

## บทที่ 12 การวิเคราะห์ธาตุในสารประกอบอินทรีย์

### 12.1 บทนำ

การวิเคราะห์สารโดยทั่ว ๆ ไปมีจุดประสงค์สำคัญเพื่อหาสูตรโครงสร้างของสารนั้น แม้ว่าการหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ในปัจจุบันจะทำได้สะดวกและรวดเร็วมาก โดยอาศัยเครื่องมือทันสมัยต่าง ๆ เช่น เครื่อง X-ray diffraction อินฟราเรด (IR) อัลตราไวโอเลต-วิชิเบิล (UV) นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) และแมสสเปกโตรมิเตอร์ 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 เพราะสารประกอบอินทรีย์นอกจากประกอบด้วยธาตุ C, H แล้วยังมีธาตุอื่น ๆ อีก ธาตุที่พบบ่อยคือ P, N, O, S, F, Cl, Br และ I สำหรับสารอินทรีย์ที่เป็นเกลือจะมีโลหะบางชนิดประกอบไปด้วย เช่น Na, K และ Ca

4. การทดสอบความสามารถในการละลายของสารในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ เช่น น้ำ อีเทอร์ สารละลาย 5% NaOH สารละลาย 5% NaHCO<sub>3</sub> สารละลาย 5% HCl และกรดซัลฟูริก เข้มข้นที่ยื่น จากการทดสอบนี้ทำให้สามารถแยกชนิดของสารได้อย่างคร่าว ๆ ว่าเป็นสารประเภทใด ซึ่งจะทำให้การทดสอบในขั้นต่อไปกระทำได้ง่ายขึ้น

5. การตรวจหาหมู่ฟังก์ชันัลโดยใช้รีเอเจนต์ชนิดต่าง ๆ เพื่อให้ทราบว่าสารประกอบมีหมู่ฟังก์ชันัลชนิดใดประกอบอยู่

6. การเตรียมสารอนุพันธ์ (derivative) เป็นการเปลี่ยนสารที่นำมาวิเคราะห์ไปเป็นสารใหม่ โดยการทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ที่เหมาะสม โดยปกตินิยมเตรียมสารอนุพันธ์ที่เป็นของแข็ง เพราะจุดหลอมเหลวของสารอนุพันธ์จะเป็นเครื่องตัดสินว่าสารที่สงสัยคือสารตัวใดในกรณีที่มีสารหลายตัวที่มีจุดหลอมเหลวหรือจุดเดือดเหมือนกันหรือใกล้เคียงกันมาก ๆ

จะเห็นได้ว่านักศึกษาได้เคยผ่านการวิเคราะห์สารในขั้นตอนที่ 1, 2, 4 และ 5 มาแล้วใน วิชาปฏิบัติการ 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 เพื่อเปลี่ยนสารอินทรีย์ไปเป็นเกลืออนินทรีย์ที่แตกตัวได้เสียก่อน แล้วจึงทำการทดสอบหาธาตุต่าง ๆ ในสภาพที่เป็นไอออน

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



เมื่อ X = Cl, Br, I

จะเห็นได้ว่าการหลอมสารอินทรีย์เข้ากับโลหะไซเดียม จะได้เกลือไซเดียมที่ละลายน้ำ จากนั้นจึงทำการตรวจหาธาตุ N, S และ X ในสภาพที่เป็นไอออน  $CN^-$ ,  $S^{2-}$  และ  $X^-$  ตามลำดับ

