

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Факультет хімії та екології

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

Тетяна Савчук, Світлана Корольчук

**ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ.
ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ**

Методичні рекомендації

Луцьк – 2024

УДК 542:66-927(076.5)

Рекомендовано до друку науково-методичною радою Волинського національного університету імені Лесі Українки (протокол № 2 від 16 жовтня 2024 року).

Рецензент: Супрунович С.В. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної та фармацевтичної хімії ВНУ імені Лесі Українки.

Савчук Т. І., Корольчук С. І.

О-64. Органічні реагенти в аналітичній хімії. Теоретичні відомості. Методичні рекомендації - Луцьк : Вежа Друк, 2024. 33 с.

У науково-методичному виданні „Органічні реагенти в аналітичній хімії. Теоретичні відомості” наведений короткий теоретичний матеріал та перелік основних питань до змістових модулів.

Методичні вказівки рекомендовано здобувачам освіти другого (магістерського) рівня освітньо-професійної програми 102 Хімія для вивчення освітнього компоненту „Органічні реагенти в аналітичній хімії”.

УДК 542:66-927(076.5)

©Савчук Т.І., Корольчук С.І., 2024

©Волинський національний університет
імені Лесі Українки, 2024

ЗМІСТ

Вступ	4
Змістовий модуль 1. Загальна характеристика органічних реагентів та реакції за їх участю	5
Контрольні питання до змістового модулю 1	17
Змістовий модуль 2. Класифікація органічних реагентів та застосування окремих груп реагентів у аналітичній хімії	20
Контрольні питання до змістового модулю 2	31

ВСТУП

Освітній компонент “Органічні реагенти в аналітичній хімії” належить до вибіркової освітньої компоненти з циклу професійної підготовки студентів за освітньо-професійною програмою 102 Хімія здобувачам освіти другого (магістерського) рівня. Дисципліна спрямована на вивчення та узагальнення даних окремих органічних реагентів та застосування їх для аналізу в аналітичній хімії.

Мета навчальної дисципліни: систематизація знань про властивості органічних реагентів, засвоєння основних принципів вибору органічних реагентів для аналізу реальних об'єктів та формування у здобувачів освіти навичок планування та виконання експерименту із застосуванням органічних реагентів.

Завдання освітнього компонента: розкрити зміст даної дисципліни, сформулювати знання та вміння з окремими положеннями теорії і практики, сформулювати навички планування та виконання експерименту.

В методичних рекомендаціях наведені теоретичні основи по двом змістовим модулям, що вивчаються, а також приведені контрольні питання для самопідготовки.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ ТА РЕАКЦІЙ ЗА ЇХ УЧАСТЮ

Поняття органічного реагенту (ОР). Солетвірні та комплексотвірні групи атомів. Поняття функціонально-аналітичної групи. Вплив структури молекули на властивості ОР, роль замісників та хромофорних груп. Сучасна систематика комплексних сполук. Типи сполук, що утворюються при взаємодії ОР з йонами металів (солі, внутрішньокмплесні сполуки, хелати, замкнені цикли). Хелатний ефект. Гіпотеза аналогій В.І. Кузнецова: взаємодія йонів металів з неорганічними реагентами типу H_2O , NH_3 , H_2S та киснев-, нітроген- і сульфурвмісними ОР. Теорія жорстких і м'яких кислот та основ за Пірсоном.

Специфічні реагенти та специфічні умови проведення реакцій. Вплив рН розчину на специфічність реакцій за участю ОР. Створення специфічних умов проведення реакції за рахунок маскуванню заважаючих йонів та відділення досліджуваного йона. Вплив структури ОР на специфічність та чутливість реакцій. Взаємний вплив лігандів на селективність реакцій. Гідроліз сполук йонів металів з ОР. Зв'язок кислотно-основних властивостей реагенту та хіміко-аналітичних властивостей комплексу.

Теоретичні відомості

Органічну сполуку, що взаємодіє з неорганічними йонами і застосовується з метою якісного або кількісного їх визначення, називають органічним аналітичним реагентом. Багатогранність властивостей органічних реактивів надає їм ряд переваг над неорганічними реактивами. Так, наприклад, у гравіметричному аналізі при утворенні важкорозчинних сполук неорганічних йонів з органічними реактивами відносна похибка зважування значно знижується завдяки великій молекулярній масі осаджуваної форми. Переважна більшість методик фотометричного визначення неорганічних йонів також реалізується за участю органічних реагентів. Водночас постійно

здійснюється синтез нових органічних реагентів з певними хіміко-аналітичними властивостями, що розширює сфери застосування органічних реагентів в аналізі.

Внаслідок взаємодії органічних реагентів з неорганічними йонами здебільшого утворюються комплексні сполуки. На сучасному етапі розвитку координаційної хімії виділяють такі групи координаційних сполук (КС): одноядерні КС з позитивним ступенем окислення центрального атома; багатоядерні КС; сполуки зі зв'язками метал-метал; циклічні сполуки; сполуки, що містять π -зв'язки; КС, що містять координовані молекули O_2 , N_2 , H_2 ; координаційні сполуки з нульовим та негативним ступенем окиснення центрального атома; КС на поверхні твердого тіла. Серед сполук, що утворюються при взаємодії ОР з неорганічними йонами, переважають хелати – циклічні сполуки, в яких метал входить до складу циклу. Циклічні системи (chelate rings) утворюють лише полідентантні ліганди. За рахунок утворення циклів стійкість комплексів збільшується. Найбільш стійкими є п'яти- та шестичленні цикли (правило Чугаєва).

Органічна сполука взаємодіє з неорганічними йонами лише тоді, коли вона містить певне специфічне (характерне) угруповання атомів. Таке угруповання називають функціонально-аналітичною групою (ФАГ). Саме присутність ФАГ перетворює органічну сполуку на органічний реагент. До складу ФАГ можуть входити так звані солетворні та комплексотвірні угруповання. До солетворних угруповань традиційно відносять карбоксильну ($-COOH$), гідроксильну ($-OH$), сульфгідрильну ($-SH$), арсоно- ($-AsO_3H_2$), фосфогрупу ($-PO_3H_2$), тощо. Комплексотвірними угрупованнями є карбонільна ($=C=O$), тіонна ($=S$), нітрито- ($-N=O$), аміногрупа ($=N-$, $=NH$, $-NH_2$) тощо.

Для прогнозування реакційної здатності окремих ОР відносно тих чи інших йонів використовують гіпотезу аналогій взаємодії органічних реактивів, що базується на порівнянні відповідних реакцій комплексоутворення з реакціями з неорганічними реагентами, які краще

вивчені. Цю гіпотезу вперше запропонував В.І. Кузнецов. Така аналогія не завжди справджується, але в більшості випадків її застосування допомагає правильно передбачити реакційну здатність реагенту відносно того чи іншого йону.

Гіпотеза ґрунтується на таких припущеннях:

1. Властивості органічних реактивів визначаються дією елементарних атомних угруповань, які входять до складу молекули органічного реактиву (функціональні атомні угруповання).

2. На дію елементарних атомних угруповань впливають різні замісники. Окремі елементарні функціональні угруповання взаємно впливають одне на одного.

3. Як модель взаємодії окремих елементарних угруповань можна розглядати реакції з неорганічними реактивами, які містять подібні угруповання і краще вивчені.

Як модель для оцінки реакційної здатності реагентів О-типу обирають реакції гідролізу. Гідроліз солей високозарядних йонів металів (М) слід розглядати як прояв тенденції до утворення зв'язку М–ОН. Процес взаємодії катіонів металів з ОР, які містять енольний гідроксил, можна розглядати як вияв тенденції до утворення зв'язку М–ОР.

