บทที่ 12
การวิเคราะห์หาธาตุในสารประกอบอินทรีย์

12.1 บทนำ

การวิเคราะห์สารโดยทั่ว ๆ ไปมีจุดประสงค์สำคัญเพื่อหาสูตรโครงสร้างของสารนั้น แม้ว่าการหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ในปัจจุบันจะทำได้สะดวกและรวดเร็วมาก โดยอาศัยเครื่องมือทันสมัยต่าง ๆ เช่น เครื่อง X-ray diffraction อินฟราเรด (IR) อัลตราไวโอเลต-วิซิเบิล (UV) นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) และแมสสเปคโตรมิเตอร์ สำหรับเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูงในการหาสูตรโครงสร้างของสาร คือ X-ray Diffraction Spectrometer เพราะสามารถใช้หาสูตรโครงสร้างที่สมบูรณ์ของสารได้โดยตรง แต่การวิเคราะห์สารโดยใช้เครื่องมือชนิดนี้มีราคาแพงมากและจะใช้ได้เฉพาะสารที่มีลักษณะเป็นผลึกสวยงามเท่านั้น ส่วนการหาสูตรโครงสร้างของสารโดยใช้เครื่องมืออื่น ๆ นั้นจะต้องนำข้อมูลที่ได้มาประกอบกันซึ่งนักศึกษาจะได้เรียนต่อไปในวิชา CH 323 และ CH 472 อย่างไรก็ตามการหาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารยังคงมีประโยชน์อยู่มาก เพราะผลที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นหลักฐานประกอบกับข้อมูลที่ได้จากเครื่องมือต่าง ๆ ที่กล่าวข้างต้น ทำให้การหาสูตรโครงสร้างของสารถูกต้องและแม่นยำยิ่งขึ้น

การวิเคราะห์สารอินทรีย์ประกอบด้วยขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. การทดสอบเบื้องต้นเป็นการสังเกตสถานะ (ของแข็งหรือของเหลว) สี กลิ่น ความเป็นเนื้อเดียวกันของสาร และผลที่ได้จากการติดไฟ (ignition test)

2. การหาค่าคงที่ทางกายภาพต่าง ๆ เช่น การหาจุดหลอมเหลวสำหรับสารประกอบที่เป็นของแข็ง และการหาจุดเดือดสำหรับสารประกอบที่เป็นของเหลว

3. การวิเคราะห์หาชนิดของธาตุในสารประกอบอินทรีย์ เพราะสารประกอบอินทรีย์นอกจากประกอบขึ้นด้วยธาตุ C, H แล้วยังมีธาตุอื่น ๆ อีก ธาตุที่พบบ่อยคือ P, N, O, S, F, Cl, Br และ I สำหรับสารอินทรีย์ที่เป็นเกลือจะมีโลหะบางชนิดประกอบอยู่ด้วย เช่น Na, K และ Ca

4. การทดสอบความสามารถในการละลายของสารในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ เช่น น้ำ อีเทอร์ สารละลาย 5% NaOH สารละลาย 5% $NaHCO_3$ สารละลาย 5% HCl และกรดซัลฟุริกเข้มข้นที่เย็น จากการทดสอบนี้ทำให้สามารถแยกชนิดของสารได้อย่างคร่าว ๆ ว่าเป็นสารประเภทใด ซึ่งจะทำให้การทดสอบในขั้นต่อไปกระทำได้ง่ายขึ้น

5. การตรวจหาหมู่ฟังก์ชันนัลโดยใช้รีเอเจนต์ชนิดต่าง ๆ เพื่อให้ทราบว่าสารประกอบมีหมู่ฟังก์ชันนัลชนิดใดประกอบอยู่

6. การเตรียมสารอนุพันธ์ (derivative) เป็นการเปลี่ยนสารที่นำมาวิเคราะห์ไปเป็นสารใหม่โดยการทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ที่เหมาะสม โดยปกตินิยมเตรียมสารอนุพันธ์ที่เป็นของแข็ง เพราะจุดหลอมเหลวของสารอนุพันธ์จะเป็นเครื่องตัดสินว่าสารที่สงสัยคือสารตัวใดในกรณีที่มีสารหลายตัวที่มีจุดหลอมเหลวหรือจุดเดือดเหมือนกันหรือใกล้เคียงกันมาก ๆ

