тетрафенилборат натрия)



М. 342,23.

Белый порошок.

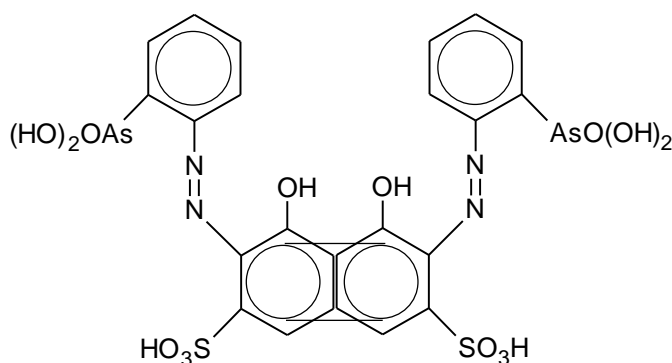
Растворимость: сравнительно хорошо растворим в воде. В качестве реагента обычно используют 0,1 М водный раствор.

Калигност – избирательный реагент на калий, который можно точно определить в присутствии больших количеств натрия и лития. Реагент дает осадок с таллием (I), ртутью (I), рубидием, цезием и аммонием, и поэтому эти

ионы следует удалить из раствора до определения калия. Щелочноземельные металлы в больших количествах мешают, но их можно удалить путем осаждения карбонатом натрия. Калий определяют непосредственно в щелочном фильтрате.

Определение калия. Раствор образца, содержащий около 100 мг калия в 100-200 мл, подкисляют уксусной кислотой до pH 4-5 и добавляют 0,1 М раствор калигноста до 0,2%-ной концентрации избытка реагента. Через несколько минут собирают осадок на стеклянном фильтре, промывают 0,1%-ным раствором калигноста в 1%-ной уксусной кислоте, сушат при 120°C и взвешивают. Фактор пересчета 0,1091.

Арсеназо III [2,7-бис-(2-арсонофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота]



М. 776,38.

Темно-красный, иногда черный порошок.

Растворимость: умеренно растворяется в кислых водных средах, легко растворяется в щелочных водных растворах. Нерастворим в ацетоне, этиловом спирте и диэтиловом эфире. Окраска 0,01-0,1%-ного водного раствора арсеназо III зависит от pH (розовая при pH < 4, фиолетовая при pH > 5 и зеленая в концентрированной серной кислоте).

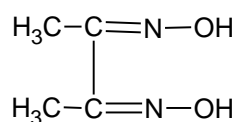
Арсеназо III взаимодействует с ионами более 30 металлов с образованием окрашенных комплексов. Пока что его использовали для определения и обнаружения около 25 ионов (включая ионы 16 редкоземельных металлов). Большинство аналитических методов спектрофотометрические.

Спектры поглощения комплексов металлов с арсеназо III имеют два максимума при длине волн 610 и 665 нм. Так как величина поглощения реагента очень мала при 610 нм и значительна при 665 нм, то экстинкцию комплексов при 665 нм используют для аналитических целей. При этой длине волны молярный коэффициент экстинкции комплексов находится в пределах $5 \cdot 10^4$ - $1,3 \cdot 10^5$. Металлы, образующие комплексы только при высоких значениях pH, не мешают аналитическому определению ионов металлов,

которые дают комплексы в сильноокислой среде (торий, цирконий, уран, плутоний, нептуний и др.). Благодаря этому арсеназо III отличается сравнительно высокой избирательной способностью.

Определение скандия. Раствор образца, содержащий 5-30 мкг скандия, 0,8 мл 1 М соляной кислоты и 0,8 мл 0,07%-ного раствора арсеназо III смешивают в мерной колбе на 10 мл, смесь доливают до метки и определяют поглощение раствора при длине волны 680 нм в кювете l 1 см. Алюминий, железо (II), марганец (II), щелочные металлы и сульфат-ионы не мешают определению, если количество их достигает даже 20 мг. Торий, цирконий, уран, висмут, медь, кальций и железо мешают определению скандия.

Диметилглиоксим



М. 116,12.

Белый кристаллический порошок, т. пл. 237-240°C (разлагается).

Растворимость: умеренно растворим в воде (0,04 г в 100 мл воды), несколько больше растворяется в этиловом спирте (1 г в 100 мл). Растворим в диэтиловом эфире и ацетоне.

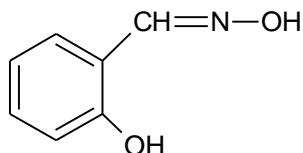
В подходящих условиях диметилглиоксим специфичен для никеля (II) и палладия (II), но он образует окрашенные, растворимые в воде комплексы с железом (II), кобальтом (II) и медью (II).

Большинство определений, основывающихся на комплексах с диметилглиоксимом, являются весовыми методами.

Определение палладия. Комплекс палладия с диметилглиоксимом количественно выпадает в осадок из слабо кислой среды (например, содержащей 1%-ную соляную кислоту). Осадок промывают горячей водой и сушат при температуре 110-150°C. По результатам термогравиметрических исследований осадок устойчив (сохраняет постоянный вес) до 240°C. Фактор пересчета для палладия 0,3167.