Якщо розглядати взаємодію ряду елементів з одним і тим же реактивом, то можна встановити реальний зв'язок між гідролізом і комплексоутворенням. Наприклад, високозарядні йони, які виявляють велику енергію зв'язку з гідроксильними йонами, гідролізуючи навіть у кислих розчинах, як правило, утворюють стійкі комплекси з органічними реактивами, що містять гідроксильну групу. Так, Fe (III) починає гідролізувати у водних розчинах вже при $\text{pH} = 2$. З іншого боку, відомо, що Fe (III) при $\text{pH} = 2$ утворює стійкий комплекс з сульфосаліциловою кислотою зі співвідношенням компонентів $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{Sa}^{12-}] = 1:1$. На підставі таких уявлень можна передбачити, що катіони лужноземельних металів (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) лише в лужному середовищі можуть утворювати солі з ОР, які містять

гідроксильну групу, оскільки прості солі їх гідролізують при досить високому значенні рН. Наприклад, еріохром чорний Т (рис. 1.1) утворює комплексні сполуки з катіонами лужноземельних металів лише в лужному середовищі.

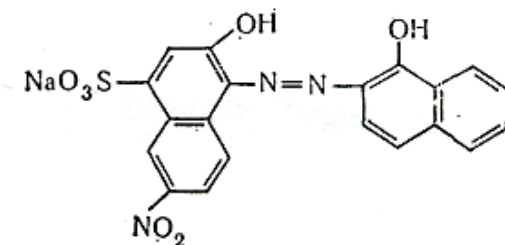


Рис. 1.1. Еріохром чорний Т.

А ось трьохзарядні катіони (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+}), які легше гідролізують, реагують з реактивами даного типу вже у слабкокислому середовищі.

Для прогнозування реакційної здатності реагентів S-типу по відношенню до певних йонів розглядають реакції утворення сульфідів. Із органічними реактивами, які містять тіольну ($\equiv\text{C}-\text{SH}$) або тіонну ($=\text{C}=\text{S}$) групу взаємодіють лише ті катіони, які у водних розчинах утворюють важкорозчинні сульфідні (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Tl^+ , In^{3+} тощо). Ті ж катіони, які не утворюють важкорозчинних сульфідів, згідно з гіпотезою В.І. Кузнецова, не повинні взаємодіяти з реактивами, що містять тіонну чи тіольну групи. Справді, йони алюмінію, рідкісноземельних елементів, торію, цирконію, гафнію, скандію та ітрію не утворюють сполук з цією групою реактивів. Проте Cr (III, VI), Ti (IV) та Nb (V), які у водних розчинах не утворюють стійких сульфідів, взаємодіють з ОР, які мають сульфгідрильну групу. Так, відомо, що натрій діетилдитіокарбамінат (ДЕДТК-Na) (рис. 1.2)

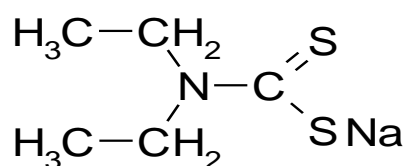


Рис. 1.2. Натрій діетилдитіокарбамінат.

та деякі інші сполуки такого типу взаємодіють з цими йонами, утворюючи порівняно стійкі комплекси. Такі випадки є відхиленнями від гіпотези аналогій і вказують на її загальний характер. Слід зауважити, що стійкість зв'язків між металами і органічними реагентами, які містять тіольну і тіонну групи, завжди менша, ніж зв'язків між катіонами і сульфід-йоном при утворенні сульфідів.

Із реакціями утворення аміакатів проводять аналогію при розгляді реакцій утворення комплексних сполук з ОР, які містять амінний азот. Найкраще з такими ОР будуть взаємодіяти йони Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ . Прикладом таких сполук можуть бути комплекси з етилендіаміном або *o*-фенантроліном (рис. 1.3) :

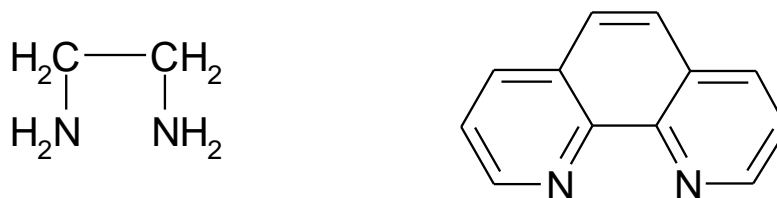


Рис. 1.3. Етилендіамін. Фенантролін.

Для оцінки реакційної здатності ОР, що містять арсоно- та фосфогрупи, також проводять аналогію з утворенням відповідних солей. Більшість фосфатів й арсенатів, за винятком солей лужних металів, є важкорозчинними. Найважче розчиняються фосфати й арсенати високозарядних йонів. Отже, за гіпотезою аналогій, органічні реагенти, які містять арсоно- чи фосфогрупи, повинні утворювати стійкі комплекси передусім з високозарядними йонами. Дійсно, такі сполуки утворюються навіть у кислих розчинах. Вперше реагенти цього типу синтезував В.І. Кузнєцов і назвав їх «торон» і «арсеназо» (рис. 1.4). До складу цих реактивів входить арсоногрупа і діазогрупа. Остання є хромофором, саме завдяки їй комплекси металів набувають специфічного забарвлення:

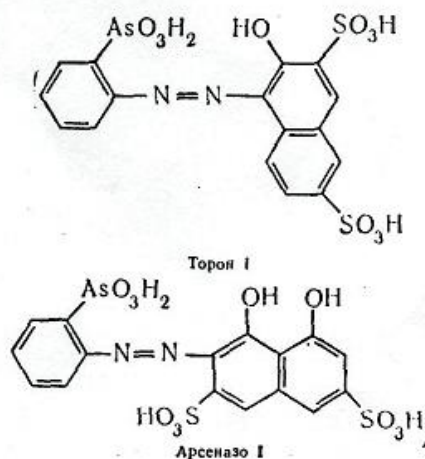


Рис. 1.4. Торон I. Арсеназо I.

Ці реактиви утворюють забарвлені сполуки з йонами торію, цирконію, гафнію, рідкоземельних елементів і багатьох інших елементів.

Хоча гіпотеза аналогій В.І. Кузнецова і не завжди справджується на практиці, вона дуже поширена і як робоча гіпотеза в багатьох випадках дає добрі результати.

Основними характеристиками реакцій за участю органічних реагентів, як й інших аналітичних реакцій, є чутливість та селективність. Чутливість реакції характеризується тією мінімальною кількістю речовини, яку ще можна виявити за допомогою даного реагенту в певному (наприклад, 1 мл) об'ємі розчину шляхом спостереження зовнішнього ефекту реакції. На чутливість реакції з ОР впливають такі фактори: структура реактиву; енергія зв'язку між реактивом та йоном, який виявляють; концентрація сторонніх йонів, у тому числі й концентрація йонів H^+ . Велике значення мають також характер зовнішнього ефекту реакції і методи спостереження цього ефекту.

При утворенні осадів чутливість реакції залежить від розчинності осаду, яка характеризується добутком розчинності. Підвищити чутливість реакції при застосуванні ОР у таких випадках можна збільшенням молекулярної маси реактиву. Чутливість реакції підвищується лише тоді, коли молекулярна маса реактиву зростає за рахунок тієї частини його молекули, яка не є функціонально-аналітичним угрупованням даного

реактиву. Наприклад, Ф. Файгль ще в 1924 р. показав, що заміщення гідрогену в бензеновому кільці пірогалолу бромом (рис. 1.5) призводить до підвищення чутливості реакції на бісмут.