จะเห็นได้ว่านักศึกษาได้เคยผ่านการวิเคราะห์สารในขั้นตอนที่ 1, 2, 4 และ 5 มาแล้วในวิชาปฏิบัติการ CH 221 และ CH 222 ในบทต้น ๆ ดังนั้นในบทนี้จะขอกล่าวเฉพาะการวิเคราะห์หาชนิดของธาตุในสารประกอบอินทรีย์ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ 3 เท่านั้น เพื่อนักศึกษาจะได้นำความรู้เหล่านี้ไปใช้ในการวิเคราะห์สาร unknown ในวิชา CH 421 ต่อไป

12.2 การวิเคราะห์หาชนิดของธาตุในสารประกอบอินทรีย์โดย sodium fusion test

ในการหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์ชนิดหนึ่งนั้น ควรต้องทราบเสียก่อนว่าสารนั้นประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้าง ในการทดลองนี้จะทำการตรวจหาเฉพาะธาตุที่พบกันเสมอในสารอินทรีย์ได้แก่ ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ คลอรีน โบรมีน และไอโอดีน โดยวิธีที่เรียกว่า sodium fusion test หรือ Lassaigns' test ซึ่งเป็นวิธีที่ดีที่สุดในการวิเคราะห์หาธาตุในสารอินทรีย์ วิธีนี้ทำได้โดยการหลอมสารอินทรีย์เข้ากับโลหะโซเดียม เพื่อเปลี่ยนสารอินทรีย์ไปเป็นเกลืออินทรีย์ที่แตกตัวได้เสียก่อน แล้วจึงทำการทดสอบหาธาตุต่าง ๆ ในสภาพที่เป็นไอออน

สารอินทรีย์ที่มีธาตุ C, H, O, N, S และ X

$\downarrow$ Na/Δ

$NaCN + Na_2S + NaX + NaOH + etc.$

เมื่อ X = Cl, Br, I

จะเห็นได้ว่าการหลอมสารอินทรีย์เข้ากับโลหะโซเดียม จะได้เกลือโซเดียมที่ละลายน้ำ จากนั้นจึงทำการตรวจหาธาตุ N, S และ X ในสภาพที่เป็นไอออน CN^-, S^{2-} และ X^- ตามลำดับ

12.3 การหลอมสารอินทรีย์กับโลหะโซเดียม

12.3.1 วิธีทดลอง สารประกอบที่ใช้ : bromobenzene, chlorobenzene, iodoform, thiourea, urea และสาร unknown

ใช้คีมคีบชิ้นโซเดียมขนาดเม็ดถั่วเขียว (หนักประมาณ 0.05 กรัม) ที่เก็บอยู่ในน้ำมันพาราฟินออกมา 1 ชิ้น ซับน้ำมันที่ติดอยู่ด้วยกระดาษกรองจนแห้ง แล้วใส่ลงในหลอด sodium fusion ถ้าสารที่จะวิเคราะห์เป็นของแข็งให้ใส่สารลงในหลอดประมาณ 0.1 กรัม แล้วนำหลอดไปเผาจนร้อนแดงด้วยตะเกียงบุนเสน ถ้าสารที่จะวิเคราะห์เป็นของเหลว ให้เผาหลอดบรรจุโซเดียมจนโซเดียมหลอมและไอของโซเดียมลอยขึ้นมาในหลอด หยุดเผาแล้วจึงหยดสารที่ต้องการวิเคราะห์ลงไป 2-3 หยด ระวังอย่าให้สารติดข้างหลอด เผาต่อไปจนหลอดร้อนแดง ในกรณีที่หลอมโลหะโซเดียมกับสารที่ระเหยง่ายอาจจำเป็นต้องหยดสารลงไปในหลอดซ้ำอีกครั้งหลังจากการเผาหลอดที่มีสารอยู่ได้ครู่หนึ่ง แล้วจึงเผาหลอดให้ร้อนแดง เพื่อให้สารและโซเดียมเผาไหม้จนหมด

จุ่มก้นหลอดที่ร้อนลงในบีคเกอร์ขนาด 50 มล.ที่บรรจุน้ำกลั่นอยู่ 10 มล. และเอทานอล 0.5 มล. หลอดจะแตกและสารในหลอดจะละลายน้ำ ต้มสารละลายในบีคเกอร์ให้เดือดเบา ๆ ประมาณ 2-3 นาที แล้วกรอง สารละลายที่ได้ควรจะใสและไม่มีสี ถ้าหากสารละลายที่ได้มีสีคล้ำแสดงว่าการสลายตัวของสารอินทรีย์ยังเกิดไม่สมบูรณ์ ซึ่งไม่สามารถใช้ตรวจหาธาตุในขั้นต่อไปได้ จึงควรเตรียมสารละลายใหม่ นำสารละลายที่ได้ซึ่งเรียกกันว่า stock solution ไปทดสอบหาธาตุต่าง ๆ ต่อไป