При определении малых количеств палладия его комплекс с диметилглиоксимом экстрагируют хлороформом и измеряют спектрофотометрически. Максимум поглощения комплекса находится при длине волны 380 нм; поглощение следует закону Ламберта – Бера.

Салицилальдоксим

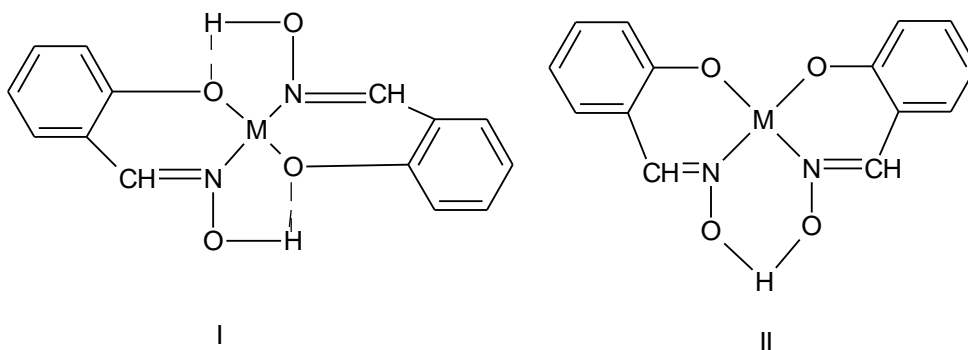


М. 137,14.

Белый кристаллический порошок, т. пл. 57°C.

Растворимость: умеренно растворим в воде, растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, ацетоне и бензоле.

Салицилальдоксим реагирует с ионами некоторых металлов с образованием интенсивно окрашенных комплексов, нерастворимых в воде. Структуры комплексов с медью (II), никелем (II) и палладием (II) показаны на рисунке (структура I), а комплексов с марганцем (II), железом (II), кобальтом (II) и цинком (II) – на рисунке (структура II). С аналитической точки зрения важны комплексы салицилальдоксима с медью (II) и палладием (II). Их осаждают из водных растворов, осадки легко отфильтровываются и промываются; их взвешивают после сушки при 100°C. Осадки имеют стехиометрический состав.



Благодаря исключительной прочности комплексов меди (II) и палладия (II) салицилальдоксим используют для избирательного определения ионов этих металлов. Эти комплексы образуются количественно при низких значениях pH, при которых комплексы других металлов не могут существовать.

Наряду с весовыми методами салицилальдоксим применяют в объемных, амперометрических и нефелометрических определениях меди и палладия.

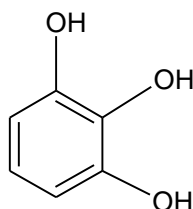
Приготовление раствора реагента: растворяют 1 г салицилальдоксима в 5 мл этилового спирта и вливают по каплям в 95 мл горячей воды (70-80°C) при непрерывном помешивании. После охлаждения

отфильтровывают. Так как в водном растворе салицилальдоксим со временем гидролизуется, для количественного анализа надо применять свежеприготовленный раствор.

Определение палладия. Комплекс палладия (II) с салицилальдоксимом осаждается количественно даже в сильно кислой среде (pH=2).

В случае солей палладия (IV) осаждение проводят при нагревании, при этом салицилальдоксим восстанавливает палладий (IV) и осадок содержит только палладий (II). Осадок промывают холодной водой (в обоих случаях), сушат при 110°C и взвешивают. В случае определения палладия (IV) рекомендуется промывать осадок еще несколькими миллилитрами 30%-ного этилового спирта для удаления продуктов окисления, которые образуются при восстановлении палладия (IV). Фактор пересчета для палладия равен 0,2817.

Пирогаллол



Впервые Файгль указал на значение пирогаллола для анализа. Его исследования показали, что этот лиганд количественно осаждает сурьму (III) и висмут (III) из сильноокислой среды. В кислых растворах пирогаллол не дает осадков с ионами других металлов, и поэтому он избирателен для сурьмы и висмута. Осадки можно использовать для весового определения этих металлов.

Файгль также указывал на то, что избирательные свойства пирогаллола связаны с наличием трех гидроксильных групп; например, пирокатехин и его изомеры не дают нерастворимого в воде осадка с сурьмой. Причина этого явления заключается в том, что осадки представляют собой полиядерные комплексы. Третья гидроксильная группа ответственна за образование связи между двумя единицами комплекса.

Пирогаллол также важен как реагент для спектрофотометрического определения ниобия и тантала. Поглощение комплекса ниобия обычно измеряют при 340, а тантала – при 335 нм. Комплекс ниобия образуется в слабокислой среде, а комплекс тантала – в сильноокислой среде. Спектры поглощения зависят от значения pH.