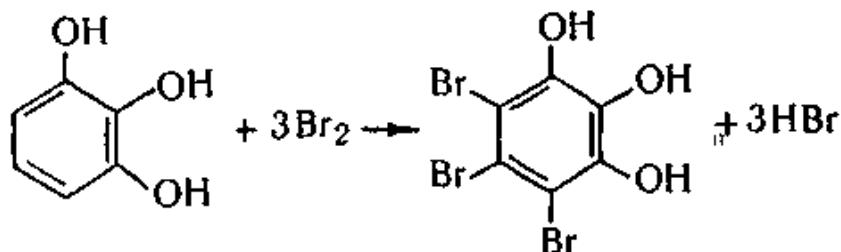


Рис. 1.5. Реакція взаємодія пірогалолу з бромом.

Так, чутливість реакції на бісмут з пірогалолом становить 71 мкг/мл, а з трибромпірогалолом – 8 мкг/мл бісмуту.

Підвищення чутливості реакції внаслідок збільшення молекулярної маси реактиву називається «ефектом обважнювання». Проте далеко не завжди збільшення молекулярної маси реактиву приводить до підвищення чутливості реакції. Якщо ввести в реактив сульфогрупу, то чутливість реакції зменшиться, хоч молекулярна маса реактиву при цьому збільшиться.

Таким чином, всі замісники в ОР можна поділити на три типи:

1. Гідрофільні замісники, які збільшують розчинність органічних реактивів. Введення цих замісників призводить до збільшення розчинності сполук з органічними реактивами, тобто до зниження чутливості реакцій ($-\text{SO}_3\text{H}$).

2. Гідрофобні замісники, які приводять до зменшення розчинності як реактиву, так і його сполук з катіонами ($-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_{10}\text{H}_7$ та ін.).

3. Так звані нейтральні замісники, введення яких не впливає на розчинність органічних реактивів та продуктів їх реакції з металами ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ та ін.).

На чутливість реакції утворення або руйнування розчинної забарвленої сполуки впливає величина її молярного коефіцієнта поглинання. За законом Бугера–Ламберта–Бера чутливість таких реакцій ($C_{\text{мін}}$) залежить від

мінімального значення оптичної густини розчину ($A_{\text{мін}}$), яку можна зареєструвати за допомогою приладу, від величини молярного коефіцієнта поглинання та від товщини шару:

$$C_{\text{мін}} = \frac{A_{\text{мін}}}{\varepsilon \cdot b}$$

Таким чином, якщо є кілька реакцій для визначення певного йону, то перевагу треба надати реакції, внаслідок якої утворюється забарвлена сполука з більшим молярним коефіцієнтом поглинання.

Також чутливість таких реакцій опосередковано залежить від енергії зв'язку між центральним йоном і лігандами, яка характеризується константою нестійкості комплексу. Чим менша ця величина, тим стійкіший комплекс, отже, тим вища чутливість реакції з даним реактивом.

Інша важлива характеристика будь-якої аналітичної реакції – це селективність. Реагенти характеризують як специфічні або селективні. Специфічним вважають такий реактив, який реагує лише з одним різновидом йонів. Реактиви, які реагують з кількома різновидами йонів, називають селективними. Поки що відома лише одна специфічна реакція з органічними сполуками – це проба на йод з крохмалем. Решта ОР реагує з кількома або з великою кількістю йонів. Тому, якщо не створити відповідних (специфічних) умов проведення реакції, то за допомогою ОР не можна визначати один з йонів в присутності інших. Для створення специфічних умов реакції застосовуються такі прийоми:

- зміна рН розчину;
- зв'язування сторонніх йонів у стійкі комплекси;
- відокремлення досліджуваного компонента;
- зміна структури реактиву.

За протолітичними властивостями органічні реактиви – це переважно слабкі кислоти або слабкі основи. Дія їх значною мірою залежить від рН розчину. Для більшості органічних реактивів ця залежність характеризується кривою (рис. 1.6).

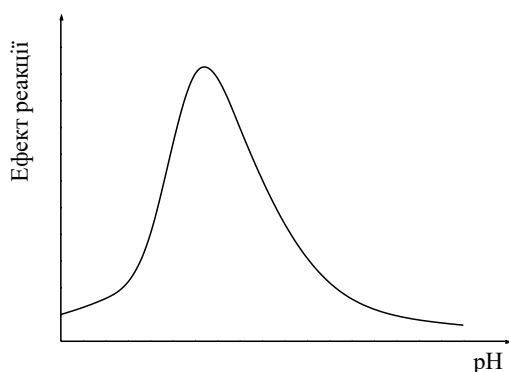


Рис. 1.6. Вплив рН середовища на перебіг реакцій за участю органічних реактивів.

Отже, тільки певні середні значення рН, які характерні для даного реактиву, є оптимальними для утворення сполук цим органічним реактивом і неорганічним йоном. Чим стійкіший комплекс утворюється в результаті взаємодії неорганічного йону з ОР, тим при меншому значенні рН відбувається його утворення. І, навпаки, малостійкі сполуки можуть утворюватись лише при досить високих значеннях рН розчину. Наприклад, оптимальне значення рН розчину для екстракції цинк дитизонату становить 6–8, тоді як меркурій практично повністю екстрагується дитизоном з досить кислого розчину. Це пояснюється тим, що стійкість меркурій дитизонату у багато разів перевищує стійкість цинк дитизонату ($K'_{Zn(HDz)_2} = 10^{-20}$, а $K'_{Hg(HDz)_2} = 10^{-44}$). Саме це дає можливість створити умови, за яких один з кількох різновидів йонів реагує з даним органічним реактивом, решта ж йонів за цих умов з даним реактивом не взаємодіє. Отже, для того щоб передбачити умови реакції з тим чи іншим йоном, необхідно знати енергію зв'язку між даним неорганічним йоном і органічним реактивом. Величина цієї енергії для важкорозчинних сполук характеризується добутком розчинності, а для розчинних комплексних сполук – константою нестійкості комплексу. Знаючи ці величини, можна легко визначити умови переведення досліджуваного компонента у осад або в розчинну комплексну сполуку.

Так, при утворенні важкорозчинних сполук за схемою $M^+ + A^- \leftrightarrow [MA]$

для практично повного осадження катіонів M^+ величина концентрації йонів гідрогену в розчині не повинна перевищувати

$$[H^+] \leq \frac{[HA] \cdot K_{HA} \cdot 10^{-6}}{DP} \text{ моль/л,} \quad (1.1)$$

де $[HA]$ – загальна концентрація органічного реактиву, що дисоціює за кислотним типом, моль/л;

K_{HA} – константа дисоціації органічного реагенту HA ;

DP – добуток розчинності важкорозчинної сполуки $[MA]$.

При утворенні розчинних комплексних сполук з органічним реактивом оптимальне значення рН розчину легко обчислити за величиною константи нестійкості комплексу:

$$[H^+] \leq \frac{[HA] \cdot K_{HA}}{100 \cdot K_{MA}} \text{ моль/л,} \quad (1.2.)$$

де K_{HA} – константа дисоціації органічного реагенту HA ;

K_{MA} – константа нестійкості комплексу $[MA]$.

Наведені співвідношення можна застосовувати для обчислення рН розчину при використанні органічних реактивів для визначення неорганічних йонів. З цих рівнянь видно, що значення рН розчину, що забезпечує практично повне зв'язування досліджуваного компонента, залежить від добутку розчинності важкорозчинної сполуки (DP) або від константи нестійкості комплексу (K_{MA}) і від здатності до дисоціації ОР. Оскільки значення DP та K_{MA} для різних сполук різні, це дає можливість створити умови розділення або визначення різних йонів з одним ОР.