12.4 การตรวจหาธาตุกำมะถัน ไนโตรเจน และเฮโลเจน

12.4.1 การตรวจหาธาตุกำมะถัน

ธาตุกำมะถันที่เป็นองค์ประกอบในสารอินทรีย์จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูป Na_2S เมื่อนำสารอินทรีย์นั้นมาหลอมกับโซเดียม Na_2S ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับสารละลาย lead acetate $[Pb(OOCCH_3)_2]$ ในภาวะที่เป็นกรด ได้ตะกอนสีดำของ lead sulfide (PbS) ดังสมการ

$$Na_2S + Pb(OOCCH_3)_2 \xrightarrow{CH_3COOH} PbS + 2\,CH_3COONa$$

Lead acetate — Lead sulfide

12.4.1.1 วิธีทดสอบ

นำ stock solution 2 มล. มาทำให้เป็นกรดด้วยกรดแอซีติกเจือจาง แล้วเติมสารละลาย lead acetate ลงไป 2-3 หยด ถ้ามีธาตุกำมะถันอยู่จะได้ตะกอนสีดำของ lead sulfide เกิดขึ้น

12.4.2 การตรวจหาธาตุไนโตรเจน

ธาตุไนโตรเจนในสารอินทรีย์จะกลายสภาพมาอยู่ในรูปไซยาไนด์ไอออน (CN^-) ซึ่งเมื่อนำมาทดสอบกับสารละลายเฟอรัสซัลเฟต ($FeSO_4$) ในภาวะที่เป็นกรด จะได้สารละลายหรือตะกอนสีน้ำเงินเข้ม (ที่เรียกกันว่าสี Prussian blue) ของ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้

ก. Fe^{2+} จาก $FeSO_4$ จะทำปฏิกิริยากับ CN^- เกิดเป็น ferrocyanide

$$FeSO_4 + 6NaCN \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_6] + Na_2SO_4$$

ข. Fe^{2+} บางส่วนจะถูกออกซิไดส์ในอากาศเป็น Fe^{3+} ขณะต้มสารละลาย

$$4Fe^{2+} + 4H^+ + O_2 \longrightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$$

ค. Fe^{3+} ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับ ferrocyanide ได้สารละลายหรือตะกอนสีน้ำเงินเข้มของ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

$$3Na_4[Fe(CN)_6] + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow \underset{\text{ตะกอนสี Prussian blue}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} + 6Na_2SO_4$$

12.4.2.1 วิธีทดลอง

ใส่ผง $FeSO_4$ ประมาณ 0.1 - 0.2 กรัม (หรือจะใช้สารละลายอิ่มตัวของ ferrous ammonium sulfate 4 หยดแทนก็ได้) ลงในหลอดทดลอง เติม stock solution 2 มล.ลงไป ต้มให้เดือดเบา ๆ แล้วหยดกรดซัลฟุริกเจือจางลงไปทีละหยดจนตะกอนของเหล็กไฮดรอกไซด์ละลายหมด

ถ้าสารอินทรีย์มีธาตุไนโตรเจน จะได้สารละลายหรือตะกอนสีน้ำเงินเข้ม ถ้ามีธาตุไนโตรเจนอยู่น้อยในสารอินทรีย์บางทีอาจมองเห็นตะกอนได้ยาก ให้กรองสารละลายที่ได้ จะเห็นจุดสีของ Prussian blue ติดบนกระดาษกรอง ส่วนสารอินทรีย์ที่ไม่มีธาตุไนโตรเจน สารละลายที่ได้ตอนสุดท้ายควรมีสีเหลือง ซึ่งเป็นสีเกลือของเหล็ก

12.4.3 การตรวจหาธาตุเฮโลเจน เมื่อไม่มีธาตุไนโตรเจน และธาตุกำมะถันปนอยู่

12.4.3.1 ถ้ามีธาตุเฮโลเจนเพียงชนิดเดียว

การหลอมสารอินทรีย์ที่มีธาตุเฮโลเจนประกอบอยู่กับโลหะโซเดียม จะทำให้ธาตุเฮโลเจนในสารอินทรีย์เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของเกลือโซเดียม (NaX) การทดสอบเฮไลด์ไอออนของ NaX ด้วยสารละลายเงินไนเตรท ($AgNO_3$) ในภาวะที่เป็นกรด จะได้ตะกอนของเงินเฮไลด์ (AgX) ดังนี้

$$NaX + AgNO_3 \xrightarrow{HNO_3} AgX + NaNO_3$$

ถ้าสารอินทรีย์มีธาตุคลอรีน จะได้ตะกอนสีขาวของ AgCl ซึ่งละลายได้ดีในสารละลายแอมโมเนีย (NH_4OH) ดังสมการ