### 12.3 การหลอมสารอินทรีย์กับโลหะไซเดียม

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

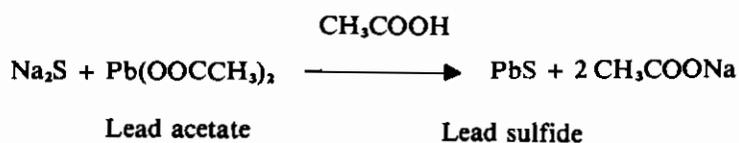
ใช้คีมคีบชิ้นไซเดียมขนาดเม็ดถั่วเขียว (หนักประมาณ 0.05 กรัม) ที่เก็บอยู่ในน้ำมันพาราฟิน ออกมา 1 ชิ้น ชุบน้ำมันที่ติดอยู่ด้วยกระดาษกรองจนแห้ง แล้วใส่ลงในหลอด sodium fusion ถ้าสารที่จะวิเคราะห์เป็นของแข็งให้ใส่สารลงในหลอดประมาณ 0.1 กรัม แล้วนำหลอดไปเผาจนร้อนแดงด้วยตะเกียงเบนเสน ถ้าสารที่จะวิเคราะห์เป็นของเหลว ให้เผาหลอดบรรจุไซเดียมจนไซเดียมหลอมและไอของไซเดียมลอยขึ้นมาในหลอด หยุดเผาแล้วจึงหยดสารที่ต้องการวิเคราะห์ลงไป 2-3 หยด ระวังอย่าให้สารติดข้างหลอด เผาต่อไปจนหลอดร้อนแดง ในกรณีที่หลอมโลหะไซเดียมกับสารที่ระเหยง่ายอาจจำเป็นต้องหยดสารลงในหลอดซ้ำอีกครั้งหลังจากการเผาหลอดที่มีสารอยู่ได้ครู่หนึ่ง แล้วจึงเผาหลอดให้ร้อนแดง เพื่อให้สารและไซเดียมเผาไหม้จนหมด

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

### 12.4 การตรวจหาธาตุกำมะถัน ในโครเจน และเฮโลเจน

#### 12.4.1 การตรวจหาธาตุกำมะถัน

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



#### 12.4.1.1 วิธีทดสอบ

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

#### 12.4.2 การตรวจหาธาตุไนโตรเจน

ธาตุไนโตรเจนในสารอินทรีย์จะกลายสภาพมาอยู่ในรูปไซยาไนด์ไอออน (CN<sup>-</sup>) ซึ่งเมื่อนำมาทดสอบกับสารละลายเฟอร์รัสซัลเฟต (FeSO<sub>4</sub>) ในภาวะที่เป็นกรด จะได้สารละลายหรือตะกอนสีน้ำเงินเข้ม (ที่เรียกกันว่าสี Prussian blue) ของ Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้

ก. Fe<sup>2+</sup> จาก FeSO<sub>4</sub> จะทำปฏิกิริยากับ CN<sup>-</sup> เกิดเป็น ferrocyanide



ข. Fe<sup>2+</sup> บางส่วนจะถูกออกซิไดส์ในอากาศเป็น Fe<sup>3+</sup> ขณะต้มสารละลาย



ค. Fe<sup>3+</sup> ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับ ferrocyanide ได้สารละลายหรือตะกอนสีน้ำเงินเข้มของ Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>



ตะกอนสี Prussian blue

#### 12.4.2.1 วิธีทดลอง

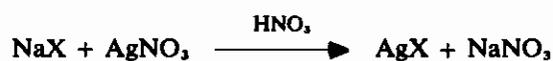
ใส่ผง FeSO<sub>4</sub> ประมาณ 0.1 - 0.2 กรัม (หรือจะใช้สารละลายอิ่มตัวของ ferrous ammonium sulfate 4 หยดแทนก็ได้) ลงในหลอดทดลอง เติม stock solution 2 มล. ลงไป ต้มให้เดือดเบา ๆ แล้วหยดกรดซัลฟูริกเจือจางลงไปทีละหยดจนตะกอนของเหล็กไฮดรอกไซด์ละลายหมด

ถ้าสารอินทรีย์มีธาตุไนโตรเจน จะได้สารละลายหรือตะกอนสีน้ำเงินเข้ม ถ้ามีธาตุไนโตรเจนอยู่น้อย ในสารอินทรีย์บางที่อาจมองเห็นตะกอนได้ยาก ให้กรองสารละลายที่ได้ จะเห็นจุดสีของ Prussian blue ติดบนกระดาษกรอง ส่วนสารอินทรีย์ที่ไม่มีธาตุไนโตรเจน สารละลายที่ได้ตอนสุดท้าย ควรมีสีเหลือง ซึ่งเป็นสีเกลือของเหล็ก

### 12.4.3 การตรวจหาธาตุเฮไลเจน เมื่อไม่มีธาตุไนโตรเจน และธาตุกำมะถันปนอยู่

#### 12.4.3.1 ถ้ามีธาตุเฮไลเจนเพียงชนิดเดียว

การหลอมสารอินทรีย์ที่มีธาตุเฮไลเจนประกอบอยู่กับโลหะโซเดียม จะทำให้ธาตุเฮไลเจนในสารอินทรีย์เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของเกลือโซเดียม (NaX) การทดสอบเฮไลด์ไอออนของ NaX ด้วยสารละลายเงินไนเตรท (AgNO<sub>3</sub>) ในภาวะที่เป็นกรด จะได้ตะกอนของเงินเฮไลด์ (AgX) ดังนี้