Проте, змінюючи тільки рН розчину, не завжди можна створити специфічні умови для проведення реакції. Тому в багатьох випадках доводиться застосовувати маскування заважаючих речовин або відокремлення досліджуваного компонента.

Значний вплив на селективність і чутливість реакцій має структура реактивів. Вплив структури ОР на специфічність реакцій легко показати на прикладі оксимів. Диметилглюксим був запропонований Л.О. Чугаєвим для визначення Ni. Висока селективність цього реагенту по відношенню до йонів Ni²⁺ визначається такою ФАГ (рис. 1.7.):

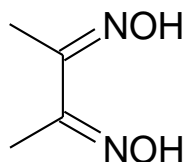


Рис. 1.7. Функціонально-аналітична група.

Проте введення ароматичного кільця призводить до втрати селективності дії обох оксимних груп реагенту. Так діоксими (рис. 1.8), як



Рис. 1.8. Діоксими.

не виявляють селективності відносно Ніколу. Діоксим нафтохінону в реакціях з багатьма металами проявляє себе як двохосновна кислота. При переході до циклогексилдіоксиму-1,2 (рис. 1.9) знову спостерігається специфічність реагенту по відношенню до Ni²⁺.

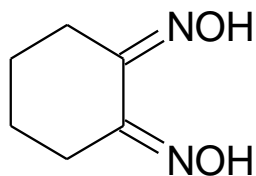


Рис. 1.9. Циклогексилдіоксим-1,2.

Наведені приклади показують, що структура органічного реактиву значною мірою впливає на специфічність реакцій. Це слід враховувати під час створення більш селективних реактивів. Можна синтезувати реактиви з

такою будовою, яка створюватиме просторові утруднення для утворення внутрішньокмлексних сполук з катіонами металів. Для цього в структуру ОР поряд з активним угрупованням вводять замісники великого розміру, які й створюють просторові утруднення для взаємодії із заважаючими для даної реакції йонами. Так було синтезовано кілька реактивів на основі *o*-оксихіноліну. Завдяки введенню в сьоме положення *o*-оксихіноліну різних об'ємних замісників (рис. 1.10) створюються просторові утруднення і реактиви виявляють більшу специфічність до певних йонів.

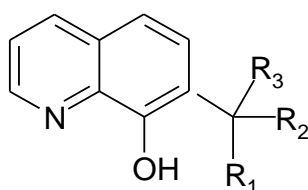


Рис. 1.10. Об'ємні замісники *o*-оксихіноліну.

Зокрема, такі реактиви не взаємодіють з йонами Al^{3+} , Bi^{3+} , РЗЕ, Ca^{2+} , Mg^{2+} тощо. Проте на взаємодію реагенту з катіонами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} та інших йонів, що здатні утворювати аміакати, введення таких замісників практично не впливає.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ЗМІСТОВОГО МОДУЛЮ 1

1. Поясніть різницю між поняттями “органічна речовина” та “органічний реагент”.
2. Наведіть приклади застосування органічних реагентів в якісному неорганічному аналізі. Напишіть такі якісні реакції: Al^{3+} – з алізарином; Ni^{2+} – з реактивом Чугаєва, Co^{2+} – з реактивом Ільїнського, Fe^{3+} – з саліциловою кислотою, Zn^{2+} – з дитизоном.
3. Наведіть приклади застосування ОР в гравіметричному аналізі. Які переваги в застосуванні органічних осаджувачів ?
4. Зобразіть структурну формулу комплексу Ca^{2+} з ЕДТА. Яка дентантність ліганду в цій комплексній сполуці ?
5. Поясніть суть виразу “функціонально-аналітична група”. Вкажіть, яке угруповання є функціонально-аналітичним в молекулах пірокатехіну, саліцилової кислоти, диметилглюксиму, дитизону, 8-оксихіноліну. Яка природа утворення зв’язків метал-ліганд у цих комплексах ?
6. Як може проявлятися вплив структури молекули на властивості ОР ? На прикладі 7-алкіл-8-оксихінолінів поясніть вплив замісників на властивості ОР.
7. Які групи називаються хромоформними ? Наведіть приклади типових хромофорів. Що таке “ауксохроми” ? У чому полягає суть батохромного та гіпсхромного зсувів?
8. Вкажіть основні положення теорії будови комплексних сполук за Вернером. Які фактори впливають на стійкість комплексних сполук ?
9. Які основні типи координаційних сполук виділяють в сучасній координаційній хімії ?
10. Які координаційні сполуки називають циклічними? Наведіть приклади.
11. Поясніть поняття “хелат”, “внутрішньоконкомплексна сполука”, “макроциклічна сполука” та вкажіть на різницю між цими сполуками.

- Наведіть приклади сполук кожного типу. У чому виявляється “хелатний ефект”?
12. Які основні положення гіпотези аналогій В.І. Кузнецова ?
 13. В яких випадках застосовують гіпотезу аналогій ?
 14. Порівняйте умови утворення гідроксокомплексів Fe^{3+} та комплексів з саліциловою кислотою.
 15. Чому комплексонометричне титрування Al^{3+} проводять в кислому середовищі, а Ca^{2+} – при рН 10 ?
 16. Які йони, згідно гіпотези аналогій В.І. Кузнецова, утворюватимуть стійкі комплекси з етилендіаміном ?
 17. Напишіть структурну формулу діетилдитіокарбамінату Cu^{2+} . Порівняйте здатність йонів утворювати сульфіди та комплекси з реагентами S-типу.
 18. На прикладі утворення роданідних комплексів Mo (V) і Ag (I) поясніть основні положення теорії жорстких і м'яких кислот та основ за Пірсоном.
 19. Поясніть значення термінів “межа визначення”, “чутливість реакції”, “чутливість методу”.
 20. Які фактори впливають на чутливість реакцій утворення важкорозчинних сполук ?
 21. Чи впливатиме на чутливість визначення Bi^{3+} з пірогалолом введення в молекулу реагенте таких груп, як $-\text{HSO}_3$, C_6H_5- , $-\text{Br}$ або інших замісників ?
 22. Який зв'язок між величиною молярного коефіцієнту світлопоглинання та чутливістю визначення відповідної сполуки ?
 23. Поясніть терміни “селективність реакції”, “селективність методики”.
 24. Яка різниця між специфічними та селективними реагентами ?
 25. Які прийоми використовуються для підвищення селективності реакції?

26. Як впливає рН на селективність реакцій утворення важкорозчинних сполук ? Розрахуйте, при якому значенні рН відбувається повне осадження купферонатів Cd, Cu, Pb, Al.
27. Як впливає рН на селективність реакцій комплексоутворення ? Яке значення рН є оптимальним для проведення реакцій Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} з 4-(2-піридилазо)резорцином ?
28. Запропонуйте маскуючий реагент для усунення заважаючого впливу йонів Fe^{3+} та Pb^{2+} при фотометричному визначенні Cu^{2+} у вигляді діетилдитіокарбамінату.
29. Які методи розділення речовин використовуються в аналітичній практиці ? Поясніть суть кожного методу.
30. Які способи концентрування мікрокількостей речовин використовують в аналітичній практиці ? Поясніть суть кожного методу.
31. Які реагенти називають „виникаючими” ? Наведіть приклади реакцій з такими реагентами. У чому переваги застосування таких реагентів ?
32. Зобразіть структурну формулу комплексу Ni^{2+} з диметилглюксимом. Чи однакова реакційна здатність син-, анти- та амфі-форм диметилглюксіму ?
33. На прикладі 7-алкілзаміщених оксихінолінів поясніть, чи впливає структура реагенту на специфічність реагенту по відношенню до окремих йонів, наприклад, Cu^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} .
34. Наведіть приклади взаємного впливу лігандів на селективність реакцій.
35. Що таке темплатний синтез ? Наведіть приклади такого синтезу.
36. Які сполуки відносять до групи подандів, криптандів, коронандів ? Наведіть приклади “краун”-сполук.
37. Наведіть приклади реагентів, що містять ФАГ типу "хелатні ворота".