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \underset{\text{ตะกอนขาว}}{AgCl}$$

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{สารละลาย}}{Ag(NH_3)_2^+} + Cl^-$$

ถ้าสารอินทรีย์มีธาตุโบรมีน จะได้ตะกอนสีเหลืองอ่อนของ AgBr ซึ่งละลายได้ยากใน NH_4OH ส่วนสารอินทรีย์ที่มีธาตุไอโอดีน จะได้ตะกอนสีเหลืองแก่ของ AgI ซึ่งไม่ละลายใน NH_4OH

12.4.3.1.1 วิธีทดลอง

นำ stock solution มา 2 มล. ทำให้เป็นกรดด้วยกรดไนตริกเจือจาง แล้วเติม

สารละลาย $AgNO_3$ ลงไป 4-5 หยด เขย่า ถ้ามีตะกอนเกิดขึ้นแสดงว่ามีเฮโลเจน สังเกตสีของตะกอน ทิ้งให้ตะกอนนอนก้น แล้วรินเอาสารละลายใสทิ้ง เติม NH_4OH ลงไปในตะกอน สังเกตการละลายของตะกอนและบันทึกผล

ถ้าการทดสอบนี้ให้ผลไม่ชัดเจน ควรทำการทดสอบตามหัวข้อที่ 12.4.3.2 อีกครั้ง

12.4.3.2 ถ้ามีธาตุเฮโลเจนมากกว่าหนึ่งชนิด

12.4.3.2.1 วิธีทดลอง การตรวจหา Br^- และ I^-

นำ stock solution มา 2 มล. ทำให้เป็นกรดอ่อน ๆ ด้วยกรดซัลฟุริกเจือจาง ทิ้งไว้ให้เย็น เติม CCl_4 ลงไป 1-2 มล. แล้วหยดน้ำคลอรีนลงไป 1-2 หยด เขย่าแรง ๆ ตั้งทิ้งไว้ ถ้าในชั้นของ CCl_4 มีสีม่วง แสดงว่า สารอินทรีย์นั้นมีธาตุไอโอดีน

$$2I^- + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- + I_2$$

ทำให้เกิดสีม่วง
ในชั้นของ CCl_4

เติมน้ำคลอรีนต่อไปทีละหยดพร้อมเขย่าจนสีม่วงในชั้นของ CCl_4 หมดไป เพราะน้ำคลอรีนจะออกซิไดส์ I_2 ที่เกิดขึ้นให้กลายเป็น IO_3^- ซึ่งไม่มีสี ดังนี้

$$Cl_2 + I_2 \xrightarrow{O_2} IO_3^-$$

ถ้ามีธาตุโบรมีนอยู่ในชั้นของ CCl_4 เมื่อเติมน้ำคลอรีนจนสีม่วงหมดไปแล้ว จะมีสีน้ำตาลหรือสีแดงปรากฏให้เห็น ซึ่งเป็นผลที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาต่อไปนี้

$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

ทำให้เกิดสีน้ำตาล
หรือสีแดงในชั้นของ CCl_4

แต่ถ้าในชั้นของ CCl_4 ไม่มีสีแดง แสดงว่าไม่มีโบรมีน

ถ้าในการตรวจหาเฮโลเจนครั้งแรก พบว่ามีเฮโลเจน แต่เมื่อทำการตรวจหาเฮโลเจนตามหัวข้อที่ 12.4.3.2.1 ผลปรากฏว่าไม่พบทั้งไอโอดีนและโบรมีน (คือชั้นของ CCl_4 ไม่มีสีม่วงและสีแดงเกิดขึ้น) แสดงว่าเฮโลเจนนั้นเป็นคลอรีน