ถ้าสารอินทรีย์มีธาตุคลอรีน จะได้ตะกอนสีขาวของ AgCl ซึ่งละลายได้ดีในสารละลายแอมโมเนีย (NH<sub>4</sub>OH) ดังสมการ



ตะกอนขาว



สารละลาย

ถ้าสารอินทรีย์มีธาตุโบรมีน จะได้ตะกอนสีเหลืองอ่อนของ AgBr ซึ่งละลายได้ยากใน NH<sub>4</sub>OH ส่วนสารอินทรีย์ที่มีธาตุไอโอดีน จะได้ตะกอนสีเหลืองแก่ของ AgI ซึ่งไม่ละลายใน NH<sub>4</sub>OH

#### 12.4.3.1.1 วิธีทดลอง

นำ stock solution มา 2 มล. ทำให้เป็นกรดด้วยกรดไนตริกเจือจาง แล้วเติม

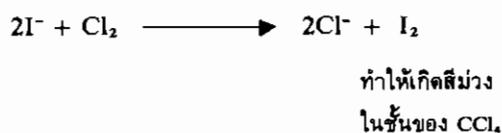
สารละลาย  $\text{AgNO}_3$  ลงไป 4-5 หยด เขย่า ถ้ามีตะกอนเกิดขึ้นแสดงว่ามีเฮไลเจน สังเกตสีของตะกอน  
ทิ้งให้ตะกอนนอนกัน แล้วรินเอาสารละลายสีทิ้ง เติม  $\text{NH}_4\text{OH}$  ลงไปในตะกอน สังเกตการละลาย  
ของตะกอนและบันทึกผล

ถ้าการทดสอบนี้ให้ผลไม่ชัดเจน ควรทำการทดสอบตามหัวข้อที่ 12.4.3.2  
อีกครั้ง

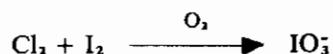
### 12.4.3.2 ถ้ามีธาตุเฮไลเจนมากกว่าหนึ่งชนิด

#### 12.4.3.2.1 วิธีทดลอง การตรวจหา $\text{Br}^-$ และ $\text{I}^-$

นำ stock solution มา 2 มล. ทำให้เป็นกรดอ่อน ๆ ด้วยกรดซัลฟูริกเจือจาง  
ทิ้งไว้ให้เย็น เติม  $\text{CCl}_4$  ลงไป 1-2 มล. แล้วหยดน้ำคลอรีนลงไป 1-2 หยด เขย่าแรง ๆ ตั้งทิ้งไว้  
ถ้าในชั้นของ  $\text{CCl}_4$  มีสีม่วง แสดงว่า สารอินทรีย์นั้นมีธาตุไอโอดีน



เติมน้ำคลอรีนต่อไปที่ละหยดพร้อมเขย่าจนสีม่วงในชั้นของ  $\text{CCl}_4$  หดไป เพราะ  
น้ำคลอรีนจะออกซิไดส์  $\text{I}_2$  ที่เกิดขึ้นให้กลายเป็น  $\text{IO}_3^-$  ซึ่งไม่มีสี ดังนี้



ถ้ามีธาตุโบรมีนอยู่ในชั้นของ  $\text{CCl}_4$  เมื่อเติมน้ำคลอรีนจนสีม่วงหดไปแล้ว  
จะมีสีน้ำตาลหรือสีแดงปรากฏให้เห็น ซึ่งเป็นผลที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาต่อไปนี้

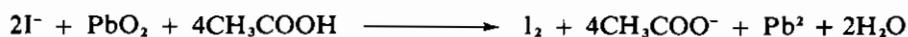
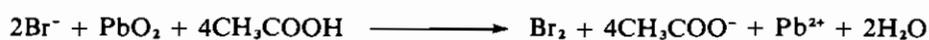


แต่ถ้าในชั้นของ  $\text{CCl}_4$  ไม่มีสีแดง แสดงว่าไม่มีโบรมีน

ถ้าในการตรวจหาเฮไลเจนครั้งแรก พบว่ามีเฮไลเจน แต่เมื่อทำการตรวจหาเฮไลเจนตามหัวข้อที่ 12.4.3.2.1 ผลปรากฏว่าไม่พบทั้งไอโอดีนและโบรมีน (คือชั้นของ  $\text{CCl}_4$  ไม่มีสีม่วงและสีแดงเกิดขึ้น) แสดงว่าเฮไลเจนนั้นเป็นคลอรีน