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2. КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ОКРЕМИХ ГРУП РЕАГЕНТІВ У АНАЛІТИЧНІЙ ПРАКТИЦІ

Реагенти, що утворюють з йонами металів прості солі. Комплекси металів із спиртами, фенолами та оксикислотами (аліфатичні багатоатомні спирти та оксикислоти; пірогалол, пірокатехін, саліцилова та хромотропова кислоти). Барвники, що містять гідроксильні групи (алізарин, алюмініон, пірокатехіновий фіолетовий, морин та ін.). Реагенти, що містять амінний нітроген (*o*-фенантролін, α, α' -дипіридил, 8-оксихінолін та його похідні, купферон та його аналоги). Азобарвники (дифенілкарбазид, дифенілкарбазон, ПАН, ПАР, реагенти типу арсеназо, торон). Комплекси. Металохромні індикатори. Реагенти, що містять нітросо- та оксимні групи (α -нітросо- β -нафтол, диметилглюксим та його похідні). Реагенти, що містять тіольну чи тіонну групи (ксантогенати, дитіокарбамінати, тіосечовина, дитизон, 8-меркаптохінолін, тіоли). Різнолігандні комплекси. Йонні асоціати. Різнометальні комплекси. Реагенти, що утворюють сполуки типу твердих розчинів (титановий жовтий, магnezон, феназо та ін.). Реагенти, що беруть участь в окисно-відновних реакціях. Реагенти, що беруть участь в реакціях синтезу забарвлених сполук. Каталітичні реакції з участю ОР.

Теоретичні відомості

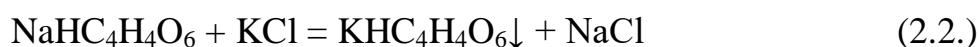
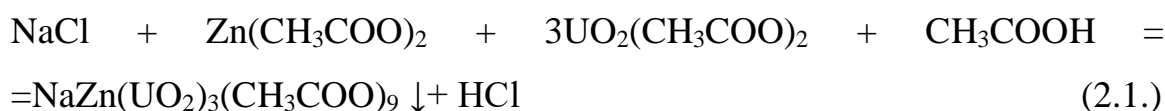
Для систематизації ОР неприйнятна класифікація, яка застосовується в органічній хімії, оскільки ця систематика враховує лише наявність тих чи інших функціональних груп, тоді як здатність ОР взаємодіяти з неорганічними йонами залежить від багатьох інших ознак: природи ФАГ, структури реагенту, взаємного впливу замісників тощо. В літературі відображено кілька спроб систематизації ОР за різними ознаками (за будовою і властивостями ФАГ, за характером процесів, що відбуваються

при взаємодії з неорганічними йонами, за принципом будови продуктів реакції, за галузями застосування тощо).

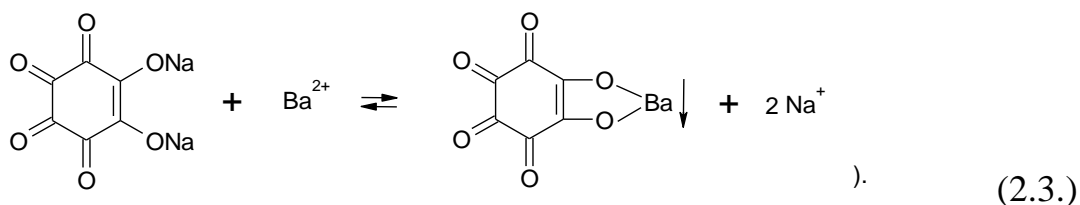
ОР беруть участь в реакціях комплексоутворення, окисно-відновних, каталітичних процесах. Оскільки застосування ОР переважно пов'язане з реакціями комплексоутворення, то класифікаційною ознакою може бути наявність певного угруповання, що характеризується типом донорних атомів та їх взаємним розташуванням. По-друге, продукти реакцій мають різні хіміко-аналітичні властивості (значення ДР, ϵ , тощо).

Враховуючи перелічені фактори, умовно можна поділити ОР на такі групи:

1) реагенти, що утворюють прості солі, наприклад, ацетат-, оксалат-, гідротартрат-, родизонат-йони тощо. Реакції утворення простих солей використовують переважно для виявлення йонів лужних металів:



або лужноземельних, наприклад, утворення родизонату барію:



Пікринова кислота та інші реагенти, що містять нітрогрупи (рис. 2.1), наприклад осаджують йони K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

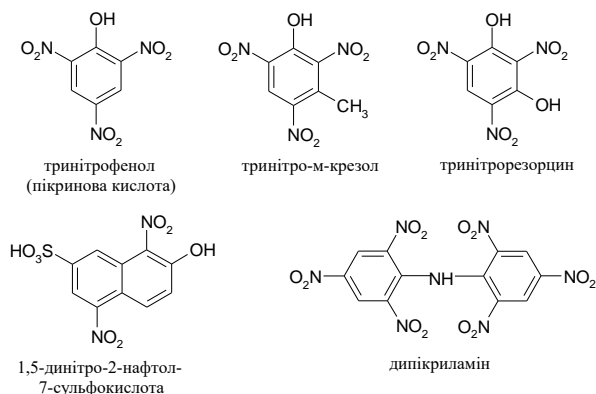


Рис. 2.1. Реагенти, що містять нітрогрупи.

2) Реагенти, що утворюють одноріднолігандні КС. Ця група реагентів об'єднує велику кількість реагентів із різними властивостями. Серед реагентів цієї групи можна виділити підгрупи монодентантних та полідентантних ОР. Монодентантні реагенти (одноатомні феноли, алкіл- та арилами́ни, піридин, дифенілсульфід тощо) використовуються досить обмежено. Певний інтерес з реагентів цього типу представляє тіокетон Міхлера (рис. 2.2),

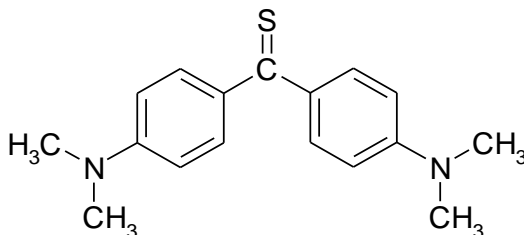


Рис. 2.2. Тіокетон Міхлера.

що використовується не лише в реакціях комплексоутворення (з йонами Hg²⁺, Pt²⁺, Ag⁺), але і в окисно-відновних реакціях, що застосовують для визначення неорганічних окисників, наприклад IO₃⁻, CrO₄²⁻, NO₂⁻ та ін.