12.4.3.2.2 วิธีทดลอง การตรวจหา Cl^- เมื่อมี Br^- หรือ I^- อยู่

นำ stock solution มาทำให้เป็นกรดอ่อน ๆ ด้วยกรดแอซีติกเจือจาง เติมผง lead dioxide (PbO_2) ลงไปให้มากเกินพอเล็กน้อย (ประมาณ 0.5 กรัม) ต้มให้เดือดเบา ๆ I^- และ Br^- ในสารละลายจะถูกออกซิไดส์ไปเป็น I_2 และ Br_2 ตามลำดับ ปฏิกิริยาที่เกิดมีดังนี้

$$2Br^- + PbO_2 + 4CH_3COOH \longrightarrow Br_2 + 4CH_3COO^- + Pb^{2+} + 2H_2O$$

$$2I^- + PbO_2 + 4CH_3COOH \longrightarrow I_2 + 4CH_3COO^- + Pb^{2} + 2H_2O$$

เติมน้ำลงไปเล็กน้อย กรอง PbO_2 ที่เหลืออยู่ออก ทำสารละลายที่ได้ให้เป็นกรดด้วยกรดไนตริกเจือจาง แล้วเติมสารละลาย $AgNO_3$ ลงไป 4-5 หยด ถ้ามี Cl^- จะได้ตะกอนขาวของ AgCl ซึ่งละลายใน NH_4OH

12.4.4 การตรวจหาธาตุเฮโลเจนเมื่อมีธาตุไนโตรเจนและธาตุกำมะถันปนอยู่

12.4.4.1 วิธีทดลอง

ในการทดสอบธาตุเฮโลเจน ถ้า stock solution มี CN^- และ S^{2-} ปะปนอยู่กับ X^- เมื่อเติมสารละลาย $AgNO_3$ ลงไป จะได้ตะกอนขาวของ AgCN และตะกอนสีดำของ Ag_2S ปนติดมากับตะกอนของ AgX ทำให้ตรวจหาเฮโลเจนไม่ได้ ดังนั้นจึงต้องขจัด CN^- และ S^{2-} ออกเสียก่อน โดยนำ stock solution มา 2 มล. ทำให้เป็นกรดด้วยกรดไนตริกเจือจาง แล้วระเหยสารละลายที่ได้ในบีคเกอร์ขนาด 50 มล. จนปริมาตรของสารละลายลดลงไปครึ่งหนึ่ง CN^- และ S^{2-} จะถูกขจัดออกในรูปของ HCN และ H_2S ซึ่งจะถูกระเหยไล่ออกไปจนหมด

เติมน้ำลงในสารละลายที่เหลือจนมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของสารละลายก่อนระเหย นำสารละลายที่ได้มาตรวจหาเฮโลเจนตามวิธีในหัวข้อที่ 12.4.3 ต่อไป

ข้อควรระวัง

1.ควรใส่แว่นนิรภัยเมื่อทำการหลอมสารอินทรีย์กับโลหะโซเดียม

2. ขณะเผาหลอด sodium fusion ควรหันปากหลอดไปในทิศทางที่ปลอดคน

3. อย่าใช้มือจับชิ้นโซเดียม

4. เนื่องจากโซเดียมสามารถทำปฏิกิริยาอย่างรุนแรงกับน้ำ อาจทำให้ลุกเป็นไฟขึ้นได้ จึงควรระวังอย่าให้โซเดียมถูกน้ำ

5. ทำลายเศษโซเดียมที่เหลือโดยใช้เอทานอล

12.5 คำถามท้ายบท

1. จงบอกวิธีที่ใช้ตรวจหาธาตุไนโตรเจน กำมะถัน และเฮโลเจนในสารประกอบต่อไปนี้เพียงสั้น พร้อมเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องทั้งหมด

ก. 4-amino-3-bromotoluene

ข. o-amino-N-methylaniline

ค. 1,2-benzenedisulfonamide

ง. p-bromobenzyl chloride

จ. o-bromoiodobenzene

ฉ. 6-chloro-2,4-dibromoaniline

ช. 2,4-diiodoaniline

ญ. trichloroacetanilide

รายงานการทดลองบทที่ 12

การวิเคราะห์หาธาตุในสารประกอบอินทรีย์

ผู้เรียนรายงาน.....รหัส.....

ผู้ร่วมงาน.....รหัส.....

ผู้ร่วมงาน.....รหัส.....

วันที่ทำการทดลอง.....กลุ่มที่.....

---

1. สมบัติทางกายภาพ

สมบัติทางกายภาพ	bromo-benzene	chloro-benzene	iodoform	thiourea	urea	unknown
สถานะ สี กลิ่น						

2. การวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบ

สารประกอบที่ใช้	ไนโตรเจน	ซัลเฟอร์	คลอรีน	โบรมีน	ไอโอดีน
bromobenzene chlorobenzene iodoform thiourea urea unknown					

สรุปผลการทดลอง.....

.....

.....

.....

สมการของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมด.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....