12.4.3.2.2 วิธีทดสอบ การตรวจหา  $\text{Cl}^-$  เมื่อมี  $\text{Br}^-$  หรือ  $\text{I}^-$  อยู่

นำ stock solution มาทำให้เป็นกรดอ่อน ๆ ด้วยกรดแอสติกเจือจาง เติมผง lead dioxide ( $\text{PbO}_2$ ) ลงไปให้มากเกินพอเล็กน้อย (ประมาณ 0.5 กรัม) ต้มให้เดือดเบา ๆ  $\text{I}^-$  และ  $\text{Br}^-$  ในสารละลายจะถูกออกซิไดส์ไปเป็น  $\text{I}_2$  และ  $\text{Br}_2$  ตามลำดับ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



เติมน้ำลงไปเล็กน้อย กรอง  $\text{PbO}_2$  ที่เหลืออยู่ออก ทำสารละลายที่ได้ให้เป็นกรดด้วยกรดไนตริกเจือจาง แล้วเติมสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  ลงไป 4-5 หยด ถ้ามี  $\text{Cl}^-$  จะได้ตะกอนขาวของ  $\text{AgCl}$  ซึ่งละลายใน  $\text{NH}_4\text{OH}$

#### 12.4.4 การตรวจหาธาตุเฮไลเจนเมื่อมีธาตุไนโตรเจนและธาตุกำมะถันปนอยู่

##### 12.4.4.1 วิธีทดสอบ

ในการทดสอบธาตุเฮไลเจน ถ้า stock solution มี  $\text{CN}^-$  และ  $\text{S}^{2-}$  ปะปนอยู่กับ  $\text{X}^-$  เมื่อเติมสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  ลงไป จะได้ตะกอนขาวของ  $\text{AgCN}$  และตะกอนสีดำของ  $\text{Ag}_2\text{S}$  ปนติดมากับตะกอนของ  $\text{AgX}$  ทำให้ตรวจหาเฮไลเจนไม่ได้ ดังนั้นจึงต้องขจัด  $\text{CN}^-$  และ  $\text{S}^{2-}$  ออกเสียก่อน โดยนำ stock solution มา 2 มล. ทำให้เป็นกรดด้วยกรดไนตริกเจือจาง แล้วระเหยสารละลายที่ได้ในบีกเกอร์ขนาด 50 มล. จนปริมาตรของสารละลายลดลงไปครึ่งหนึ่ง  $\text{CN}^-$  และ  $\text{S}^{2-}$  จะถูกขจัดออกในรูปของ  $\text{HCN}$  และ  $\text{H}_2\text{S}$  ซึ่งจะถูกระเหยไล่ออกไปจนหมด

เติมน้ำลงในสารละลายที่เหลือจนมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของสารละลายก่อนระเหย นำสารละลายที่ได้มาตรวจหาเฮไลเจนตามวิธีในหัวข้อที่ 12.4.3 ต่อไป

### ข้อควรระวัง

1. ควรใส่แว่นนิรภัยเมื่อทำการหลอมสารอินทรีย์กับโลหะโซเดียม
2. ขณะเผาหลอม sodium fusion ควรหันปากหลอดไปในทิศทางที่ปลอดภัย
3. อย่าใช้มือจับชิ้นโซเดียม
4. เนื่องจากโซเดียมสามารถทำปฏิกิริยาอย่างรุนแรงกับน้ำ อาจทำให้ลุกเป็นไฟขึ้นได้ จึงควรระวังอย่าให้โซเดียมถูกน้ำ
5. ทำลายเศษโซเดียมที่เหลือโดยใช้เอทานอล

### 12.5 คำถามท้ายบท

1. จงบอกวิธีที่ใช้ตรวจหาธาตุไนโตรเจน กำมะถัน และเฮโลเจนในสารประกอบต่อไปนี้ เพียงสั้น พร้อมเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องทั้งหมด
  - ก. 4-amino-3-bromotoluene
  - ข. o-amino-N-methylaniline
  - ค. 1,2-benzenedisulfonamide
  - ง. p-bromobenzyl chloride
  - จ. o-bromiodobenzene
  - 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.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....