Полідентантні реагенти в реакціях комплексоутворення утворюють циклічні сполуки (хелати та макроцикли). Полідентантні реагенти доцільно класифікувати за типом донорних атомів. До полідентантних ОР з одним типом донорних атомів відносять реагенти O,O-, N,N-, S,S-типів та краун-сполуки з одним типом донорних атомів. Типовими представниками реагентів O,O-типу є феноли та оксикислоти, що містять такі ФАГ (рис.2.3):

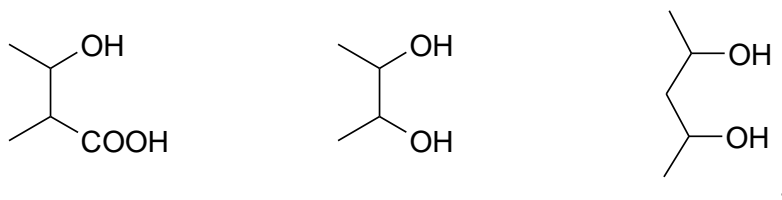


Рис. 2.3. Функціонально-аналітичні групи.

зокрема, представники реагентів O,O - типу

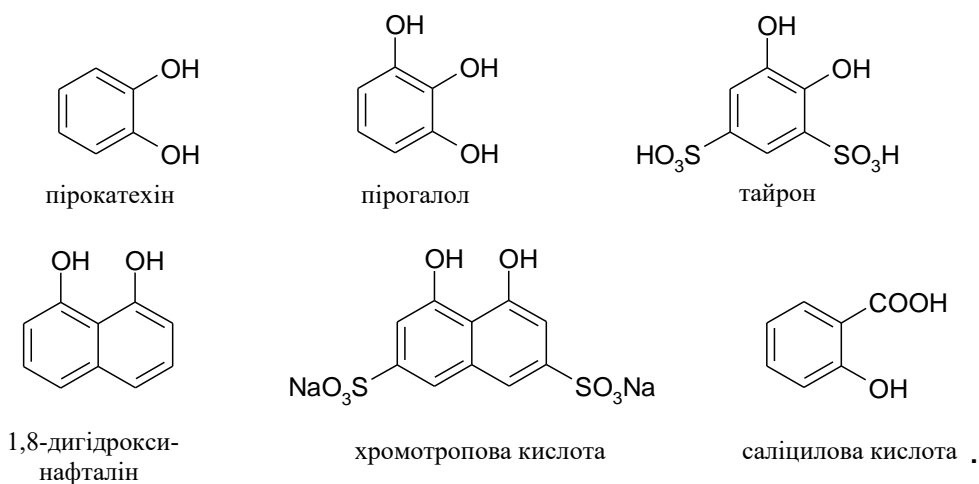


Рис. 2.4. Представники реагентів O,O – типу.

Комплексні сполуки, які утворюють зазначені реагенти, характеризуються порівняно невисокими значеннями молярного коефіцієнту світлопоглинання. Інтенсивно забарвлені сполуки утворюються в реакціях іонів металів з барвниками, що містять гідроксогрупи (рис.2.5), типу:

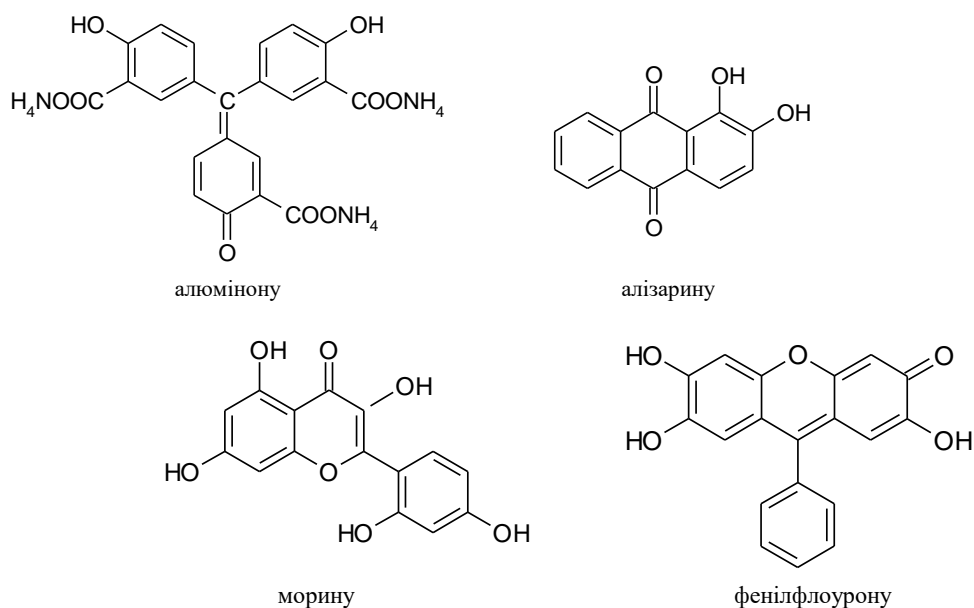
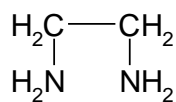
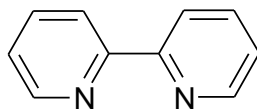


Рис. 2.5. Органічні сполуки, що містять гідроксогрупи.

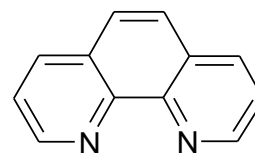
Типовими реагентами N,N–типу є етиленамін, 2,2'-дипіридил, 1,10-фенантролін (рис. 2.6).



етилендіамін



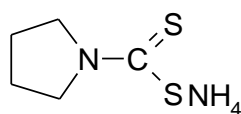
2,2'-дипіридил



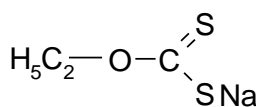
1,10-фенантролін

Рис. 2.6. Типові реагенти N,N-типу.

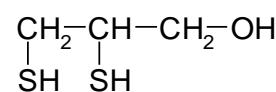
До реагентів S,S-типу відносяться реагенти (рис. 2.7), що містять тиольні чи тійонні групи (дитіокарбамінати, ксантогенати, дитіофосфати тощо), наприклад:



піридилдитіокарбамінат амонію.



етилксантогенат натрію



2,3-димеркапто-пропанол-1

Рис. 2.7. Реагенти S,S-типу.

Чисельною є група полідентантних ОР зі змішаним типом донорних атомів. Типовими представниками реагентів O,N-типу (рис. 2.8) є реагенти, що містять такі ФАГ:

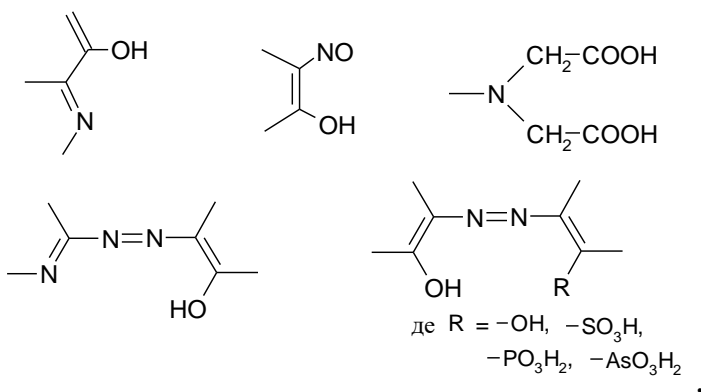


Рис.2.8. Реагенти O,N-типу з деякими функціонально-аналітичними групами.

наприклад, 8-гідроксихінолін, α-нітросо-β-нафтол, 4-(2-піридилазо)-резорцин, комплексопи, реагенти групи арсеназо-торон та ін.

Прикладами реагентів S,N-типу (рис. 2.9) є дитизон, 8-меркаптохінолін, тіоналід.