Примерные темы рефератов

1. Индивидуальные органические реагенты (2,2'-дипиридил, диметилглиоксим, салицальдоксим, пирогаллол)
2. Иммуобилизация органических реагентов на полимерной матрице
3. Иммуобилизация органических реагентов в фотометрии
4. Иммуобилизованные полиуретаны. Методы концентрирования и разделения
5. Использование органических реагентов в сорбционно-спектральных методах анализа
6. Иммуобилизованный Морин для сорбционной флуорометрии. Определение циркония и олова
7. Модифицирование реагентов при образовании ассоциатов
8. Поверхностно-активные вещества как модификаторы органических реагентов
9. Модифицирование органических реагентов водорастворимыми полимерами
10. Новые классы органических реагентов. Молекулы-рецепторы
11. Оксимы как реагенты
12. Индивидуальные органические реагенты (4 реагента на выбор)
13. Применение ПАВ в атомно-абсорбционной спектроскопии
14. ПАВ как титранты и модификаторы металлохромных индикаторов
15. Применение организованных систем ПАВ (мицелл) в методах разделения и концентрирования веществ
16. 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР) как реактив на катионы металлов
17. Неорганические реактивы для определения витаминов (аскорбиновая кислота, тиамин бромид, рибофлавин, никотиновая кислота, рутин)
18. Перспективы применения ПАВ как реагентов в современных методах анализа

19. Реагенты и методы обнаружения фосфора (V) в органических соединениях
20. Реагенты и методы определения палладия и его комплексных соединений
21. Реагенты и методы определения кадмия и цинка
22. Макроциклические соединения как реагенты (молекулы-рецепторы)
23. Гетероциклические моноазосоединения как реагенты: 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) и 4-(тиазоль-2-илазо)резорцин (ТАР)
24. Ион-селективные мембранные электроды в органическом анализе
25. Органические реагенты группы арсеназо III
26. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения как реагенты
27. Модифицированные органические реагенты
28. Тетразолиевые соли как реагенты в неорганическом анализе
29. Реагенты и методы определения гетероциклических аминов и их солей
30. Органические реагенты для обнаружения меди
31. Реагенты и методы для определения имидазола, морфолина, пиперидина и их производных
32. Реактивы для обнаружения 5-ти и 6-ти членных гетероциклических аминов
33. Методы определения и реагенты для обнаружения четвертичных солей аммония
34. Реагенты и методы определения растительных и животных жиров
35. Реагенты и методы определения витаминов группы Р, К и Е
36. Реагенты для определения алкалоидов опия
37. Организованные мицеллярные среды (супрамолекулярная химия)
38. Самосборка молекул с участием межмолекулярных водородных связей
39. Супрамолекулярные клатраты
40. Удивительные макроциклы как реагенты
41. Соединения включения
42. Мембранно-активные комплексы

43. Реактивы Миллона, Марле, Легалья, Майера
44. Реактивы Марки, Манделина, Лукаса, Толленса
45. Реактивы Эрдмана, Шейблера, Толленса, Фелинга
46. Реактивы Фишера, Швейцера, Чугаева, Фолина
47. Реактивы Фоля, Фреде, Тиле, Майера
48. Реактивы Драгендорфа, Зонненштейна, Комаровского
49. Органические реактивы на алкалоиды
50. Реактивы для определения наркотических веществ
51. Наиболее важные органические реагенты на металлы
52. Реактивы Тиля, Саррета, Оллпорта, Несслера
53. Экстракция в неорганическом анализе. Основные реагенты
54. Реагенты и индикаторы для количественного определения лекарственных веществ: амидопирин, никотинамида, папаверина, дибазола (основный характер) и барбитала, фталазола, бензонала (кислый характер)
55. Применение неорганических реагентов $AlCl_3$, $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, Ag_2O , PbO_2 для определения органических соединений
56. Применение в потенциометрическом анализе тетразолиевых солей
57. Важнейшие химические реактивы – реактив Гриньяра
58. Реактивы Бертрана, Вагнера, Грисса, Грисса-Илосвая
59. Механизм действия ПАВ как модификаторов физико-химических свойств органических реагентов
60. Значение и перспективы применения ПАВ в современных методах анализа

Содержание

Введение.....	3
1. Общие представления об органических реагентах.....	5
2. Индивидуальные органические реагенты.....	7
3. Реагенты для неорганического анализа	9
4. Реагенты для органического анализа	11
5. Модифицированные органические реагенты.....	13
5.1. Модификация органических реагентов поверхностно-активными веществами	14
6. Ионная ассоциация органических реагентов с ПАВ.....	19
7. Основные достижения применения ПАВ в анализе.....	23
8. Имобилизованные органические реагенты.....	28
9. Новые классы органических реагентов	30
10. Водорастворимые полимеры и организованные мицеллярные среды	34
11. Тетразолиевые соли в неорганическом анализе	36
11.1. Свойства ион-ассоциированных комплексов на основе солей тетразолия	43
12. Оксимы как реагенты.....	46
13. Малый практикум по дисциплине «Органические реагенты в современной химии»	53
Список литературы	78
Приложения	80