Рис. 2.9. Реагент S,N-типу

3) Реагенти, що утворюють різнолігандні комплексні сполуки. Комплекси зі змішаною координаційною сферою є найбільш вірогідною формою існування йонів у розчинах. Утворення таких комплексів може відбуватись за участю різних лігандів. Велике практичне значення мають різнолігандні комплекси, що містять у внутрішній сфері амін та електронегативний ліганд, зокрема комплекси з диантипірилметаном (рис. 2.10):

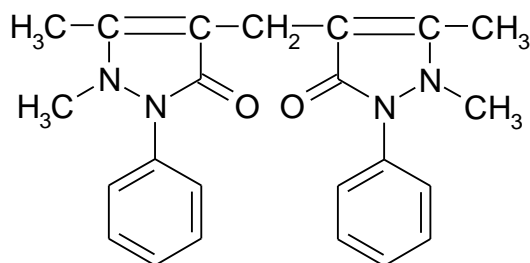


Рис. 2.10. Диантипірилметан.

У фотометричному аналізі широко використовують комплекси, які у внутрішній сфері містять два типи електронегативних лігандів. Цікавим прикладом практичного використання сполук цього типу є визначення фторид-йонів у вигляді комплексу церію з алізаринкомплексом і фторид-йонами (рис. 2.11):

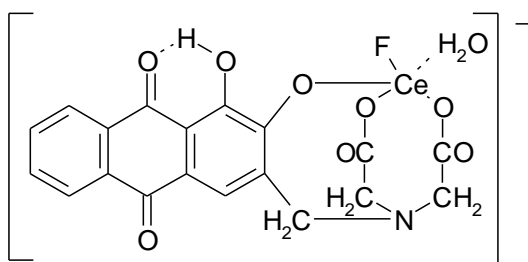


Рис. 2.11. Комплекс церію з алізаринкомплексом і фторид-йонами.

Різнолігандні комплекси з цінними аналітичними властивостями утворюються також у реакціях металів з хелатоутворюючими основами та хромофорними кислотними реагентами. Так чутливість реакції йонів Ag^+ з бромпірогалоловим червоним суттєво підвищується при введенні фенантроліну за рахунок утворення різнолігандного комплексу (рис. 2.12):

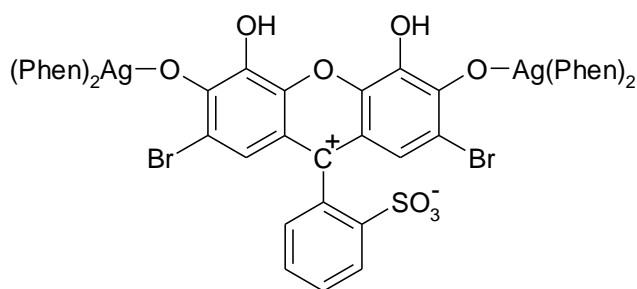


Рис. 2.12. Комплекс аргентум-йону з бромпірогалоловим червоним та 1,10-фенантроліном.

4) Реагенти, що утворюють йонні асоціати. Йонні асоціати - це сполуки, склад яких можна представити загальними формулами $[\text{MR}_n](\text{R}')_m$, $[\text{MR}_n](\text{AH})_m$, $[\text{MR}_n][\text{MA}_n]$, де M - йон металу, A - органічна основа, R - електронегативний ліганд. В усіх йонних асоціатах йон металу входить до складу комплексного катіону чи аніону, а протийоном може бути аніон неорганічної чи органічної кислоти, амін, основний барвник, онієві катіони чи комплексний катіон іншого металу. Часто йонні асоціати відносять до різнолігандних комплексів. Проте найбільш коректним можна вважати твердження, що йонні асоціати є проміжковими сполуками між простими солями і комплексами. В аналітичній практиці широко використовують

утворення йонних асоціатів з основними барвниками, зокрема з барвниками трифенілметанового ряду, родаміновими, антипіриновими, ціаніновими тощо.

5) Реагенти, що утворюють різнометальні комплексні сполуки. У різнометальних комплексах можуть утворюватись зв'язки метал–метал або метал–місткова група–метал. Однією з найбільш поширених груп різнометальних комплексів є різнометальні комплекси з поліфункціональними реагентами, зокрема оксикислотами. На (рис. 2.13) наведена структура комплексу іридію та хрому з малат-йонами:

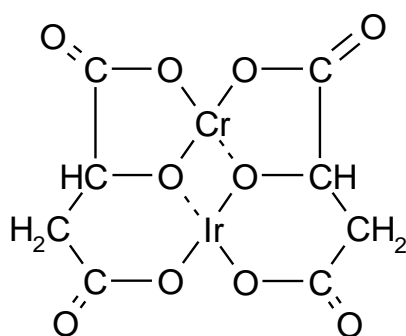


Рис. 2.13. Комплекс іридію та хрому з малат-йонами.

Зазвичай, утворення різнометальних комплексів пов'язане з побічними процесами, що протікають при виконанні хімічного аналізу складних об'єктів. Різннометальні комплекси часто є джерелом складностей у такому аналізі, тому вміння передбачити утворення таких сполук сприяє направленій зміні умов експерименту. Поруч з цим, велика кількість різнометальних комплексів представляє інтерес для розробки нових аналітичних методів.

6) Реагенти (рис. 2.14), що утворюють сполуки адсорбційного характеру, наприклад,



Рис. 2.14. Сполуки адсорбційного характеру.

Реакції з такими реагентами часто називають реакціями утворення твердих розчинів, оскільки спектри поглинання продуктів реакції повністю збігаються зі спектрами поглинання реагентів у неводних розчинах, а склад цих продуктів реакції не відповідає певним стехіометричним співвідношенням. Реакції цього типу особливо характерні для іонів магнію.

7) Реагенти, що беруть участь в окисно-відновних реакціях. Так, наприклад, окиснення дифенілкарбазиду до дифенілкарбазону (рис. 2.15)

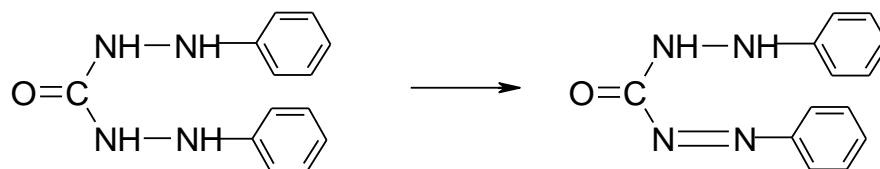


Рис. 2.15. Схема окиснення дифенілкарбазиду до дифенілкарбазону

використовують для фотометричного визначення аніонів-окисників (наприклад, CrO_4^{2-}).

8) Реагенти, що при взаємодії з неорганічними йонами утворюють нові органічні сполуки з певним зовнішнім ефектом (α -нафтиламін, сульфанілова кислота, тимол). Реакції з такими реагентами використовують переважно для визначення неорганічних аніонів. Наприклад, для визначення нітрит-йонів використовують реакції утворення азобарвників (рис. 2.16):

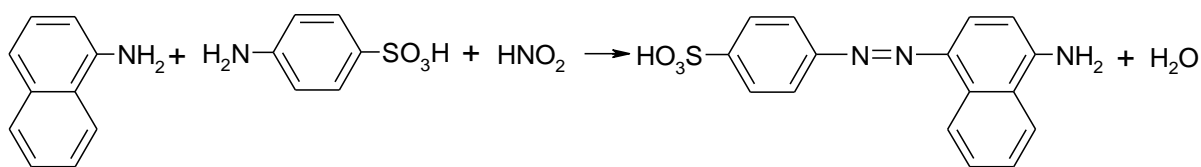


Рис. 2.16. Взаємодія нітрит-йонів з азобарвниками.

для визначення сульфід-йонів – утворення метиленового синього (рис.2.17):

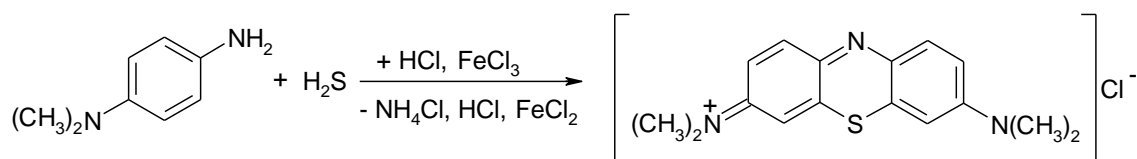


Рис. 2.17. Взаємодія сульфід-йонів з метиленовим синім.

9) Реагенти, що беруть участь у каталітичних процесах (рис. 2.18.). Такі реакції можуть відбуватися без виділення електромагнітного випромінення (наприклад, каталітична дія йонів Со (II) на реакцію окиснення алізарину натрій гіпобромітом), а також супроводжуватися люмінесценцією, що використовується для хемілюмінесцентного визначення йонів, що проявляють каталітичну або інгібуючу дію. Найширше використовують реакції з такими реагентами, як:

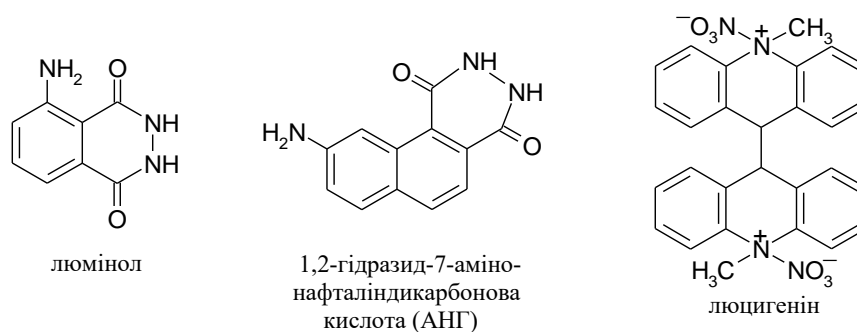


Рис. 2.18. Органічні реагенти, що беруть участь у каталітичних процесах.

10) Реагенти, що утворюють комплексні сполуки на поверхні твердого тіла. Здебільшого, це хімічно-модифіковані поверхні різних матеріалів. Комплексотвірні сполуки на поверхні твердого тіла можна закріпити адсорбційно, йонообмінно чи ковалентного характеру. На (рис. 2.19). наведено схеми утворення КС на поверхні кремнезему, ковалентно модифікованого азотовмісними лігандами:

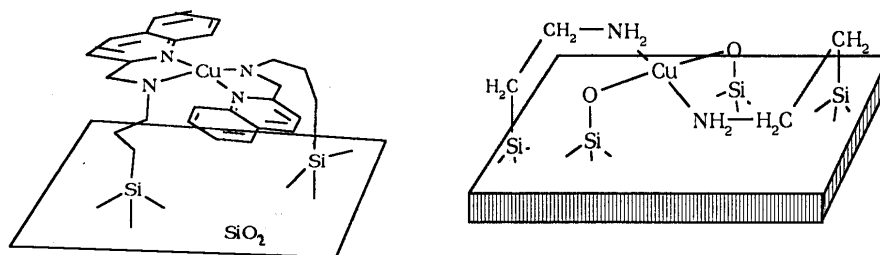


Рис. 2.19. Схеми утворення комплексних сполук на поверхні кремнезему, ковалентно модифікованого азотовмісними лігандами

Реакції утворення КС на поверхні твердого тіла мають свої особливості, оскільки на їх проходження впливають фактори, не характерні для розчинів. Утворення комплексних сполук використовують в хроматографії, концентруванні мікроелементів, створенні хімічних сенсорів, каталізі тощо.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ЗМІСТОВОГО МОДУЛЮ 2

1. Напишіть реакцію взаємодії йонів K^+ з дипікриламином. Вкажіть аналітичний сигнал.
2. Як відділити барій родизонат від стронцій родизонату ?
3. Наведіть приклади застосування карбонових кислот з метою якісного виявлення, осадження та маскування окремих йонів.
4. З якими йонами, згідно гіпотези аналогій В.І. Кузнецова, тіокетон Міхлера утворюватиме стійкі комплекси ? Зобразіть структуру комплексної сполуки Hg (II) з тіокетоном Міхлера.
5. Напишіть структурні формули таких реагентів: пірогалол, пірокатехін, тайрон, хромотропова кислота. Вкажіть ФАГ.
6. Зобразіть структуру комплексної сполуки Al^{3+} з алізарином.
7. До якої групи барвників відноситься алюмініон ? Зобразіть структурну формулу КС з Al^{3+} .
8. В яких формах може існувати в розчинах пірокатехіновий фіолетовий ?
9. Порівняйте хіміко-аналітичні властивості купферону, неокупферону, N-бензоїлфенілгідроксиламіну та N-фуроїлфенілгідроксиламіну.
10. Напишіть реакцію взаємодії Mo (VI) з етилксантогенатом калію. Які ще реагенти S,S-типу відомі вам ?
11. Які електронні переходи обумовлюють забарвлення комплексу Fe^{2+} з 1,10-фенантроліном ?
12. Напишіть схему непрямого титриметричного визначення йонів металів з 8-оксихіноліном.
13. Вкажіть ФАГ диоксимів. Зобразіть структуру комплексу Pd^{2+} з бензоїлметилдиоксимом.
14. Яке атомне угруповання є характерним для азобарвників ? Вкажіть ФАГ у молекулах ПАР, ПАН-2 та порівняйте їх хіміко-аналітичні властивості.

15. Напишіть структурні формули торну, арсеназо I, II, III. Вкажіть ФАГ реагентів групи арсеназо-торон. Зобразіть структуру відповідних комплексів.
16. Порівняйте структуру арсеназо I та хлорфосфоназо I. Назвіть приклади застосування хлорфосфоназо III.
17. Яка дентантність гліоксаль-біс-(2-оксианілу) в реакції з йонами Ca^{2+} ?
18. Які органічні реагенти мають таку ж ФАГ, як і реактив Ільїнського ?
19. Яка таутомерна форма – кето- чи енольна бере участь в реакціях комплексоутворення дифенілкарбазиду ?
20. Зобразіть структуру комплексу Cu з дифенілкарбазоном.
21. Присутність якої ФАГ характеризує реактив як комплексон ?
22. Зобразіть структурну формулу дитизонатів Ag , Cu .
23. Наведіть приклади реагентів, що утворюють сполуки типу твердих розчинів. Поясніть причину виникнення аналітичного сигналу в таких реакціях.
24. Напишіть реакції виявлення йонів NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , S^{2-} за допомогою органічних реактивів.
25. Наведіть приклади каталітичних реакцій з участю органічних реагентів.

Навчально-методичне видання

Савчук Тетяна Іванівна,
Корольчук Світлана Іванівна

Органічні реагенти в аналітичній хімії. Теоретичні відомості

Методичні рекомендації

Друкується в авторській редакції

Формат 60x84 1 /16. Обсяг 3,02 ум. друк. арк., 2,96 обл.-вид. арк. Наклад 50 пр. Видавець і виготовлювач – Вежа-Друк (м. Луцьк, вул. Шопена, 12, тел. (0332) 29-90-65).

Свідоцтво Держ. комітету телебачення та радіомовлення України ДК № 4607 від 30.08.2013 р.